(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 683 005**

(51) Int. CI.:

C07F 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2011 PCT/CN2011/001518**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13033864**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2011 E 11871967 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2753627**

(54) Título: **Catalizadores**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2018

(73) Titular/es:

CATEXEL TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
5th Floor, 6 St. Andrew Street
London EC4A 3AE, GB

(72) Inventor/es:

KEMP, RICHARD WILLIAM;
HAGE, RONALD;
ZHAO, WEI;
ZHANG, JIANRONG;
JIANG, YONG y
XIE, HONG

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Catalizadores

Campo

La invención se refiere a la síntesis de catalizadores secos que contienen iones de manganeso y a catalizadores secos que contienen iones de manganeso adecuados para su uso en blanqueamiento y otros métodos oxidativos. Estos se pueden preparar, por ejemplo, usando métodos de secado por pulverización o liofilización. Antes del secado, los catalizadores se pueden sintetizar en soluciones acuosas o no acuosas.

Antecedentes

Wieghardt *et al.*, en J. Am. Chem. Soc., 110, 7398 (1988) describen la síntesis de $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (Me_3-TACN = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) en forma de materiales sólidos por precipitación de los compuestos que contienen el gran contraión no coordinante PF_6. $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ se prepara por reacción de un complejo de Me_3-TACN manganeso (III) con puente de bis-carboxilato en una mezcla de etanol/agua y aire (dioxígeno).

Wieghardt *et al.*, en J. Am. Chem. Soc, 120, 13104 (1998) describen la síntesis de $[Mn^{IV}Mn^{III}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](ClO_4)_2$ y $[Mn^{IV}Mn^{III}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](BPh_4)_2$ (Me_4-DTNE = 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano y BPh_4 es borato de tetrafenilo) en forma de materiales sólidos por precipitación de los compuestos que contienen grandes contraiones no coordinantes. $[Mn^{IV}Mn^{III}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](ClO_4)_2$ se prepara por reacción de acetato de Mn(III) en metanol y permitiendo una oxidación aérea lenta para formar el complejo.

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

El documento de Patente WO 96/06154 describe la síntesis de $[Mn^{IV}Mn^{III}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](PF_6)_2$ por reacción de tetrahidrato de acetato de Mn(II) en etanol/agua en presencia de KPF_6, después de lo cual se añade peróxido de hidrógeno/NaOH y posteriormente se neutraliza usando ácido acético.

El documento de Patente WO 2006/125517 desvela la preparación en medios acuosos y el uso de complejos de manganeso con Me_3-TACN y Me_4-DTNE en forma de sales altamente solubles en agua en blanqueamiento. Los complejos se prepararon *in situ* y no se aislaron en forma de materiales sólidos.

El documento de Patente US 5.274.147, de Unilever, desvela la formación de complejos de manganeso con puente de tri-*m*-oxo que contienen Me_3-TACN soportados por tratamiento de complejos con puente de bis-carboxilato dinucleares en soluciones acuosas de etanol, para producir complejos de sal de PF_6 o perclorato.

El documento de Patente US 5.153.161, de Unilever, desvela la formación de complejos de manganeso con puente de tri-*m*-oxo en forma de sales de PF_6 que contienen Me_3-TACN obtenidos por tratamiento de soluciones acuosas de ligando con sales de manganeso y peróxido de hidrógeno.

El documento de Patente US 5.256.779, de Unilever, desvela la formación de complejos de manganeso con puente de tri-*m*-oxo que contienen Me_3-TACN obtenidos por tratamiento de soluciones acuosas de ligando con sales de manganeso y peróxido de hidrógeno.

El documento de Patente WO 2011/03266, de Clariant, describe la síntesis de complejos dinucleares de manganeso y hierro que contienen Me_3-TACN o Me_4-DTNE en forma de sales de PF_6, perclorato o borato de tetrafenilo mediante el uso solo de agua en los procesos sintéticos.

Los documentos de Patente WO 2011/066934 y WO2011/066935, ambos de Clariant, describen la síntesis de complejos dinucleares de manganeso que contienen Me_3-TACN o Me_4-DTNE en forma de sales de tosilato, para producir complejos sólidos no higroscópicos.

Los complejos que contienen iones de manganeso, por lo general complejos dinucleares que contienen iones de manganeso, que comprenden iones de Mn^{III} y/o Mn^{IV} y ligandos basados en triazaciclononano (por ejemplo, Me_3-TACN), se forman por lo general permitiendo que las sales de manganeso (a menudo sales de Mn^{II}) reaccionen con el ligando basado en triazaciclononano en disolventes acuosos en condiciones inertes (por ejemplo, atmósfera de nitrógeno o argón), después de lo cual se añade habitualmente peróxido de hidrógeno para formar especies de Mn^{III} y/o Mn^{IV} de alta valencia catalíticamente activas.

El aislamiento de las sales de los complejos de manganeso que comprenden, por ejemplo, ligandos Me_3-TACN o Me_4-DTNE, y que son muy poco solubles en agua, tales como las sales de PF_6, ClO_4, borato de tetrafenilo y tosilato, a partir de una solución acuosa es sencilla, como se muestra en la técnica anterior. Sin embargo, el aislamiento de

las sales de complejos que comprenden iones no coordinantes que hacen los complejos altamente solubles en agua, por ejemplo cloruro, acetato, benzoato, sulfato o nitrato, es problemático: es difícil la retirada del agua sin causar la descomposición de los complejos cuando se lleva a cabo a presión reducida o a altas temperaturas.

Sumario

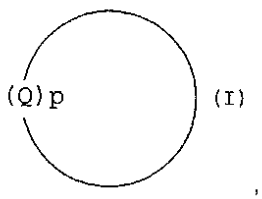
Los presentes inventores han descubierto que, llevando a cabo la complejación (en la que las sales de manganeso (a menudo en forma de sales de Mn^{II}) reaccionan con el ligando o ligandos en un disolvente) en disolventes no acuosos o básicamente no acuosos, mediante lo cual se abordan las desventajas que se han mencionado anteriormente asociadas a la complejación en soluciones acuosas, la evaporación del disolvente se puede conseguir en condiciones razonablemente suaves. De este modo, se puede evitar la descomposición indeseable de los complejos resultantes. Sin embargo, el uso de tales disolventes limita el alcance de los procedimientos de complejación y los sistemas de disolventes para estos. Además, la seguridad y las preocupaciones medioambientales se refieren a que no siempre es deseable el uso de disolventes volátiles, dado que estos contribuyen a la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que, cuando se usan métodos de secado por pulverización o liofilización para obtener sales sólidas de complejos de manganeso, las sales de catalizador de manganeso resultantes muestran un alto grado de estabilidad de almacenamiento. En otras palabras, los presentes inventores han descubierto que estos métodos de secado no conducen a una descomposición excesiva de los complejos de manganeso. Este descubrimiento es particularmente útil (aunque no se limita a) la síntesis de complejos de sales de metales de transición que contienen iones de manganeso altamente solubles en agua, tales como los que se describen en el documento de Patente WO 2006/125517 A1. Además, este descubrimiento también es ventajoso en mezclas acuosas secadas por pulverización de catalizadores que no se hayan preparado por complejación en disolventes básicamente no acuosos, debido a que las mezclas acuosas secadas por pulverización puedan ser preferentes por motivos de preocupaciones de seguridad.

Además, los presentes inventores han descubierto que, cuando los catalizadores sólidos de manganeso contienen cantidades significativas de agua, inesperadamente, sus estabilidades de almacenamiento fueron peores que las de los materiales secados cuidadosamente. En particular, las sales de catalizador de metal de transición preformadas tales como las que se describen en el presente documento, en las que la sal de catalizador de metal de transición se ha secado por pulverización y/o congelación, son adecuadas para almacenamiento, y de ese modo se pueden almacenar, por ejemplo en un recipiente cerrado, preferentemente sellado, por lo general en atmósfera de un gas inerte tal como argón o nitrógeno. Los presentes inventores han descubierto que las composiciones secadas por pulverización y/o congelación de catalizadores de manganeso por lo general son estables a 30 ºC durante al menos 4 semanas. Esto es sorprendente dado que se conoce que los mismos catalizadores son funcionales como catalizadores de blanqueamiento en medios acuosos y es contradictorio que aumente la estabilidad en presencia de cantidades disminuidas de agua en muestras secas.

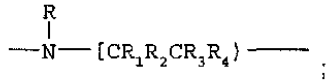
Los descubrimientos de los presentes inventores muestran que los materiales secados por pulverización y/o congelación evitan la descomposición excesiva y de ese modo son de beneficio con el fin de obtener muestras con grados deseables de pureza, y que son estables en el almacenamiento. En particular, los presentes inventores han descubierto que mediante el uso del secado por pulverización o congelación para obtener sales sólidas que contienen una concentración de agua de menos de un 14 % en peso, las sales de catalizador de manganeso muestran una buena estabilidad de almacenamiento.

Por lo tanto, visto desde un primer aspecto, la invención proporciona un método de preparación de un polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso de un ligando de fórmula (I):



,

(en la que:

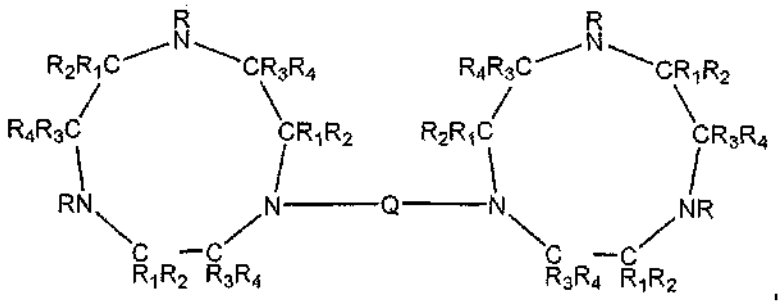
Q = 

;

p es 3;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C_1-C_6, CH_2CH_2OH, CH_2COOH, y piridin-2-ilmetilo o

uno de R está unido al N de otro Q de otro anillo a través de un puente de etileno o propileno mediante lo cual proporcionan un ligando de la siguiente estructura:



en la que Q es el puente de etileno o propileno; y
R1, R2, R3, y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C_1-C_4, y alquil C_1-C_4hidroxi) y que tiene un contraión no coordinante seleccionado entre cloruro, bromuro, sulfato, nitrato, acetato, y benzoato; y menos de un 14 % en peso de agua, comprendiendo el método secar por pulverización o liofilizar una mezcla que comprende el catalizador y más de un 20 % en peso de agua.

Vista desde un segundo aspecto, la invención proporciona un polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso como se ha definido de acuerdo con el primer aspecto de la invención, entre un 5 y un 95 % en peso de una sal inerte y menos de un 14 % en peso de agua, por ejemplo menos de un 12 % en peso de agua.

Los aspectos y realizaciones adicionales de la presente invención serán evidentes a partir de la discusión que sigue a continuación.

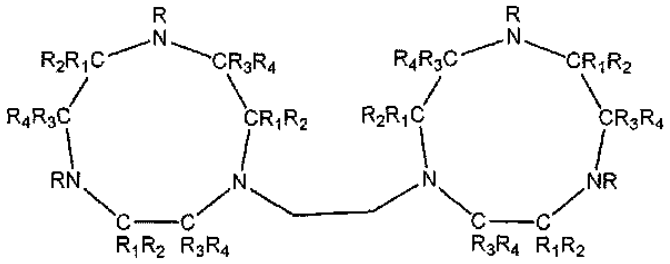
Descripción detallada

La presente invención se basa en parte en el descubrimiento de que se puede usar secado por pulverización y/o congelación para proporcionar formas sólidas de sales de complejos de manganeso, que muestran un alto grado de estabilidad de almacenamiento.

De acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención, cada R en los ligandos de fórmula (I) se selecciona independientemente entre: CH_3, C_2H_5, CH_2CH_2OH y CH_2COOH. De acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención, cada una de estas y de las demás posibilidades de R es igual. De acuerdo con realizaciones particulares, cada R es CH_3.

De acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención, R1, R2, R3, y R4 en los ligandos de fórmula (I) se seleccionan independientemente entre: H y Me.

Cuando un catalizador de un ligando de fórmula (I) comprende un grupo R unido al nitrógeno de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno, se ha de entender que tales ligandos de fórmula (I) se pueden representar alternativamente mediante la siguiente estructura:



y una estructura homóloga que tiene un puente de propileno entre los dos anillos, en la que R, R1, R2, R3, y R4 son como se definen en el presente documento. Cuando un catalizador de un ligando de fórmula (I) comprende un grupo R unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno, este es por lo general un puente de etileno.

Los ligandos preferentes del catalizador de metal de transición son 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me_3-TACN)

y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me_4-DTNE).

Los complejos de manganeso a los que se hace referencia en el presente documento son por lo general complejos de uno o más ligandos de fórmula (I) que comprenden uno o dos iones de manganeso, por lo general dos iones de manganeso. Preferentemente, el complejo de manganeso es dinuclear y es de los estados de oxidación seleccionados entre II-II, II-III, III-III, III-IV, y IV-IV. Los iones de manganeso son generalmente Mn(III) y/o Mn(IV). Por ejemplo, en los complejos que comprenden dos iones de manganeso, estos comprenden por lo general dos iones Mn(III), dos iones Mn(IV) o un ion Mn(III) y un ion Mn(IV). Los complejos habituales comprenden dos iones Mn(IV) o un ion Mn(III) y un ion Mn(IV).

Los complejos comprenden contraiones coordinantes y no coordinantes.

Los contraiones coordinantes para los complejos de metal de transición son generalmente puentes de O^{2-} y/o carboxilato (por ejemplo, acetato). Por lo general, los complejos de metal transición comprenden uno o más puentes de O^{2-} o carboxilato (por ejemplo, acetato) incluyendo al menos un puente coordinante de O^{2-}. En particular, cuando el ligando de fórmula (I) es Me_3-TACN (u otro ligando de fórmula (I) en el que ningún grupo R está unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno) son habituales (i) tres contraiones coordinantes O^{2-} o (ii) un contraión coordinante O^{2-} y dos contraiones coordinantes carboxilato, siendo por lo general restos acetato los contraiones coordinantes carboxilato cuando estos están presentes. Cuando el ligando de fórmula (I) es Me_4-DTNE (u otro ligando de fórmula (I) que comprende un grupo R unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno) los contraiones coordinantes son por lo general dos iones O^{2-} y un ion carboxilato, siendo un resto acetato el contraión coordinante carboxilato habitual.

Por lo general, pero no necesariamente, el ligando de fórmula (I) es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me_3-TACN) o 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me_4-DTNE). Por lo general, cuando un complejo comprende Me_3-TACN (u otro ligando de fórmula (I) en el que ningún grupo R está unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno), este comprende dos ligandos Me_3-TACN y dos iones de manganeso, generalmente iones Mn(III) y/o Mn(IV).

Con Me_3-TACN (u otros ligandos de fórmula (I) en los que ningún grupo R está unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno), son preferentes los complejos dinucleares de Mn(IV)Mn(IV). Con Me_4-DTNE (u otros ligandos de fórmula (I) que comprenden un grupo R unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno), son preferentes los complejos dinucleares de Mn(III)Mn(IV). Por ejemplo, el catalizador de metal de transición de acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención puede ser una sal de los complejos metálicos $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]^{2+}$, $[(Mn^{III})_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_2(Me_3\text{-}TACN)_2]^{2+}$ o $[(Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]^{2+}$.

El anión no coordinante de la sal de catalizador de metal de transición se puede seleccionar entre el grupo que consiste en cloruro, acetato, benzoato, sulfato y nitrato.

Sin embargo, la invención es particularmente ventajosa con respecto a la provisión de sales de complejos de cloruro, bromuro, sulfato, acetato, benzoato o nitrato altamente solubles en agua, y estas tienen una solubilidad (en agua a 20 ºC) de al menos 30 g/l. Lo más preferentemente, son los complejos de manganeso que tienen aniones no coordinantes seleccionados entre cloruro y sulfato.

La invención es particularmente útil con respecto a la provisión de las siguientes sales de catalizador que contienen iones de manganeso: $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2)(CH_3COO)_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](NO_3)_2$ y $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)](NO_3)_2$. De acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención la sal de catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$. De acuerdo con otras realizaciones de ambos aspectos de la invención, la sal de catalizador es $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$.

Antes del secado, se puede efectuar la síntesis de un complejo del catalizador de metal de transición de manganeso del ligando de fórmula (I). Esto se puede conseguir de acuerdo con el siguiente método. Por ejemplo, se pueden formar sales de catalizador de manganeso, por ejemplo sales de catalizador de manganeso dinuclear (refiriéndose dinuclear a la presencia de dos iones de manganeso dentro del mismo complejo), a partir de un ligando de fórmula (I) como se define en el presente documento:

(i) poniendo en contacto una solución de 0,03 mmol/ml a 4 mmol/ml del ligando de fórmula (I) en un disolvente con una sal de manganeso para formar una mezcla de complejación, en la que la proporción de anillos macrocíclicos en el ligando de fórmula (I) que comprenden tres átomos de nitrógeno en la cadena principal con respecto a los iones de manganeso de una sal de manganeso es de 0,8:2 y la mezcla de complejación contiene de 0 a un 6 % en peso de agua;
(ii) tratar la solución resultante de (i) con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno para proporcionar de 1 a 10 moles de H_2O_2 por mol de la sal de manganeso;
(iii) tratar la solución resultante de (ii) con una base para proporcionar una solución que tiene un pH de 8 a 13; y

(iv) tratar la solución resultante de (iii) con un ácido

para proporcionar una solución que tiene un pH de 4 a 9.

Por "la proporción de anillos macrocíclicos en el ligando de fórmula (I) que comprenden tres átomos de nitrógeno en la cadena principal con respecto a los iones de manganeso de una sal de manganeso" se pretende indicar la proporción de los restos cíclicos Q_3 en el ligando de fórmula (I) con respecto a los iones de manganeso de la sal de manganeso. De ese modo, cuando un ligando de fórmula (I) comprende un grupo R unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno, tales ligandos comprenden dos restos cíclicos Q_3; y cuando un ligando de fórmula (I) no comprende ningún grupo R unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o propileno, tales ligandos comprenden un resto cíclico Q_3. La proporción a la que se hace referencia en el apartado (i) anterior se refiere a la proporción molar de restos cíclicos Q_3 en el ligando de fórmula (I) con respecto a los iones de manganeso de la sal de manganeso con la que se pone en contacto el ligando de fórmula (I).

En tales métodos sintéticos, en los que la mezcla de complejación contiene de 0 a un 6 % en peso de agua (en el presente documento, que comprende "un método de complejación no acuoso"), es habitual que la mezcla, por lo general una solución, después de la complejación de la etapa (iv) comprenda no más de un 20 % en volumen de agua, tal como de 0 a un 20 % en volumen de agua, por ejemplo de 0 a un 10 % en volumen de agua.

Aunque las síntesis de las sales de catalizador de manganeso que implican un método de complejación no acuoso pueden ofrecer algunas ventajas en lo que respecta al uso de mezclas de alcohol/agua como se ha enseñado en la técnica anterior, por ejemplo tanto el rendimiento como en pureza, se pueden conseguir ventajas alternativas mediante una síntesis complementaria (que también implica las etapas (i) a (iv), pero en las que, en lugar de que la mezcla de complejación contenga de 0 a un 6 % en peso de agua, contiene más de un 6 % en peso de agua, por ejemplo más de un 6,001 o más de un 6,501 % en peso de agua). Por ejemplo, tales métodos de complejación se pueden llevar a cabo en agua pura, es decir sin un codisolvente, por ejemplo un codisolvente orgánico. El agua pura puede ser, por ejemplo, agua desmineralizada, denominada en ocasiones en el presente documento agua desmineralizada. Tales métodos se denominan en el presente documento que comprenden "un método de complejación acuoso"). El uso de tales mezclas acuosas puede ser ventajoso, por ejemplo, en la reducción de las emisiones de compuestos químicos orgánicos volátiles y para evitar la posibilidad de combustión durante el secado por pulverización, por ejemplo.

Después de un procedimiento sintético como el que se ha descrito anteriormente, que comprende una etapa de complejación acuosa, la solución resultante después de la finalización de la etapa (iv) comprende por lo general más de un 20 % de agua, por ejemplo de un 20,001 o un 25,501 a un 90 % en volumen de agua.

Alternativamente, después de la finalización de la etapa (iv), donde se usan los métodos de complejación no acuoso o acuoso, el complejo puede estar comprendido por una suspensión, pasta o emulsión (en lugar de una solución).

En la discusión que sigue a continuación, se hace referencia a las etapas (i) a (iv) con respecto a las síntesis de sales de catalizador de manganeso que implican los dos (ambos, a menos que el contexto dicte lo contrario) o uno de los métodos de complejación no acuoso y acuoso.

La velocidad de formación del catalizador de metal de transición que se describe en las etapas (i), (ii) y (iii) anteriores depende del ligando. La formación de un catalizador de metal de transición a partir de ligando Me_3-TACN se completa por lo general en 5 minutos. Preferentemente, la mezcla de complejación se deja, opcionalmente en agitación, durante al menos 20 minutos a una temperatura en el intervalo de 20 ºC a 80 ºC antes de que se emprenda la etapa (ii). La formación de un catalizador de metal de transición a partir de ligando Me_4-DTNE requiere aproximadamente de 20 a 30 minutos para una complejación óptima. Después de la formación del complejo, se puede añadir lentamente H_2O_2/base para formar, por ejemplo, una especie deseada de Mn(IV)/Mn(IV) o Mn(IV)/Mn(III) (etapas (ii), (iii) y (iv)). Esta segunda etapa, la etapa de oxidación, proporciona un complejo lo suficientemente estable para almacenamiento en forma de material sólido.

La primera etapa del método de complejación no acuoso supone la disolución del ligando en un disolvente no acuoso, después de lo cual se añade la sal de manganeso. Los disolventes adecuados y preferentes incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, acetonitrilo, tolueno, acetona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol, propilenglicol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, e isobutanol. Son preferentes los disolventes que contienen OH, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, y 1,2-propilenglicol.

Cuando la síntesis implica el método de complejación acuoso, también pueden estar presentes otros disolventes además de agua en la mezcla de complejación. Los disolventes adecuados y preferentes incluyen los mismos disolventes a los que se ha hecho referencia anteriormente con respecto al método de complejación no acuoso. Lo más preferentemente, se usan metanol, etanol, 1-propanol o 2-propanol como codisolvente, si se usa un codisolvente orgánico en lo que respecta al método de complejación acuoso.

Las sales de manganeso que se emplean para las etapas de complejación se seleccionan por lo general entre sales de manganeso (II) y (III), por ejemplo, cloruro de manganeso (II), sulfato de manganeso (II), acetato de manganeso (II), acetato de manganeso (III) y nitrato de manganeso (II).

Cuando se sintetizan complejos de tipo Me_4-DTNE y el material de partida no es acetato de manganeso (II) o acetato de manganeso (III), se añade generalmente además un ácido carboxílico o una sal alcalina del mismo en un ligero exceso de los equivalentes molares con respecto al ligando. Por lo general, 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 habituales son acetato de sodio y ácido acético.

En la etapa posterior, se añade peróxido de hidrógeno, o una fuente del mismo. Se pueden usar diferentes fuentes de peróxido de hidrógeno, tales como peróxido de hidrógeno acuoso, de un 3 a un 70 %, peróxido alcalino, urea-peróxido de hidrógeno, perborato de sodio y percarbonato de sodio.

Se debería observar que la introducción de agua después de la adición de peróxido de hidrógeno acuoso es básicamente inevitable. Sin embargo, el uso de peróxido de hidrógeno concentrado (más de un 30 %), dará como resultado un nivel de agua que es menor de un 10 % en volumen. Por esta razón, cuando se usa un método de complejación no acuoso, el intervalo más preferente de peróxido de hidrógeno es de un 20 a un 55 %, pero es aceptable que el peróxido de hidrógeno sea peróxido de hidrógeno acuoso de un 3 a un 70 % en peso.

Cuando se usa un método de complejación acuoso, el peróxido de hidrógeno, o una fuente del mismo, se introduce por lo general en forma de una solución acuosa, por lo general peróxido de hidrógeno acuoso.

La cantidad óptima de peróxido está dentro de la equivalencia molar con respecto al ion de manganeso, pero aplicar un ligero exceso a esta cantidad (por ejemplo hasta 3 veces de exceso) no causará reducciones importantes en los rendimientos.

Además, se añade por lo general una base adicional para permitir que el peróxido de hidrógeno oxide los iones de manganeso. La cantidad molar de la 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 preferentes. Se pueden emplear soluciones acuosas (por ejemplo, soluciones 5 M) que se añaden gota a gota a las mezclas de reacción. Alternativamente, en particular cuando se ha usado el método de complejación no acuoso, se pueden usar, por ejemplo, soluciones de KOH en etanol, para disminuir la cantidad de agua que está presente en el medio de reacción. Además, se puede añadir sodio o potasio a las soluciones de alcohol puras, generando las sales alcalinas de los alcoholes, que a continuación se pueden añadir lentamente al medio de reacción.

Antes de neutralizar la solución alcalina, opcionalmente se puede retirar por filtración la solución que contiene el complejo de manganeso, con el fin de retirar diversas impurezas, tales como las sales de óxido de manganeso no complejadas.

Después del proceso de oxidación alcalina y de la etapa de filtración opcional (descrita inmediatamente antes), se añade ácido para obtener una solución neutra (que tiene un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 9). Aunque se puede usar cualquier ácido orgánico o inorgánico, se usará generalmente el mismo ácido que la sal del complejo pretendido. Por lo tanto, por ejemplo, se usa por lo general ácido clorhídrico cuando se desea la preparación de la sal de cloruro. Después de haber neutralizado la solución que contiene el catalizador de manganeso, esta se puede filtrar opcionalmente con el fin de retirar impurezas sólidas.

Cuando se desea la preparación de un complejo que tiene contraiones no coordinantes más grandes, siendo por lo general tales complejos básicamente insolubles en agua, se puede añadir una sal de contraión o ácido adicional para generar tales complejos. Estos compuestos se seleccionan por lo general entre sales de benzoato, ácido benzoico, $NaPF_6$, KPF_6, HPF_6, y $NaClO_4$, siendo preferentes benzoato de sodio y KPF_6.

De acuerdo con los procedimientos sintéticos que se han descrito anteriormente, y otros, se pueden preparar mezclas que comprenden los catalizadores de metal de transición de manganeso que se describen en el presente documento.

De acuerdo con algunas realizaciones del primer aspecto de la invención, la mezcla que comprende el catalizador de metal de transición de manganeso, si se seca por pulverización, puede comprender además una sal inerte. Se pueden usar diversas sales, por ejemplo sales de citrato, cloruro, fosfato, sulfato, o acetato de sodio, potasio, calcio o magnesio. Por lo general, se usa NaCl. La sal inerte se puede añadir, por ejemplo, a la mezcla resultante de la etapa (iv) del método sintético que se ha descrito anteriormente. La sal inerte puede estar presente en cualquier concentración deseada en la mezcla. Por lo general, se selecciona una cantidad de la sal inerte de un modo tal que proporcione una concentración entre aproximadamente un 5 y aproximadamente un 95 % en peso, por lo general entre aproximadamente un 25 y aproximadamente un 75 % en peso, en el polvo secado por pulverización resultante. Tales cantidades se seleccionan cuando se preparan los polvos de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

La introducción de una sal inerte en una mezcla que se va a secar por pulverización es ventajosa debido a que la dilución del complejo de metal de transición con tal sal inorgánica inerte reducirá la probabilidad de que se produzcan combustiones o explosiones durante el secado por pulverización.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, una mezcla líquida, por ejemplo una solución, suspensión, pasta o emulsión (por lo general una solución) que contiene el catalizador de metal de transición de manganeso, se seca por pulverización o se seca por congelación mediante lo cual se proporciona un polvo. Este proceso es particularmente ventajoso dado que los contraiones no coordinantes empleados generan complejos metálicos que tienen una solubilidad muy alta en agua: más de 30 g/l a 20 ºC. Tales complejos son a menudo higroscópicos y no se pueden tratar con facilidad a alta temperatura para retirar por evaporación el agua sin descomponer al menos una parte del complejo. Por lo tanto, los procedimientos de secado por pulverización o liofilización, que permiten un rápido procesamiento de la solución, pasta, suspensión o emulsión del catalizador, son de gran beneficio.

Un proceso de secado por pulverización habitual comprende la atomización de la mezcla líquida; el secado de las pequeñas gotas; y la separación y recuperación del producto seco, por lo general en forma de polvo. La solución se puede atomizar empleando, por ejemplo, un atomizador de boquilla presurizado, que permite gotas muy pequeñas con una gran área superficial, y por lo tanto permite una reducción drástica en los tiempos y/o las temperaturas de secado. La temperatura de entrada está por lo general entre aproximadamente 70 y aproximadamente 150 ºC, y la temperatura de salida está por lo general entre 20 y 90 ºC.

Por lo tanto, de acuerdo con algunas realizaciones, el secado por pulverización comprende

(a) dispersar la mezcla, por lo general una mezcla acuosa, del catalizador de metal de transición, por ejemplo una solución, suspensión, pasta o emulsión que está comprendida en forma de gotas en una torre de pulverización; y
(b) suministrar un gas caliente a una temperatura entre aproximadamente 70 y aproximadamente 150 ºC a la torre de pulverización, y que tiene una temperatura de salida comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 90 ºC,

mediante lo cual se proporciona el polvo secado por pulverización.

Se pueden encontrar ejemplos de descripciones detalladas de métodos y principios de secado por pulverización, por ejemplo, en Masters, Spray Drying in Practice, SprayDryConsult International ApS; Charlottenlund (2002), y www.niro.com (2011). De ese modo, el experto en la materia puede establecer con facilidad un proceso de secado por pulverización adecuado para poner en práctica una realización del primer aspecto de la invención.

Después del secado por pulverización, el sólido resultante, por lo general en forma de polvo, contendrá el catalizador que contiene iones de manganeso, la sal inerte (si se añadiera), agua y cierta cantidad de impurezas minoritarias. Es preferente que el sólido contenga entre un 5 y un 95 % en peso, por lo general entre un 25 y un 75 % en peso, de la sal inerte.

Como alternativa al secado por pulverización, la mezcla que comprende el catalizador se puede liofilizar. La liofilización (liofilización) se puede llevar a cabo por congelación de una mezcla, por ejemplo una solución, del catalizador de manganeso a una temperatura baja de un modo tal que se congele la mezcla del catalizador de manganeso y por reducción de la presión según se requiera para retirar el líquido/disolvente de la mezcla congelada del catalizador de manganeso. La temperatura requerida para congelar la mezcla dependerá del disolvente/líquido presente, pero variará por lo general de aproximadamente -80 ºC a aproximadamente 40 ºC. Las temperaturas que se pueden requerir para retirar el disolvente de la mezcla congelada pueden ser, por ejemplo, menos de aproximadamente 20 ºC, o menos de aproximadamente 0 ºC, o menos de aproximadamente -20 ºC, o menos de aproximadamente -40 ºC, o menos de aproximadamente -60 ºC o, en algunos casos, menos de -80 ºC.

El sólido resultante del secado por pulverización o la liofilización contiene menos de un 14 % en peso de agua, por lo general menos de un 12 % en peso de agua. Por ejemplo, los contenidos de agua habituales de los productos secos son entre aproximadamente un 2 y aproximadamente un 12 % en peso.

De forma ventajosa, el material sólido, por lo general en polvo, resultante del secado por pulverización o la liofilización se puede secar adicionalmente para reducir más la cantidad de agua presente en el producto sólido. Si se llevara a cabo, tal etapa de secado adicional es más fácil (es decir, se puede llevar a cabo en condiciones suaves, y causar una descomposición mínima del catalizador de manganeso), dado que la mayoría del agua presente en la mezcla se habrá retirado mediante el secado por pulverización o congelación. Una combinación de etapas de secado, por ejemplo una primera etapa de secado por pulverización y a continuación otra etapa de secado (que puede ser una etapa de liofilización), puede ser ventajosa en el aumento de la eficacia general del proceso: a través del uso de menos energía y/o causando una menor descomposición del catalizador). El experto en la materia será capaz de establecer con facilidad un régimen de secado adecuado. Se ha de entender que efectuar un secado adicional de este modo, aunque no es necesario, en general mejorará adicionalmente la estabilidad de

almacenamiento del catalizador.

Los métodos de secado adicionales se pueden seleccionar entre uno o más de: evaporación a presión reducida, evaporación de agua usando un desecante, tal como pentóxido de fósforo (P_2O_5), secado de película fina o liofilización. Cuando el secado adicional comprenda o consista en evaporación a presión reducida, las presiones habituales son menores o iguales que aproximadamente 200 mbar, por ejemplo entre aproximadamente 50 mbar y 150 mbar, por ejemplo aproximadamente 100 mbar. Opcionalmente, se puede añadir un disolvente tal como, pero no limitado a, etanol o metanol, y a continuación evaporarse a presión reducida. La retirada de agua adicional se facilitará de este modo.

Por ejemplo, el producto liofilización o secado por pulverización se puede someter a secado al vacío. Por ejemplo, el secado al vacío se puede llevar a cabo sobre un desecante adecuado (por ejemplo, pentóxido de fósforo) y/o a una temperatura elevada (por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 ºC, por ejemplo entre aproximadamente 40 de aproximadamente 50 ºC). Un producto secado por pulverización se puede someter a un liofilización posterior, liofilización que se puede llevar a cabo como alternativa o además de una etapa de secado al vacío llevada a cabo después del secado por pulverización.

Los catalizadores de manganeso que se describen en el presente documento están asociados a menudo a uno o más equivalentes de moléculas de agua. La presencia de tales moléculas de agua se pueden analizar, por ejemplo, usando análisis de estructura por rayos X. Wieghardt *et al.* (J. Am. Chem. Soc., 110, 7398 (1988)) mostraron que, por ejemplo, un complejo de manganeso que comprende Me_3TACN, y PF_6 como contraión, tiene una molécula de agua en la estructura.

Alternativamente, se puede efectuar un secado exhaustivo (por ejemplo, a baja temperatura a presión reducida) de un modo tal que se retire lo que se denomina en el presente documento el agua libre (a diferencia de las moléculas de agua de hidratación). La cantidad de moléculas de agua residuales se puede analizar a continuación, por ejemplo mediante análisis de Karl Fisher. Para $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$, se ha determinado que hay una molécula de agua en la red cristalina, mientras que para $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$ hay cuatro moléculas de agua presentes por molécula de catalizador. Se debería observar que en las descripciones de los catalizadores que se han expuesto anteriormente, no se indica ninguna cantidad de agua reticular adicional en las estructuras.

El término hidrato se conoce bien en la técnica para definir sales inorgánicas que contienen moléculas de agua combinadas en una proporción definida como parte integral del cristal. En el caso de los complejos de manganeso, las moléculas de agua han cristalizado con los complejos metálicos. A menudo, esas moléculas de agua se mantienen junto al complejo núcleo a través de interacciones fuertes por enlaces de hidrógeno, por ejemplo entre el complejo y el agua o el contraión y el agua. Los complejos de manganeso, después de un secado muy cuidadoso, pueden contener solo agua de hidratación, que se puede analizar. Sin embargo, antes de tal secado, estará presente agua libre así como agua de hidratación. Cuando el secado es a través de secado por pulverización o liofilización, se retiran en primer lugar las moléculas de agua que no forman el hidrato (libres), dado que estas tendrán interacciones por enlaces de hidrógeno mucho más débiles, si las hubiera; las moléculas de agua de hidrato permanecerán debido al enlace de hidrógeno más fuerte. A partir de estas consideraciones, el experto en la materia entenderá que la estequiometría de las moléculas de agua de "hidratación" para cualquier composición particular se puede determinar llevando a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) de la composición correspondiente, dado que esto permitirá la cuantificación de las moléculas de agua libre y las moléculas de agua de hidrato.

Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, los presentes inventores creen que el exceso de agua libre es el que causa la desestabilización de los catalizadores que se describen en el presente documento después de almacenamiento. Por lo tanto, es particularmente ventajoso el secado cuidadoso para obtener composiciones únicamente con moléculas de agua de hidratación. Se ha de entender que la estequiometría de las moléculas de agua de hidratación depende de la identidad de cualquier compuesto particular. Por ejemplo, cuando el catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$, y otros catalizadores que forman por lo general un monohidrato, los porcentajes en peso de agua habituales de acuerdo con la presente invención son aproximadamente de un 3 a un 7 % en peso.

De acuerdo con realizaciones particulares de ambos aspectos de la invención, incluyendo las diversas realizaciones que se describen en el presente documento, la concentración de agua que no forma hidrato es menos de un 7 % en peso, por ejemplo entre aproximadamente un 0,01 y un 7 % en peso, por ejemplo de aproximadamente un 0,5 y un 7 % en peso, tal como menos de un 5 % en peso, por ejemplo menos de un 4 % en peso.

Los complejos preparados de acuerdo con el primer aspecto de la invención y de acuerdo con el segundo aspecto de la invención son estables por lo general durante al menos 4 semanas a 30 ºC. Aunque no es estrictamente necesario, es preferente que la etapa de complejación se lleve acabo en una atmósfera exenta de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de nitrógeno o argón. Además, es preferente que los materiales sólidos resultantes que comprenden el catalizador se almacenen en atmósfera de gas nitrógeno o argón, por lo general nitrógeno.

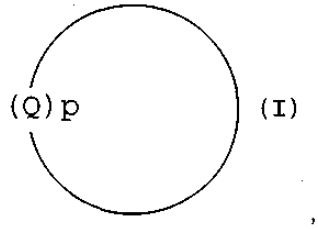
El catalizador de manganeso producido de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención y de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se puede usar en un proceso de blanqueamiento o un proceso de tratamiento de celulosa/almidón. En tales usos, es habitual que el sustrato se ponga en contacto con 0,001 a 100 micromolar del

catalizador de metal de transición y de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno. Por lo general, la sal de catalizador de metal de transición y el peróxido de hidrógeno se mezclan justo antes de la introducción en el sustrato.

Todas las publicaciones (de patente y no patente) a las que se hace referencia en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad, como si los contenidos completos de cada referencia se expusieran en el presente documento en su totalidad.

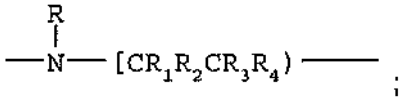
La invención se puede entender adicionalmente por referencia a las siguientes cláusulas no limitantes:

1. Método de preparación de un polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso de un ligando de fórmula (I):



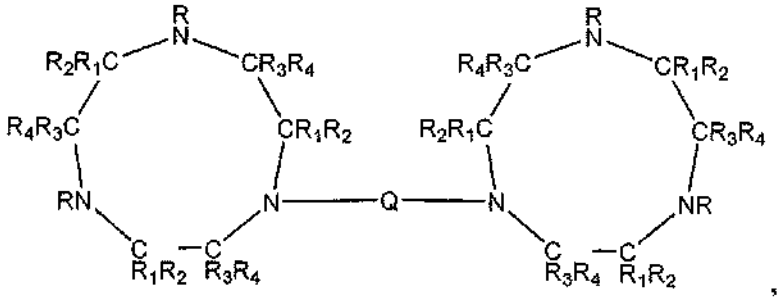
(en la que:

Q =



;

p es 3;
R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C_1-C_6, CH_2CH_2OH, CH_2COOH, y piridin-2-ilmetilo o uno de R está unido al N de otro Q de otro anillo a través de un puente de etileno o propileno mediante lo cual proporcionan un ligando de la siguiente estructura:



en la que Q es el puente de etileno o propileno; y
R1, R2, R3, y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C_1-C_4, y alquilo C_1-C_4hidroxi) y que tiene un contraión no coordinante seleccionado entre cloruro, bromuro, sulfato, nitrato, acetato, y benzoato; y menos de un 14 % en peso de agua, comprendiendo el método secar por pulverización o liofilizar una mezcla que comprende el catalizador y más de un 20 % en peso de agua.

2. El método de la cláusula 1 en el que el polvo comprende menos de un 12 % en peso de agua.

3. El método de la cláusula 1 o la cláusula 2 en el que el método comprende además la síntesis del catalizador, antes del secado por pulverización o la liofilización, en el que la complejación entre un ion o iones de manganeso y el ligando de fórmula (I) se efectúa en una mezcla de complejación que comprende más de un 6 % de agua.

4. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que R se selecciona independientemente entre: CH_3, C_2H_5, CH_2CH_2OH y CH_2COOH.
5. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que R1, R2, R3, y R4 se seleccionan independientemente entre H y Me.

6. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que el ligando se selecciona entre 1,4,7-trimetil-

1,4,7-triazaciclononano (Me_3-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me_4-DTNE).

7. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que el catalizador es una sal de los complejos metálicos $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]^{2+}$, $[(Mn^{III})_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_2(Me_3\text{-}TACN)_2)]^{2+}$ o $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]^{2+}$.

8. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende $[(Mn^{IV})_2((\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](CH_3COO)_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](NO_3)_2$ y $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)](NO_3)_2$.

9. El método de la cláusula 8, en el que el catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$.

10. El método de la cláusula 8, en el que el catalizador es $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$.

11. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que el secado por pulverización o la liofilización es de una mezcla acuosa.

12. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que en el que el secado por pulverización o la liofilización es de una solución.

13. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que el polvo se seca además a presión reducida después de la etapa de secado por pulverización o la liofilización, de un modo tal que el polvo resultante comprenda menos de un 10 % en peso de agua.

14. El método de la cláusula 13, en el que el polvo resultante comprende menos de un 6 % en peso de agua.

15. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que la mezcla se seca por pulverización y el secado por pulverización comprende

(a) dispersar la mezcla del catalizador de metal de transición que está comprendida en forma de gotas en una torre de pulverización; y
(b) suministrar un gas caliente a una temperatura entre aproximadamente 70 y aproximadamente 150 ºC a la torre de pulverización, y que tiene una temperatura de salida comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 90 ºC,

mediante lo cual se proporciona el polvo secado por pulverización.

16. El método de una cualquiera de las cláusulas anteriores, en el que la mezcla que ese seca por pulverización comprende además una sal inorgánica.

17. El método de la cláusula 19, en el que la sal se selecciona entre el grupo que consiste en sales de citrato, cloruro, fosfato, sulfato, o acetato de sodio, potasio, calcio o magnesio.

18. El método de la cláusula 19, en el que la sal es cloruro de sodio.

19. Polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso como se define en la cláusula 1, entre un 5 y un 95 % en peso de una sal inerte y menos de un 14 % en peso de agua.

20. El polvo de la cláusula 19, que comprende además menos de un 12 % en peso de agua.

21. El polvo de la cláusula 19, que comprende además menos de un 10 % en peso de agua.

22. El polvo de la cláusula 19, que comprende además menos de un 6 % en peso de agua.

23. El polvo de una cualquiera de las cláusulas 19 a 22, que comprende entre un 5 y un 95 % en peso NaCl.

24. El polvo de cualquiera de las cláusulas 19 a 23, que comprende entre un 25 y un 75 % en peso NaCl.

25. El polvo de una cualquiera de las cláusulas 19 a 24, en el que el catalizador es como se define en una cualquiera de las cláusulas 4 a 8.

26. El polvo de la cláusula 25, en el que el catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$.

27. El polvo de la cláusula 25, en el que el catalizador es $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$.

Cada documento al que se hace referencia en el presente documento (ya sea bibliografía de patente como de no patente) se incorpora al presente documento por referencia como si los contenidos completos de cada uno se relataran en su totalidad.

La invención se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Preparación de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2 \bullet H_2O$ (ruta de etanol y agua) usando secado por pulverización sin la adición de cloruro de sodio

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 0,3 mol) en etanol o agua desmineralizada (750 gramos), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (99 % de pureza, 0,66 mol) y acetato de sodio (NaOAc) (99 % de pureza, 0,15 mol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente de H_2O_2 3,5 M en agua (382 gramos, 0,68 mol) y NaOH 5 M (101 g, 0,5 mol) se añadió gota a gota durante 30 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 30 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 40 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (0,2 mol). Después de agitación durante otros 30 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con agua o etanol. Se pesó la solución y se sometieron a ensayo el valor de pH y la densidad. A partir de esta solución de color verde, se realizaron una dilución de 100 veces y una dilución de 4000 veces; y a partir de la absorción en el espectro de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm de la dilución de 4000 veces, 554 nm de la dilución de 100 veces, y 639 nm de la dilución de 100 veces, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ con Mw 612 en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 271 nm (13200 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 554 nm (315 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 639 nm (325 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).

1.1 Ruta de etanol

El peso del filtrado de color verde fue de 1842 g, y el valor de pH fue de 7,02, y la densidad fue de 1,06 g/ml. La conversión fue aproximadamente de un 100 %. La concentración fue de un 10 %.

Se usaron 895 gramos de la solución de color verde en el secado por pulverización. En unas condiciones de 90-110 ºC de la temperatura de entrada, 45-55 ºC de la temperatura de salida, 1,8 kg por hora de velocidad del líquido, el secado por pulverización con un tipo de pulverización rotatoria se realizó en 2 horas. El equipo de secado por pulverización fue un Wuxi Yang Guan de tipo LPG-5.

El polvo de color verde se recogió (71 g, 74 % de pureza, 8,8 % de agua) y se secó durante una noche a 45 ºC sobre P_2O_5 al vacío para proporcionar un polvo de color verde oscuro con un tamaño de partícula de 5-25 µm como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2 \cdot H_2O$ con 66,8 gramos y un 79 % de pureza por UV-Vis, un 3 % de agua, y un 59 % de rendimiento.

1.2 Ruta de agua

El peso del filtrado de color verde fue de 1553 g, y el valor de pH fue de 6,94, y la densidad fue de 1,06 g/ml. La conversión fue aproximadamente un 100 %. La concentración fue de un 11,6 %.

En unas condiciones de 120-130 ºC de la temperatura de entrada, 45-55 ºC de la temperatura de salida, 1,8 kg por hora de velocidad del líquido, el secado por pulverización con un tipo de pulverización rotatoria se realizó en 2 horas. El equipo de secado por pulverización fue un Wuxi Yang Guan de tipo LPG-5. El polvo de color verde se recogió y se secó durante una noche a 45 ºC sobre P_2O_5 al vacío para proporcionar un polvo de color verde oscuro con un tamaño de partícula de 5-25 µm como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2 \cdot H_2O$ con 162 gramos y un 71 % de pureza por UV-Vis, un 2,5 % de agua, un 66 % de rendimiento.

1.3. Ensayo de estabilidad del sólido

Las muestras obtenidas como se describe en el ejemplo 7.1 con un 3 % de agua y el ejemplo 7.2 que contiene un 2,5 % de agua, se sometieron a un ensayo de almacenamiento (vaso cerrado a 50 ºC durante 4 semanas en atmósfera de nitrógeno). Para ambas muestras, se descompuso entonces menos de un 5 % del compuesto, mostrando que el compuesto secado por pulverización, seguido de secado al vacío muestra una excelente estabilidad de almacenamiento.

Ejemplo 2: Preparación de [(Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2•H_2O (usando un método de complejación acuoso) y secado por pulverización con la adición de cloruro de sodio extra

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 8 mol) en agua desmineralizada (10 kilogramos), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (99 % de pureza, 17,6 mol) y NaAc (99 % de pureza, 4 mol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente de H_2O_2 3,5 M en agua (18 mol) y NaOH 5 M (13,5 mol) se añadió gota a gota durante 60 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 30 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 40 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (5 mmol). Después de agitación durante otros 30 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con agua. El peso del filtrado de color verde fue de 27,1 kg, y el valor de pH fue de 7,20, y la densidad fue de 1,06 g/ml. A partir de esta solución de color verde, se realizaron una dilución de 100 veces y una dilución de 4000 veces; y a partir de la absorción en el espectro de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm de la dilución de 4000 veces, 554 nm de la dilución de 100 veces, y 639 nm de la dilución de 100 veces, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de [Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2 con Mw 612 en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 271 nm (13200 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 554 nm (315 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 639 nm (325 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).
271 nm 0,921
554 nm 0,896
639 nm 0,906

La conversión fue aproximadamente de un 100 %. La concentración fue de un 18 %.
Se añadieron 1,05 kilogramos de NaCl a 16,25 kg de la solución de color verde con agitación durante 40 min a temperatura ambiente. En unas condiciones de 120-160 ºC de la temperatura de entrada, 60-100 ºC de la temperatura de salida, 20 kg por hora de velocidad del líquido, el secado por pulverización con un tipo de pulverización rotatoria se realizó en 2 horas. El equipo de secado por pulverización fue un Wuxi Yang Guan de tipo LPG-20. La recogida del polvo de color verde y el secado durante una noche a 45 ºC sobre P_2O_5 al vacío proporcionó un polvo de color verde oscuro con un tamaño de partícula de 5-25 μm como [(Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]$Cl_2 \cdot H_2O$ con 6,3 kilogramos y un 50 % de pureza por UV-Vis y un 4 % de contenido de agua, un 68 % de rendimiento.

El compuesto con un 50 % de pureza por UV-Vis y aproximadamente un 46 % de cloruro de sodio se almacenó a 4 ºC, 30 ºC, y 50 ºC durante 8 semanas, respectivamente. El compuesto perdió menos de un 5 % a 4 ºC y 30 ºC durante 8 semanas y un 10-20 % a 50 ºC durante 8 semanas.

Ejemplo 3: Preparación de [(Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2•H_2O (ruta de complejación de etanol/agua) a partir de liofilización

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 2,85 mol) en etanol (21,4 kg) y agua desmineralizada (10,7 kg), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (99 % de pureza, 6,27 mol) y NaAc (99 % de pureza, 1,425 mol). La mezcla se agitó durante 30 min at 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente de H_2O_2 1 M en agua (6,41 mol) y NaOH 1,5 M (4,81 mol) se añadió gota a gota durante 60 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 30 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 40 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético 1 M (1,78 mmol). Después de agitación durante otros 30 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con etanol. A continuación, el filtrado de color verde se evaporó (temperatura del baño de agua < 45 ºC). El aceite de color verde oscuro residual se evaporó conjuntamente con etanol y acetato de etilo para facilitar la retirada de la mayoría del agua remanente. Se recogieron aceites de color verde oscuro en etanol, y las sales de color blanco insolubles separadas por filtración se lavaron con etanol. Después de la retirada de todo el etanol por evaporación al vacío, se obtuvo de nuevo un aceite de color verde oscuro. Se añadió una pequeña cantidad de etanol y se agitó durante 10 min. A continuación, se añadió una gran cantidad de acetato de etilo. Precipitó inmediatamente un sólido de color verde. Después de 3 horas a -20 ºC, la suspensión se retiró por filtración, obteniendo un sólido de color verde, que se lavó con acetato de etilo, n-hexano, y se secó al vacío a 45 ºC durante 5 h para proporcionar un polvo de color verde oscuro como [(Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2•H_2O, 1,15 kg, con un 86,4 % de pureza por UV-Vis y un 54 % de rendimiento.

A continuación, se disolvieron 1,15 kg de la muestra mencionada anteriormente en 22 kg de agua desmineralizada, que se dejó a temperatura ambiente durante 2 horas y a continuación se retiró por filtración para retirar cierta cantidad de precipitado de color pardo. El filtrado se puso en una placa de congelación de la máquina de liofilización con una profundidad de 2 cm. El equipo de liofilización usado fue un Shanghai Dong Fu Long de tipo LYO-10. El agua en el filtrado se retiró mediante el proceso de liofilización durante 36 horas al vacío a aproximadamente 100-500 Pascal. El equipo de liofilización fue un Shanghai Dong Fu Long de tipo LYO-10. El polvo de color verde se recogió como [(Mn_2(μ-O)$_2$(μ-OAc)(Me_4-DTNE)]$Cl_2 \cdot H_2O$ (1,01 kilogramos) con un 81 % de pureza por UV-Vis, y un 88 % de rendimiento de liofilización.

Análisis

- Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$, en agua): 271 nm (10219), 554 nm (241), 639 nm (260).
- El análisis por UPLC confirmó un 1,8 % de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre.
- La cantidad total de cloruro fue de un 12,2 %.
- Análisis de agua mediante el método de Karl-Fischer: 1,81 %.
- Análisis de ceniza: 22,6 %.

Mediante el uso del proceso de extracción con agua y posteriormente el proceso de liofilización, la cantidad de impurezas de $(H_2Me_4\text{-DTNE})Cl_2$ se redujo en gran medida de un 6,9 % a un 1,8 %. Después de liofilización, el contenido de agua residual fue muy bajo (menos de un 2 %).

Aunque no se llevó a cabo en este experimento, el proceso de liofilización se pudo usar inmediatamente después de la síntesis del complejo de catalizador de manganeso en agua. Cuando se obtiene una solución acuosa del compuesto a través de la ruta de agua, el agua se puede retirar directamente mediante el proceso de liofilización. Esto no tendría ningún riesgo de la degradación del compuesto sin las condiciones de calentamiento, cuando se lleva a cabo un procedimiento de evaporación inducida por calor.

Ejemplo 4: Preparación de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ a partir de un proceso de secado por pulverización

En atmósfera de N_2, la mezcla de Me_3-TACN (95 % de pureza, 0,38 mol), acetato de manganeso (II) (0,4 mol) en 450 g de agua desmineralizada se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, una mezcla preparada recientemente de H_2O_2 al 3,5 % (0,485 mol) y NaOH al 20 % (0,575 mol) se añadió gota a gota durante 5-10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color pardo oscuro/rojo. La mezcla se agitó adicionalmente durante 20 min en un baño de hielo y durante otros 40 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (0,4 mol) y se agitó durante 30 min con el fin de ajustar el valor de pH a 5. La mezcla de color rojo vino se filtró para retirar un sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con agua.

Se pesó la solución y se sometieron a ensayo el valor de pH y la densidad.

A partir de esta solución de color verde, se realizó una dilución de 1000 veces; y a partir de la absorción en el espectro de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm, 278 nm, y 313 nm, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](PF_6)_2\cdot H_2O$ en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$): 244 nm (19300 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 278 nm (18600 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 313 nm (12000 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 389 nm (1100 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 485 nm (465 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$).
244 nm 2,284
278 nm 2,186
313 nm 1,415

El peso del filtrado de color verde fue de 1434 g, y el valor de pH fue de 5,33, y la densidad fue de 1,04 g/ml. La conversión fue de un 87,5 %. La concentración fue de un 7,13 %.

En unas condiciones de 100-130 ºC de la temperatura de entrada, 40-55 ºC de la temperatura de salida, 1,8 kg por hora de velocidad del líquido, el secado por pulverización con un tipo de pulverización rotatoria se realizó en 2 horas. El equipo de secado por pulverización fue un Wuxi Yang Guan de tipo LPG-5. La recogida del polvo de color rojo y el secado durante una noche a 45 ºC sobre P_2O_5 al vacío proporcionó un polvo de color rojo con un tamaño de partícula de 5-25 µm como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ con 62 gramos y un 59,3 % de pureza por UV-Vis, y un 30 % de rendimiento.

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$, en agua, Mw 690): 244 nm (11581), 278 nm (10980), 313 nm (7073), 389 nm (696), 485 nm (287).

Ejemplo 5: Preparación de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4\cdot 4H_2O$ a partir de un proceso de secado por pulverización

En atmósfera de N_2, la mezcla de Me_3-TACN (97 % de pureza, 200 mmol), sulfato de manganeso (II) (220 mmol) en 300 g de agua desmineralizada se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, una mezcla preparada recientemente de H_2O_2 al 3,5 % (240 mmol) y NaOH al 6 % (300 mmol) se añadió gota a gota durante 5-10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color pardo oscuro/rojo. La mezcla se agitó adicionalmente durante 20 min en un baño de hielo y durante otros 40 min a temperatura ambiente. Se añadió H_2SO_4 1 M (40 mmol) y se agitó durante 30 min con el fin de ajustar el valor de pH a 5. La mezcla de color rojo vino se filtró para retirar un sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con agua.
Se pesó la solución y se sometieron a ensayo el valor de pH y la densidad.

A partir de esta solución de color verde, se realizó una dilución de 1000 veces; y a partir de la absorción en el espectro de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm, 278 nm, y 313 nm, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](PF_6)_2 \cdot H_2O$ en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 244 nm (19300 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 278 nm (18600 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 313 nm (12000 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 389 nm (1100 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 485 nm (465 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).

El peso del filtrado de color verde fue de 918 g, y el valor de pH fue de 5, y la densidad fue de 1,04 g/ml. La conversión fue de un 96,4 %. La concentración fue de un 6,4 %.

En unas condiciones de 110-160 ºC de la temperatura de entrada, 40-100 ºC de la temperatura de salida, 20 kg por hora de velocidad del líquido, el secado por pulverización con un tipo de pulverización rotatoria se realizó en 2 horas. La recogida de un polvo de color rojo con un 74 % de pureza por UV-Vis y un 18 % de agua y el secado durante una noche a 45 ºC sobre P_2O_5 al vacío proporcionó un polvo de color rojo con un tamaño de partícula de 5-25 µm como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$ con 30 gramos y un 79 % de pureza por UV-Vis y un 12 % de agua, y un 35 % de rendimiento.

Análisis después de secado sobre P_2O_5.

- Espectro UV-Vis (*ε*: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$, en agua, Mw 668): 244 nm (15338), 278 nm (14627), 313 nm (9449), 389 nm (899), 485 nm (384).
- El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_3\text{-}TACN)]SO_4$ y Me_5-Dien libres.
- La cantidad total de sulfato fue de un 22 %, y de ese modo el contenido de sulfato de sodio libre fue de un 16 %.
- Análisis de ceniza: 47,56 %.
- Análisis de agua por el método de Karl-Fischer: 12 %.
- IR (gránulo de KBr): 3461br, 3363br, 3020w, 2929w, 1642w, 1506w, 1454m, 1420w, 1295w, 1120vs, 1052s, 1005s, 981m, 902w, 791m, 747w, 696w, 660m, 618m, 561m cm^{-1}.
- RMN ^1H (D_2O, 400 MHz) (δ, ppm): 2,20 (a, 42H, NCH_3 + NCH_2). Ningún pico de impureza residual más.

Ejemplo 6: Preparación de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$ con diferentes niveles de agua (ningún proceso de secado por pulverización)

En atmósfera de N_2, la mezcla de Me_3-TACN (99 % de pureza, 10 mmol), sulfato de manganeso (II) (11 mmol), en agua desmineralizada (30 ml) se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, una mezcla preparada recientemente de H_2O_2 1 M (12,5 mmol) y NaOH 1,5 M (15 mmol) se añadió gota a gota durante 5-10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color pardo oscuro/rojo. La mezcla se agitó adicionalmente durante 20 min en un baño de hielo y durante otros 40 min a temperatura ambiente. Se añadió H_2SO_4 1 M (3,3 mmol) y se agitó durante 30 min con el fin de ajustar el valor de pH a 5. La mezcla de color rojo vino se filtró para retirar un sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con etanol. El filtrado se redujo al vacío (baño de agua: 35 ºC -40 ºC) para proporcionar un aceite de color rojo. El residuo se disolvió en etanol, y las sales de color blanco insolubles separadas por 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 que se obtuvo un sólido de color rojo, que se secó al vacío sobre P_2O_5 a 45 ºC durante 6 h para proporcionar un sólido de color rojo como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$.

Muestra A

- Sólido de color rojo, 91 % de rendimiento, > 95 % de pureza.
- Anal. calc. para $C_{18}H_{50}Mn_2N_6O_{11}S$: C 32,34, H 7,54, N 12,57; encontrado: C 32,54, H 7,74, N 12,57 %.
- IR (gránulo de KBr): 3453br, 2923w, 1646m, 1532m, 1460m, 1120vs, 1056m, 1005m, 792m, 747w, 664m, 621m, 563m cm^{-1}.
- RMN ^1H (D_2O, 400 MHz) (*δ*: ppm): 2,25 (*a*, 42H, NCH_3 + NCH_2).
- Espectro UV-Vis (*ε*: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$, en agua): 244 nm (19669), 280 nm (18424), 315 nm (11787), 394 nm (1151), 485 nm (488).
- Análisis de agua (método de Karl-Fischer): 9,86 %.
- $(HMe_3Tacn)_2SO_4$ libre (UPLC): 1,80 % (% en peso).
- Análisis de Me_5-DIEN libre (UPLC): 0,12 % (% en peso).
- MS-ES^+: m/e 250,1.
- HPLC-UV/Vis: 8,17 min (245, 280, 316, 390, 482 nm).
- HPLC-MS/ES^+: 8,40 min (m/e: 250 (100 %), 235 (48 %)).

Muestra B

La preparación fue similar a la Muestra A, excepto en que la escala se realizó a gran escala. En esta ocasión, se aislaron 400 gramos de un sólido de color rojo como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4 \cdot 4H_2O$.

- Sólido de color rojo, 87 % de pureza.

- IR (gránulo de KBr): 3409 br, 2927m, 1640m, 1454s,1294m, 1121vs, 1052m, 1004m, 902w, 791m, 747m, 665m, 619m, 562m cm^{-1}.
- UV-Vis (ε: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$, en agua): 244 nm (17014), 278 nm (16180), 313 nm (10409), 389 nm (948), 485 nm (376).
- Análisis de agua (método de Karl-Fischer): 16,5 %.
- RMN ^1H (D_2O, 400 MHz) (δ: ppm): 2,25 (*a*, 42H, NC*H*$_3$ + NC*H*$_2$).
- (H_2Me_3Tacn) SO_4 libre (UPLC): 1,80 % (% en peso).
- Me_5Dien libre (UPLC): inferior a un 0,06 % (% en peso).
- HPLC-MS/ES^+: 12,20 min (m/e: 250 (100 %), 235 (25 %)).
- HPLC-UV/Vis: 11,97 min (280, 316, 390, 482 nm).

Muestra C

Se tomaron 5,4 gramos de la **Muestra B** y se secaron a 50 ºC durante 4 horas al vacío sobre P_2O_5.

- Sólido de color rojo, 93 % de pureza.
- Análisis de agua (método de Karl-Fischer): 10 %.
- ($HMe_3Tacn)_2SO_4$ libre (UPLC): 0,96 % (% en peso).
- Me_5Dien libre (UPLC): inferior a un 0,10 % (% en peso).

Ensayos de estabilidad de almacenamiento

La cantidad de agua en el compuesto tuvo un gran efecto en la estabilidad del sólido. La Muestra A fue una muestra de buena calidad con un 9,86 % de agua. La Muestra B fue una muestra de mala calidad con un 16,5 % de agua. La Muestra C con un 10 % de agua se obtuvo a partir del resecado de la Muestra B. Las tres muestras se almacenaron a 50 ºC durante 2 semanas y la pureza se sometió a ensayo mediante UV/Vis. Se calcularon las cantidades de pérdida (en %), que se muestran en la Tabla 1. El porcentaje de pérdida se dio a partir de la siguiente fórmula.

$$\text{Porcentaje de pérdida (\%)} = (P_{\text{antes de estabilidad}} - P_{\text{después de estabilidad}}) / P_{\text{antes de estabilidad}} \times 100\ \%$$

Donde: $P_{\text{antes de estabilidad}}$ fue la pureza (%) obtenida a partir del valor de absorción del espectro UV-Vis al principio del ensayo de estabilidad y $P_{\text{después de estabilidad}}$ fue la pureza (%) obtenida a partir del valor de absorción del espectro UV-Vis después de realizar el ensayo de estabilidad en la 1ª semana y la 2ª semana.

Tabla 1

Muestra	Pureza por UV-Vis (%)	Cantidad de agua (%)	Porcentaje de pérdida (%)	
			1 semana	2 semanas
Muestra A	> 95	9,86	6,7	6,6
Muestra B	87	16,5	69,0	89,1
Muestra C	93	10	2,2	3,0

Visualmente, se observó que la Muestra B había cambiado de color de rojo a pardo después de almacenamiento de 2 semanas, lo que indica una degradación completa del compuesto. La misma muestra que se había secado antes del almacenamiento (muestra C) no mostró una buena estabilidad de almacenamiento (similar a la de la muestra A), basándose ambas en análisis UV-Vis y en la evaluación visual. Por lo tanto, se concluye que la obtención del compuesto en estado seco (< 10 %) mejora considerablemente la estabilidad de almacenamiento y la manipulación.

Los siguientes Ejemplos 7 a 13 describen la preparación de diversos catalizadores que se describen en el presente documento y que se someten a secado al vacío en lugar de secado por pulverización o liofilización. El experto en la materia será capaz de adaptar con facilidad la etapa de secado que se describe en estos ejemplos para una etapa de secado por pulverización o liofilización. De ese modo, los ejemplos son útiles para comprender adicionalmente la invención en lugar de ser ejemplos de la misma.

Ejemplo 7: preparación de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ de acuerdo con métodos conocidos en la técnica anterior.

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 4 mmol) en diferentes disolventes (40 ml), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (99 % de pureza, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente 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 verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético 1 M (2,5 mmol). Después de agitación durante otros 20 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color

pardo y el lecho de filtración se lavó con etanol. A continuación, el filtrado de color verde se evaporó (temperatura del baño de agua < 45 ºC). El aceite de color verde oscuro residual se evaporó conjuntamente con etanol y acetato de etilo para facilitar la retirada de la mayoría del agua remanente. Se recogieron aceites de color verde oscuro en etanol (20 ml), y las sales de color blanco insolubles separadas por filtración se lavaron con etanol. Después de retirar todo el etanol, se obtuvo de nuevo un 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. Precipitó inmediatamente un sólido de color verde. Después de 3 horas a -20 ºC, la suspensión se retiró 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 ºC durante 5 h para proporcionar un polvo de color verde oscuro como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(N\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2\cdot H_2O$.

7.1 EtOH/H_2O (2:1, v/v), referencia

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

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), en agua, Mw: 630): 271 nm (11794), 554 nm (258), 639 nm (275).

IR (gránulo 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 por UPLC confirmó un 12,45 % de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ libre.

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

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

7.2 H_2O, referencia

Agua desmineralizada: 40 ml; para producir un polvo de color verde, con una pureza UV-Vis de un 63,8 %, y un rendimiento de un 54 %.

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$, en agua, Mw: 630): 271 nm (8100), 554 nm (209), 639 nm (208).

IR (gránulo 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 por UPLC confirmó que la cantidad de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ libre fue de un 6,79 %.

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

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

Ejemplo 8: preparación de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ sólido usando disolventes no acuosos para la complejación.

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 4 mmol) en diferentes disolventes (10 ml a 40 ml), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2$ (99 % de pureza, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC (como para CH_2Cl_2, 40 ºC durante 30 min). Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente 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 5 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Después de agitación durante otros 20 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con etanol. En cada caso, se evaporó el disolvente en la solución de color verde (temperatura del baño de agua < 45 ºC), con la obtención de un aceite de color verde oscuro, que se recogió en etanol (20 ml). Las sales de color blanco insolubles separadas por filtración se lavaron con etanol. Después de retirar todo el etanol, se obtuvo de nuevo un 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. Precipitó inmediatamente un sólido de color verde. Después de 3 horas a -20 ºC, la suspensión se retiró 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 ºC durante 5 h para proporcionar un polvo de color verde oscuro como $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2\cdot H_2O$.

8.1 Etanol como disolvente

Etanol: 10 ml: se aisló un polvo de color verde que tenía una pureza por UV-Vis de un 100 %, y un rendimiento de un

96,3 %.

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), en agua, Mw: 630): 271 nm (13332), 554 nm (317), 639 nm (327).

IR (gránulo 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 por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre.

Análisis de agua (método de Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; encontrado: 4,71 %.

8.2 Metanol como disolvente

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

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), en agua, Mw: 630): 271 nm (13388), 554 nm (308), 639 nm (318).

Anal. calc. para $[Mn_2O_2(CH_3COO)(C_{18}H_{40}N_6)]Cl_2 \cdot H_2O$ ($C_{20}H_{45}Cl_2Mn_2N_6O_5$): C 38,11, H 7,20, N 13,33; encontrado: C 38,33, H 7,63, N 12,57 %.

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

MS-ES^+: m/e 270,6.

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

La cantidad de cloruro total fue de un 11,07 %.

Análisis de agua (método de Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; encontrado: 3,80 %.

8.3 Diclorometano como disolvente.

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

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), en agua, Mw: 630): 271 nm (13114), 554 nm (314), 639 nm (340).

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

Análisis de agua (método de Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; encontrado: 1,92 %.

8.4 Acetonitrilo como disolvente.

Acetonitrilo: 10 ml: se aisló un polvo de color verde que tenía una pureza por UV-Vis de un 85,3 %, y un rendimiento aislado de un 87,2 %.

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$, en agua, Mw: 630): 271 nm (11345), 554 nm (265), 639 nm (280).

IR (gránulo de KBr): 3433 br, 2923m, 1642m, 1567m, 1499w, 1460m, 1396m, 1341w, 1058m, 1033m, 1004w, 912w, 780w, 744w, 678w, 613w cm^{-1}.

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

La cantidad de cloruro total fue de un 14,07 %.

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

encontrado: 1,39 %.

8.5 Acetona como disolvente.

Acetona: 30 ml: para producir un polvo de color verde que tiene una pureza por UV-Vis de un 88,1 %, y un rendimiento aislado de un e 83,6 %.

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

IR (gránulo 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}.

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

Análisis de agua (método de Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; encontrado: 2,66 %.

8.6 Tetrahidrofurano (THF) como disolvente.

THF: 40 ml: para producir un polvo de color verde de una pureza por UV-Vis de un 70,8 %, y un rendimiento aislado de un 62,3 %.

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

IR (gránulo 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 por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

Análisis de agua (método de Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; encontrado: 1,53 %.

Ejemplo 9: preparación de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ disuelto en una solución orgánica

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 4 mmol) en diferentes disolventes (10 ml a 20 ml), se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2$ (99 % de pureza, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente 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 verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Después de agitación durante otros 20 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con disolventes. A continuación, la mezcla alcanzó de 20 ml a 40 ml por 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 de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm, 554 nm, y 639 nm, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ con Mw 612) en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 271 nm (13200 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 554 nm (315 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$), 639 nm (325 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$).

10.1 Etilenglicol como disolvente.

Etilenglicol: 10 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 28 ml; veces diluida: 50 veces y 2000 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 1,052
554 nm: 0,905
639 nm: 0,869

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

10.2 1,2-Propilenglicol como disolvente.

1,2-Propilenglicol: 10 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 40 ml; veces diluida: 40 veces y 1600 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 0,937
554 nm: 0,832
639 nm: 0,860

De ese modo, la conversión media por UV-Vis fue de un 107,1 %; la solución contenía un 6,18 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,074 g/ml.

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

La cantidad de cloruro total fue de un 1,35 %.

10.3 1,3-Propilenglicol como disolvente.

1,3-Propilenglicol: 10 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 35 ml; veces diluida: 40 veces y 1600 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 1,048
554 nm: 0,990
639 nm: 1,040

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

10.4 Dimetilformamida (DMF) como disolvente.

DMF: 10 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 30 ml; veces diluida: 40 veces y 1600 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 1,295
554 nm: 1,152
639 nm: 1,120

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en el complejo de Mn.

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

10.5 Dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente.

DMSO: 20 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 40 ml; veces diluida: 40 veces y 1600 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 0,625
554 nm: 0,744
639 nm: 0,680

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$ libre en las soluciones de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-DTNE})]Cl_2$.

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

Los disolventes, etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol se pueden usar con facilidad para mezclarse con otras soluciones (por ejemplo, agua, formulaciones que contienen tensioactivos, para varias aplicaciones tales como limpieza doméstica e industrial, tratamiento textil, etc.

Ejemplo 11: preparación de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ por complejación en soluciones no acuosas, aislamiento en soluciones acuosas.

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 4 mmol) en diferentes disolventes, se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2$ (99 % de pureza, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC para tolueno o 40 ºC para CH_2Cl_2. La mezcla se enfrió a continuación en un baño de agua con hielo y se agitó durante otros 10 min. La mezcla preparada recientemente 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 verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Después de agitación durante otros 20 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con agua. El filtrado se dividió en dos fases. La fase de agua se separó a continuación directamente a través de un embudo de separación. Se retiraron las trazas de los compuestos volátiles durante 20 min al vacío. La mezcla alcanzó 25 ml por adición de agua de 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 de UV-Vis para las longitudes de onda de 244 nm, 554 nm, y 639 nm, se calcularon la concentración en la solución de trabajo y la conversión, basándose en el coeficiente de extinción molar de $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ con Mw 612 en agua para un 100 % de pureza, ε ($mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$): 271 nm (13200 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 554 nm (315 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), 639 nm (325 $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$).

11.1 Tolueno como disolvente.

Tolueno: 30 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 25 ml; veces diluida: 50 veces y 2000 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 0,924
554 nm: 0,883
639 nm: 0,901

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ libre.

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

11.2 Diclorometano como disolvente.

CH_2Cl_2: 30 ml; volumen de la solución contenido el catalizador: 25 ml; veces diluida: 50 veces y 2000 veces; extinción UV-Vis:
271 nm: 1,162
554 nm: 1,059
639 nm: 1,090

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$ libre.

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

Ejemplo 12: preparación de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](PF_6)_2$ sólido

En atmósfera de N_2, a Me_4-DTNE (95 % de pureza, 10 mmol) en disolventes, se añadió una mezcla sólida de $MnCl_2\cdot 4H_2O$ (22 mmol) y NaAc (5 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, la mezcla preparada recientemente 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 verde oscuro-pardo. La mezcla se agitó a continuación durante 20 min en un baño de agua en hielo y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (6,25 mmol). Después de agitación durante otros 20 min, se añadió una solución acuosa de KPF_6 (30 mmol) en 75 ml de agua mQ. Se añadieron 50 ml de acetonitrilo para disolver el precipitado de color verde 5 min después. Después de agitación durante otros 10 -15 min, la mezcla se filtró para retirar el sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con acetonitrilo. A continuación, la mezcla alcanzó 260 ml o 170 ml por adición de acetonitrilo. Todos los disolventes en la solución de color verde se evaporaron (temperatura del baño de agua < 45 ºC). El residuo de color verde oscuro se evaporó conjuntamente con etanol y acetato de etilo para facilitar la retirada de la mayoría del agua remanente. El residuo de color verde oscuro se recogió en acetonitrilo (125 ml), y las sales de color blanco insolubles separadas por filtración se lavaron con acetonitrilo. Se realizó una evaporación parcial de acetonitrilo, se añadió agua (50 ml), y a continuación se evaporó el resto del acetonitrilo para dejar un sólido de color verde y una

pequeña cantidad de agua. La suspensión se puso en una nevera de -25 ºC durante una noche, y se retiró por filtración. El sólido de color verde se lavó con agua fría, etanol, y n-hexano, y se secó al vacío a 45 ºC durante 5 h para proporcionar un polvo de color verde oscuro como $[(Mn_2(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)(Me_4\text{-}DTNE)](PF_6)_2$.

12.1 EtOH/H_2O(2:1, v/v) como disolvente (referencia, procedimiento de acuerdo con la técnica anterior)

Etanol/agua (2:1, v/v): 100 ml. Polvo de color verde aislado, pureza por UV-Vis de un 95,9 %, y un rendimiento aislado de un 72,3 %.

Espectro UV-Vis (ε: $mol^{-1}\cdot l\cdot cm^{-1}$), en acetonitrilo, Mw 831): 271 nm (15442), 554 nm (342), 639 nm (387).

Anal. calc. para $C_{20}H_{43}F_{12}Mn_2N_6O_4P_2$: C 28,89, H 5,21, N 10,11; encontrado: C 28,79, H 5,21, N 10,25 %.

IR (gránulo 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 por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)](PF_6)_2$ libre.

La cantidad de agua fue de un 1,78 % mediante el método de Karl-Fischer.

12.2 Etanol como disolvente.

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

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

Anal. calc. para $C_{20}H_{43}F_{12}Mn_2N_6O_4P_2$: C 28,89, H 5,21, N 10,11; encontrado: C 28,77, H 5,22, N 10,19 %.

IR (gránulo 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}.

MS-ES^+: m/e 270,6.

El análisis por UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4\text{-}DTNE)](PF_6)_2$ libre.

La cantidad de agua fue de un 0,55 % mediante el método de Karl-Fischer.

Ejemplo 13: preparación de $[Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)]Cl_2\cdot 3H_2O$

En atmósfera de N_2, la mezcla de Me_3-TACN (99 % de pureza, 10 mmol), cloruro de manganeso (II) (11 mmol) en 20 ml de agua (6,1) o 20 ml de etanol (6,2) se agitó durante 20 min a 35 ºC. Después de otra agitación durante 10 min enfriada en un baño de agua con hielo, una mezcla preparada recientemente 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 pardo oscuro/rojo. La mezcla se agitó adicionalmente durante 20 min en un baño de hielo y durante otros 40 min a temperatura ambiente. Se añadió HCl 1 M (5,2 mmol) y se agitó durante 30 min con el fin de ajustar el valor de pH a 5. La mezcla de color rojo vino se filtró para retirar un sólido de color pardo y el lecho de filtración se lavó con etanol. El filtrado se redujo al vacío (baño de agua: 35 ºC -40 ºC) para proporcionar un aceite de color rojo. El residuo se disolvió en etanol, y las sales de color blanco insolubles separadas por 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 que se obtuvo un sólido de color rojo, que se secó al vacío a 45 ºC durante 6 h para proporcionar un sólido de color rojo como $[Mn_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]Cl_2\cdot 3H_2O$.

13.1: Agua como disolvente de complejación

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

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

El análisis por UPLC confirmó cantidades trazas de $[H_2(Me_3\text{-}TACN)]Cl_2$ libre.

La cantidad de cloruro total fue de un 12,35 %.

13.2 Etanol como disolvente de complejación

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

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

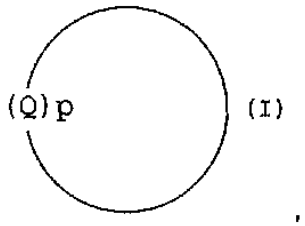
El análisis por UPLC confirmó cantidades trazas de $[H_2(Me_3\text{-TACN})]Cl_2$ libre.

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

Los resultados mostrados en las secciones 6.1 y 6.2 indicaron que ambos disolventes (disolventes acuosos frente a no acuosos) son adecuados para formar complejos, mientras que el disolvente no acuoso exhibe la ventaja de que el disolvente no acuoso se puede retirar con mayor facilidad por evaporación que el disolvente acuoso.

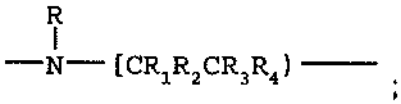
REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso de un ligando de fórmula (I):

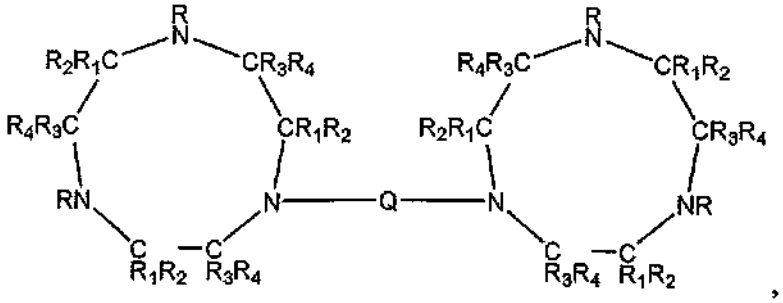


(en la que:

Q =



p es 3;
R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C_1-C_6, CH_2CH_2OH, CH_2COOH y piridin-2-ilmetilo o uno de R está unido al N de otro Q desde otro anillo a través de un puente de etileno o de propileno mediante lo cual proporcionan un ligando de la siguiente estructura:



en la que Q es el puente de etileno o de propileno; y
R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C_1-C_4 y alquil C_1-C_4hidroxi) y tienen un contraión no coordinante seleccionado entre cloruro, bromuro, sulfato, nitrato, acetato y benzoato; y menos de un 14 % en peso de agua, comprendiendo el método secar por pulverización o liofilizar una mezcla que comprende el catalizador y más de un 20 % en peso de agua.

2. El método de la reivindicación 1 en el que Q, si estuviera presente, es un puente de etileno.

3. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 en el que el polvo comprende menos de un 12 % en peso de agua.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el método comprende además la síntesis del catalizador, antes del secado por pulverización o la liofilización, en el que la complejación entre el ion o los iones de manganeso y el ligando de fórmula (I) se efectúa en una mezcla de complejación que comprende más de un 6 % en peso de agua.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

(i) el ligando se selecciona entre 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me_3-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me_4-DTNE);
(ii) el catalizador es una sal de los complejos metálicos $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]^{2+}$, $[(Mn^{III})_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_2(Me_3\text{-}TACN)_2)]^{2+}$ o $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]^{2+}$; o
(iii) el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}$

$O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](CH_3COO)_2$, $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2](NO_3)_2$ y $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)](NO_3)_2$.

6. El método de la reivindicación 5, en el que el catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$ o $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el secado por pulverización o la liofilización son de una mezcla acuosa, por ejemplo una solución.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polvo se seca además a presión reducida después de la etapa de secado por pulverización o liofilización, de un modo tal que el polvo resultante comprende menos de un 10 % en peso de agua, por ejemplo menos de un 6 % en peso de agua.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla se seca por pulverización y el secado por pulverización comprende

(a) dispersar la mezcla del catalizador de metal de transición que está comprendida en forma de gotas en una torre de pulverización; y
(b) suministrar un gas caliente a una temperatura de entre 70 y 150 ºC a la torre de pulverización, y que tiene una temperatura de salida comprendida entre 20 y 90 ºC,

mediante lo cual se proporciona el polvo secado por pulverización.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla que se seca por pulverización comprende además una sal inorgánica, en el que opcionalmente la sal se selecciona entre el grupo que consiste en sales de citrato, cloruro, fosfato, sulfato, o acetato de sodio, potasio, calcio o magnesio, por ejemplo en el que la sal es cloruro de sodio.

11. Polvo que comprende un catalizador de metal de transición de manganeso como se define en la reivindicación 1, entre un 5 y un 95 % en peso de una sal inerte y menos de un 14 % en peso de agua.

12. El polvo de la reivindicación 11, que comprende además menos de un 12 % en peso de agua, menos de un 10 % en peso de agua o menos de un 6 % en peso de agua.

13. El polvo de la reivindicación 11 o de la reivindicación 12, que comprende entre un 5 y un 95 % en peso NaCl, por ejemplo entre un 25 y un 75 % en peso de NaCl.

14. El polvo de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el catalizador es como se define en la reivindicación 5.

15. El polvo de la reivindicación 14, en el que el catalizador es $[(Mn^{IV})_2(\mu\text{-}O)_3(Me_3\text{-}TACN)_2]SO_4$ o $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(Me_4\text{-}DTNE)]Cl_2$.