



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1711347 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200380102666.8

(22) 申请日 2003.10.21

(30) 优先权数据

02405929.7 2002.10.30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.04.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2003/011636 2003.10.21

(87) PCT申请的公布数据

W02004/039934 EN 2004.05.13

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 G·施林戈洛夫 T·维普雷奇特

U·海恩滋 A·施奈德

M·-J·杜比斯 F·巴奇曼恩

M·哈泽恩坎普 T·埃里斯

C·温森滋 J·丹纳彻尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 王景朝

(51) Int. Cl.

C11D 3/395(2006.01)

C11D 3/16(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C11D 3/39(2006.01)

(56) 对比文件

US 5362421 A, 1994.11.08, 权利要求1-4.

US 5362421 A, 1994.11.08, 权利要求1-4.

审查员 郑红蕾

权利要求书 7 页 说明书 49 页

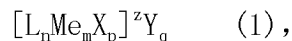
(54) 发明名称

金属配合物化合物作为氧化催化剂的用途

(57) 摘要

式(1)和/或(1') $[L_nMe_mX_p]^+Y_q(1)$ 、 $[L'_nMe_mX_p]^+Y_q(1')$ 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的用途,其中所有取代基如权利要求书中所定义,以及新的金属配合物化合物和新的配体。

1. 至少一种式 (1) 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的用途, 该催化剂作为洗涤过程中对纺织材料上的污点或污垢进行漂白或防止泳移性染料的再沉积、硬表面的清洁或造纸中的漂白的催化剂,



其中

Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

X 是配位基, 其选自 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 HOO^- 、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 和 $HCOO^-$,

n 和 m 各自彼此独立地是 1-8 的整数,

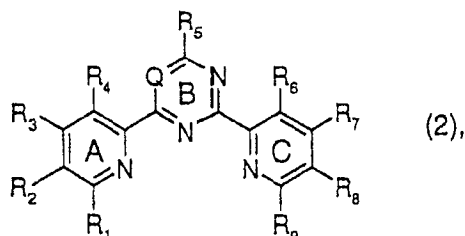
p 是 0-32 的整数,

z 是金属配合物的电荷, 其值为 8- 至 8+ 的整数,

Y 是抗衡离子, 其选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、柠檬酸根、酒石酸根或草酸根,

$q = z / (Y \text{ 的电荷})$, 以及

L 是一种式 (2) 的配体



其中

Q 是 $=N-$ 或 $=CH-$,

R_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$,

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自彼此独立地是氢; 未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中

R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 、 $-OR_{12}$ 、 $-NR_{13}R_{14}$ 、 $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ 、 $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ 、 $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$ 、 $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$ 、 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基,

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基, 或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1-C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中氮原子被任选季铵化。

2. 权利要求 1 的用途, 其中 Me 是 II、III、IV 或 V 氧化态的锰。

3. 权利要求 1 的用途, 其中 Me 是 II、III 或 IV 氧化态的铁。

4. 权利要求 1-3 任一项的用途, 其中

n 是 1-4 的整数。

5. 权利要求 1-3 任一项的用途, 其中

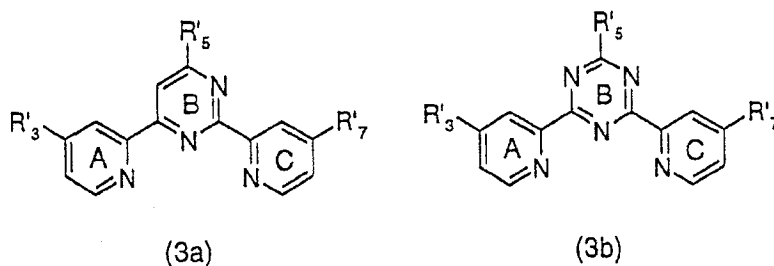
m 是 1 或 2 的整数。

6. 权利要求 1-3 任一项的用途, 其中

p 是 0-4 的整数。

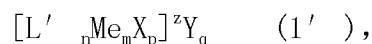
7. 权利要求 1-3 任一项的用途, 其中芳基是各自未取代的或被下列基团取代的苯基或萘基: C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基。

8. 权利要求 1 的用途, 其中 L 是式 (3a) 和 / 或 (3b) 的化合物



其中 R'₅ 是 -OH 或 -NH₂, R'₃ 和 R'₇ 如权利要求 1 中 R₃ 和 R₇ 的定义。

9. 权利要求 1-3 任一项的用途, 其中所述金属配合物化合物具有下式 (1') :



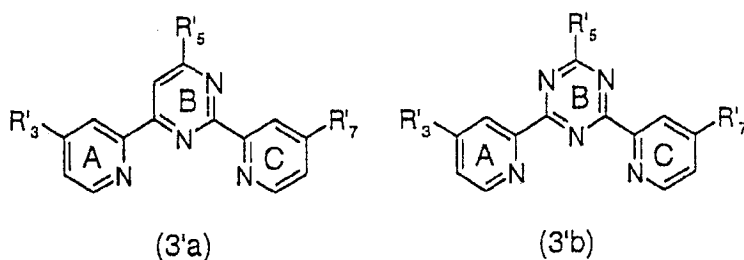
其中

Me、X、n 和 m、p、z、Y 和 q 具有在权利要求 1 中所给出的定义, L' 如权利要求 1 中 L 的定义,

条件是

取代基 R₁-R₉ 中的至少一个含有没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

10. 权利要求 9 的用途, 其中 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的化合物



其中 R'₅ 是 -OH 或 -NH₂, R'₃ 和 R'₇ 各自独立地是未取代的或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基; 氰基; 硝基; -COOR₁₁ 或 -SO₃R₁₁, 其中

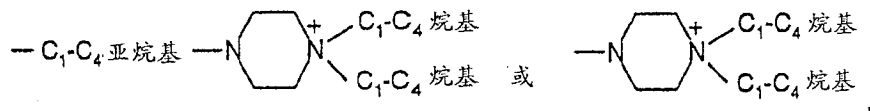
R₁₁ 在每种情况下是氢、阳离子、C₁-C₄ 烷基或苯基; -SR₁₂、-SO₂R₁₂ 或 -OR₁₂, 其中 R₁₂ 在每种情况下是氢、C₁-C₁₄ 烷基或苯基; -N(CH₃)-NH₂ 或 -NH-NH₂; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基, 其中所述的氮原子任选地被季铵化; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基 -NR₁₃R₁₄; 其中

R₁₃、R₁₄ 和 R₁₅ 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基、未取代的苯基或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基, 或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代,其中所述的氮原子任选地被季铵化。

11. 权利要求 10 的用途,其中

(i) 取代基 R'_3 和 R'_7 中的至少一个是下面基团之一:



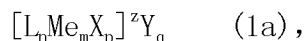
其中所述的无支链的或支链的亚烷基是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,其彼此相互独立地是无支链的或支链的,是未取代的或取代的,以及其中所述的哌嗪环是未取代的或取代的。

12. 权利要求 9 的用途,其中 L' 含有 1 个季铵化的氮原子。

13. 权利要求 9 的用途,其中 L' 含有 2 个或 3 个季铵化的氮原子。

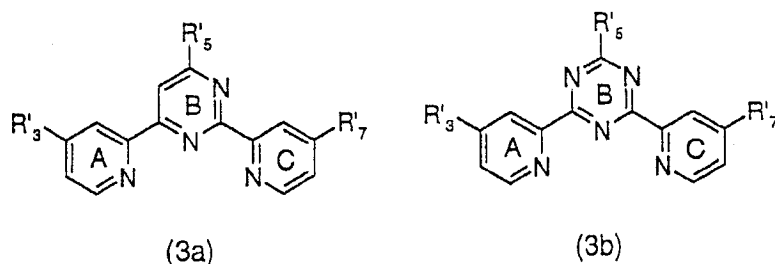
14. 权利要求 1-3 任一项的用途,其中所述的氧化反应使用分子氧和 / 或空气进行。

15. 式 (1a) 的金属配合物化合物



其中所有取代基如权利要求 1 中所定义。

16. 权利要求 15 的式 (1a) 的金属配合物化合物,其中 L 是式 (3a) 和 / 或 (3b) 的化合物



其中

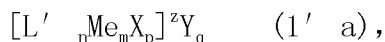
R'_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$, 以及

R'_3 和 R'_7 各自彼此独立地是氢; C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 烷基部分被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中 R_{12} 是氢、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基、或者是被 N-单-或 N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基-(烷基部分被羟基取代)、N-苯氨基-、N-萘基氨基-、苯基-、苯氧基-或萘氧基-取代的苯基, 以及

R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或被 N-单-或 N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基-、N-苯氨基-、N-萘基氨基-、苯基-、苯氧基-或萘氧基取代的苯基, 或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代。

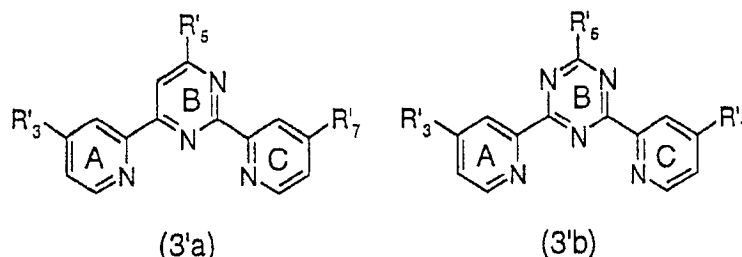
17. 式 (1' a) 的金属配合物化合物



其中 L' 与权利要求 1 中的 L 的定义相同,且其它取代基如权利要求 1 中所定义,条件是,

取代基 R_1 - R_9 中的至少一个含有没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

18. 权利要求 17 的式 (1' a) 的金属配合物化合物,其中 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的化合物



其中 R'_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$, R'_3 和 R'_7 各自独立地是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基;氰基;硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$, 其中

R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$, 其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1 - C_{14} 烷基或苯基; $-N(CH_3)-NH_2$ 或 $-NH-NH_2$;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基,其中所述的氮原子任选地被季铵化;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基- $N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基- $-NR_{13}R_{14}$;其中

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基,或者

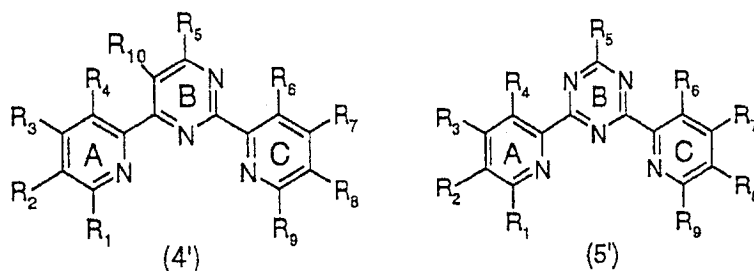
R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代,其中所述的氮原子任选地被季铵化,并且任选地 R'_3 和 R'_7 还可以是氢,条件是 (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是基团 $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 如权利要求 1 所定义,以及 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基,或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1 - C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中氮原子被任选季铵化;或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

R_{12} 如权利要求 1 所定义,以及 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1 - C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中氮原子被任选季铵化,其中至少一个没有与环 A、B 和 / 或 C 之一连接的氮原子被季铵化。

19. 权利要求 9 所定义的配体 L', 其具有式 (4') 或 (5')



其中

R_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$ 和

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自彼此独立地是氢；未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是取代的或未取代的芳基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ ； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ；

$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ，其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基，以及

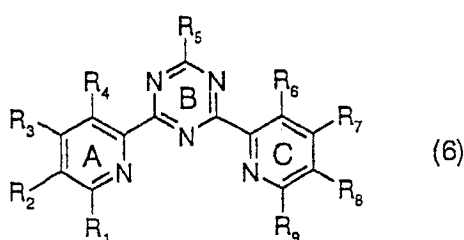
R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基，或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1 - C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环，其中氮原子被任选季铵化，

条件是

取代基 R_1 - R_4 和 R_6 - R_{10} 中的至少一个含没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

20. 权利要求 1 所定义的配体 L，其具有式 (6)



其中

R_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$ 和

R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自彼此独立地是氢；未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是取代的或未取代的芳基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ ； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ；

$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ；

$-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, 以及

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, 或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1-C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中氮原子被任选季铵化,

以及

R_3 是被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基、卤素、氰基、硝基、羧基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N -单-或 N , N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基; 取代的 C_1-C_8 烷基或者是取代的或未取代的芳基; $-CH_3$; C_3-C_{18} 烷基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$;

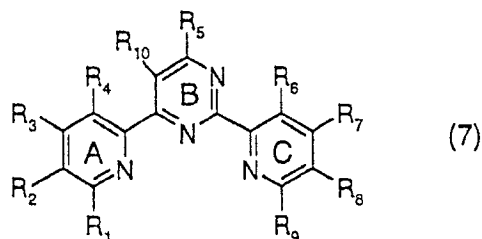
$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, 以及

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, 或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1-C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中氮原子被任选季铵化。

21. 权利要求 1 所定义的配体 L, 其具有式 (7)



其中

R_5 是 $-OH$ 或 $-NH_2$, 以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自彼此独立地是氢; 未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基或者是取代的或未取代的芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$;

$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的、取代或未取

代的芳基,以及

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基,或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1 - C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中氮原子被任选季铵化,

以及

R_7 是被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、羟基、磺基、卤素、氰基、硝基、羧基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基;取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是取代的或未取代的芳基; $-CH_3$; C_3 - C_{18} 烷基;氰基;F;Br;I;硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$;

$-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚 烷 基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚 烷 基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚 烷 基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚 烷 基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚 烷 基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基,以及

R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基,或者

R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被 C_1 - C_4 烷基-取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中氮原子被任选季铵化。

22. 一种洗涤、清洗或漂白组合物,其含有:

II) 50% 的 A) 一种阴离子型表面活性剂和 / 或 B) 一种非离子型表面活性剂,

III) 0-70% 的 C) 一种助洗剂物质,

IV) 1-99% 的 D) 一种过氧化物,

IV) E) 0.005-2% 的权利要求 15 的式 (1a) 的至少一种金属配合物化合物,

在每种情况下的百分比为重量百分比,以组合物的总重量为基准计,以及

V) 水加至 100%。

金属配合物化合物作为氧化催化剂的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及具有嘧啶或三嗪二嘧啶配体或这些配体混合物的金属配合物化合物作为氧化催化剂的用途。本发明还涉及含这些金属配合物化合物的制剂、新的金属配合物化合物以及新的配体。

[0002] 所述的金属配合物化合物尤其是用于增强过氧化物作用,例如在纺织材料的处理中,同时没有对纤维和染色造成任何明显的损害。

[0003] 所述的金属配合物化合物还可以在使用分子氧和 / 或空气的氧化反应中用作催化剂,即,在没有过氧化物和 / 或过氧化物生成物质的氧化反应中用作催化剂。

背景技术

[0004] 含过氧化物的漂白剂已很长时间被用于洗涤和清洗过程。在 90℃ 及以上的液体温度下,它们具有极好的作用,但是在较低的温度下,它们的性能显著降低。各种过渡金属离子以合适盐的形式加入,含这些阳离子的配位化合物激活 H_2O_2 是已知的。以这样的方式,可能增加 H_2O_2 、释放 H_2O_2 的前体以及其它过氧化物的漂白作用,这些物质的漂白作用在较低的温度下是不令人满意的。从实际角度来看,这方面是重要的,尤其是对于过渡金属离子和配体的组合,其中过氧化物激活作用不仅在底物氧化趋势增加中显示出来,而且在类似于催化酶的歧化反应中显示出来。后者的激活作用,在目前情况下是不理想的,可能甚至损害 H_2O_2 及其衍生物的漂白作用,这种漂白作用在低温下是不够的。

[0005] 在具有有效漂白作用的 H_2O_2 激活方面,具有各种配体的锰络合物的单核和多核变体,尤其是 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷及任选含氧桥连配体,目前被认为是特别有效的。这些催化剂在使用条件下足够稳定,并且含有一种生态上可接受的金属阳离子 Mn^{n+} ,但是令人遗憾地是,使用它们对染料和纤维造成相当大的损害。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供改进的氧化过程的金属配合物催化剂,它们满足上述需求,并且尤其是提高绝大多数各种应用领域中过氧化物化合物的作用,同时不会造成任何明显的损伤。

[0007] 因此,本发明涉及至少一种式 (1) 的金属配合物作为氧化反应催化剂的用途

[0008] $[L_n Me_m X_p]^z Y_q$ (1),

[0009] 其中 Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

[0010] X 是配位基或桥连基,

[0011] n 和 m 各自彼此独立地是 1-8 的整数,

[0012] p 是 0-32 的整数,

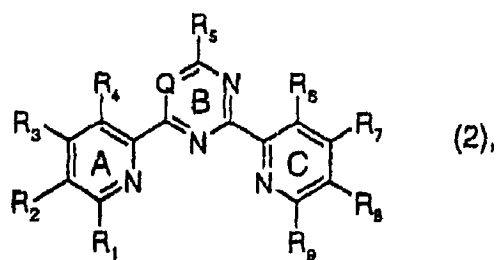
[0013] z 是金属配合物的电荷,

[0014] Y 是抗衡离子,

[0015] $q = z / (Y \text{ 的电荷})$, 以及

[0016] L 是一种式 (2) 的配体

[0017]



[0018] 其中

[0019] Q 是 N 或 CR₁₀,

[0020] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 各自彼此独立地是氢;未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基;氰基;卤素;硝基;-COOR₁₁ 或 -SO₃R₁₁, 其中

[0021] R₁₁ 在每种情况下是氢,阳离子、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基;-SR₁₂、-SO₂R₁₂ 或 -OR₁₂, 其中

[0022] R₁₂ 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基;-NR₁₃R₁₄;- (C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;

[0023] -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;- (C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄]₂;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂;-N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 或 -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, 其中

[0024] R₁₂ 如上所定义,以及

[0025] R₁₃、R₁₄ 和 R₁₅ 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基,或者

[0026] R₁₃ 和 R₁₄ 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环。

[0027] 作为催化剂的特定用途是在使用分子氧和 / 或空气的氧化反应中使用。

[0028] 烷基、芳基、亚烷基或 5-、6- 或 7- 元环的合适取代基尤其是 C₁-C₄ 烷基;C₁-C₄ 烷氧基;羟基;磺基;硫酸根合;卤素;氰基;硝基;羧基;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单- 或 N, N- 二-C₁-C₄ 烷基氨基;N- 苯基氨基;N- 萘基氨基;苯基;苯氧基或萘氧基。

[0029] 式 (2) 化合物中所提及的 C₁-C₁₈ 烷基例如是直链或支链烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选给出的是 C₁-C₁₂ 烷基,尤其是 C₁-C₈ 烷基,优选是 C₁-C₄ 烷基。所提及的烷基可以是未取代的或例如被羟基、C₁-C₄ 烷氧基、磺基或硫酸根合取代,尤其被羟基取代。相应的未取代的烷基是优选的。尤其特别优选给出的是甲基和乙基,尤其是甲基。

[0030] 对于式 (2) 化合物,可以考虑的芳基的例子是苯基或萘基,它们各自是未取代的或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单- 或 N, N- 二-C₁-C₄ 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代,其中所述的氨基可以被季铵化。优选的取代基是 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、苯基和羟基。尤其优选给出的是相应的苯基。

[0031] 式 (2) 化合物中所述的 C₁-C₆ 亚烷基例如是直链或支链亚烷基,例如亚甲基、亚乙

基、亚正丙基或亚正丁基。 C_1 - C_4 亚烷基是优选的。所提及的亚烷基可以是未取代的或取代的,例如被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代。

[0032] 在式 (1) 和 (2) 的化合物中,卤素优选是氯、溴或氟,尤其优选给出的是氯。

[0033] 式 (1) 和 (2) 化合物中可以考虑的阳离子的实例包括碱金属阳离子,例如锂、钾和尤其是钠阳离子,碱土金属阳离子,例如镁和钙阳离子,以及铵阳离子。碱金属阳离子,尤其是钠阳离子是优选的。

[0034] 在式 (1) 的化合物中,Me 的合适金属离子例如是 II-V 氧化态的锰,III 和 IV 氧化态的钛,I-IV 氧化态的铁,I-III 氧化态的钴,I-III 氧化态的镍以及 I-III 氧化态的铜,尤其优选给出的是锰,尤其是 II-IV 氧化态的锰,优选 II 氧化态的锰。同样感兴趣的是 IV 氧化态的钛、II-IV 氧化态的铁、II-III 氧化态的钴、II-III 氧化态的镍以及 II-III 氧化态的铜,尤其是 II-IV 氧化态的铁。

[0035] 对于式 (1) 化合物中的基团 X,可以考虑的例如是 CH_3CN ; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $R_{16}COO^-$; $R_{16}O^-$; $LMeO^-$ 和 $LMeOO^-$, 其中 R_{16} 是氢、 $-SO_3C_1-C_4$ 烷基、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基, C_1 - C_{18} 烷基、芳基、L 和 Me 具有在上下文中给出的所述定义和优选含义。尤其优选地, R_{16} 是氢; C_1 - C_4 烷基; 磺基苯基或苯基,尤其是氢。

[0036] 作为式 (1) 化合物中的抗衡离子 Y,可以考虑的例如是 $R_{17}COO^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $R_{17}SO_3^-$; $R_{17}SO_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- 和 I^- , 其中 R_{17} 是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基。作为 C_1 - C_{18} 烷基或芳基的 R_{17} 具有在上下文中所给出的含义和优选含义。尤其优选地, R_{17} 是氢; C_1 - C_4 烷基; 苯基或磺基苯基,尤其是氢或 4- 磺基苯基。因此,抗衡离子 Y 的电荷优选是 1- 或 2-, 尤其是 1-。

[0037] Y 还可以是常规的有机抗衡离子,例如柠檬酸根、草酸根或酒石酸根。

[0038] 对于式 (1) 化合物, n 优选为 1-4 的整数,优选 1 或 2,尤其是 1。

[0039] 对于式 (1) 化合物, m 优选为 1 或 2 的整数,尤其是 1。

[0040] 对于式 (1) 化合物, p 优选为 0-4 的整数,尤其是 2。

[0041] 对于式 (1) 的化合物, z 优选是 8- 至 8+ 的整数,尤其是 4- 至 4+ 的整数,尤其优选是 0 至 4+ 的整数。z 更尤其是数 0。

[0042] 对于式 (1) 的化合物, q 优选是 0-8 的整数,尤其是 0-4 的整数,尤其优选是数 0。

[0043] 式 (2) 化合物中的 R_{11} 优选是氢、阳离子、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{11} 是氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基,尤其是氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子。

[0044] 式 (2) 化合物中的 R_{12} 优选是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{12} 是氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基,更尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基,优选是氢。可以提及的式 $-OR_{12}$ 基团的实例是羟基和 C_1 - C_4 烷氧基,例如甲氧基和,尤其是乙氧基。

[0045] 当式 (2) 化合物中的 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环时,所述环优选是未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷 (azepane) 环,其中所述的氨基可以被季铵化,在这种情况下,与三个环 A、B 或 C 之一没有直接连接的氮原子优选被季铵化。

[0046] 所述的哌嗪环例如在没有与吡啶环键合的氮原子处可以被一个或两个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代。此外, R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 优选是氢、未取代的或羟基

取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基、未取代的或羟基取代的苯基，尤其是氢或未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基，优选是氢。

[0047] 优选在式 (2) 的配体 L 中， R_5 不是氢。

[0048] 式 (2) L 中的 R_5 优选是 C_1-C_{12} 烷基；未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ 其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ，其中 R_{12} 可以具有上面所给出的一种含义，以及 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基，或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环，其中所述的氮原子可以被季铵化。

[0049] 式 (2) L 中的 R_5 尤其优选是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基；氰基；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ ，其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1-C_4 烷基或苯基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ ，其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1-C_4 烷基或苯基； $-N(CH_3)-NH_2$ 或 $-NH-NH_2$ ；氨基；烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基；或未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0050] 式 (2) L 中的 R_5 尤其非常优选 C_1-C_4 烷氧基；羟基；未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基或羟基取代的苯基；肼；氨基；烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基；或未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0051] 作为式 (2) L 中的基团 R_5 ，尤其重要的是 C_1-C_4 烷氧基；羟基；肼；氨基；烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基；以及未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0052] 作为式 (2) L 中的基团 R_5 ，尤其非常重要的是 C_1-C_4 烷氧基；羟基；烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基；以及未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。在这些当中，羟基是尤其感兴趣的。

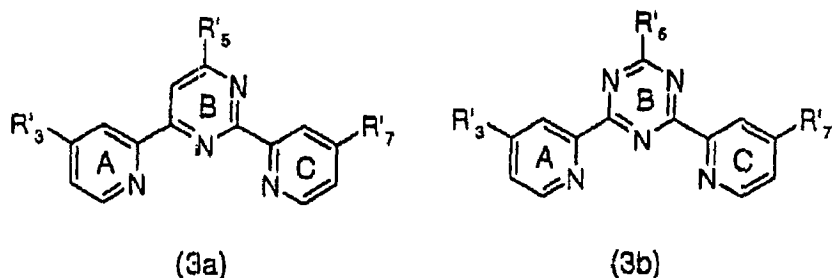
[0053] 上面对于 R_5 给出的优选含义也同样适于式 (2) L 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} ，但是这些基团还可以是氢。

[0054] 根据本发明的一种实施方案，式 (2) L 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是氢，式 (2) L 中的 R_5 是一个除氢外的、具有上面所述定义和优选定义的基团。

[0055] 根据本发明的另一种实施方案，式 (2) L 中的 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是氢，式 (2) L 中的 R_3 、 R_5 和 R_7 是一个不是氢的基团，该基团中的每一个适用于上面对于 R_5 所示的定义和优选含义。

[0056] 作为配体 L 优选的是式 (3a) 和 / 或 (3b) 的那些：

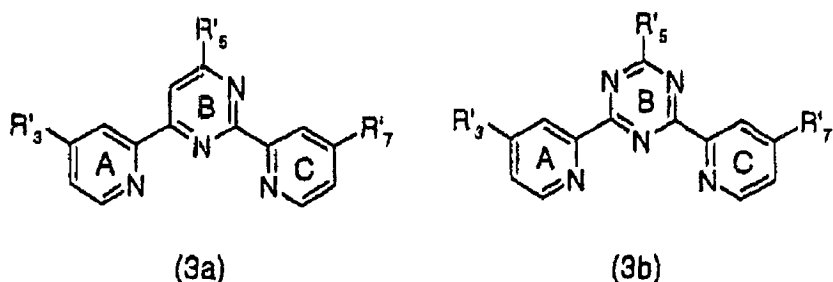
[0057]



[0058] 其中 R'_3 和 R'_7 具有如上面对 R_3 和 R_7 所示定义和优选含义, R'_5 具有如上面对 R_5 所示定义和优选含义。

[0059] 尤其优选的配体 L 是式 (3a) 和 / 或 (3b) 的那些:

[0060]



[0061] 其中

[0062] R'_5 是 C_1 - C_4 烷氧基;羟基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基;或 $-NR_{13}R_{14}$;-(C_1 - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1$ - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1$ - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}]_2$;或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0063] R_{12} 是氢; C_1 - C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基-(烷基部分被羟基取代)、N-苯氨基-、N-萘基氨基-、苯基-、苯氧基-或萘氧基取代的苯基,以及

[0064] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基,或者

[0065] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代,尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,以及

[0066] R'_3 和 R'_7 各自彼此独立地是氢; C_1 - C_4 烷氧基;羟基;烷基部分被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基;或 $-NR_{13}R_{14}$;-(C_1 - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1$ - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1$ - C_6 亚烷基)- $-NR_{13}R_{14}]_2$;或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0067] R_{12} 是氢; C_1 - C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基-(烷基部分被羟基取代)、N-苯氨基-、N-萘基氨基-、苯基-、苯氧基-或萘氧基取代的苯基,以及

[0068] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基,或者

[0069] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代,尤其是

吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0070] 本发明的一种同样优选给出的实施方案是至少一种式 (1') 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的用途,

[0071] $[L']_n Me_m X_p]^z Y_q$ (1'),

[0072] 其中

[0073] Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

[0074] X 是配位基或桥连基,

[0075] n 和 m 各自彼此独立地是 1-8 的整数,

[0076] p 是 0-32 的整数,

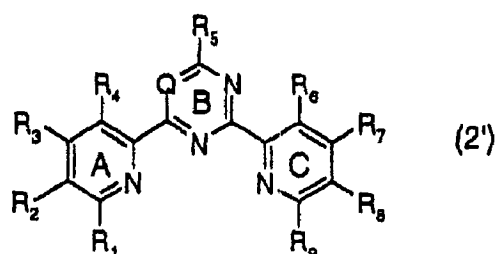
[0077] z 是金属配合物的电荷,

[0078] Y 是抗衡离子,

[0079] $q = z / (Y \text{ 的电荷})$, 以及

[0080] L' 是一种式 (2') 的配体

[0081]



[0082] 其中

[0083] Q 是 N 或 CR₁₀,

[0084] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 各自彼此独立地是氢;未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基;氰基;卤素;硝基;-COOR₁₁ 或 -SO₃R₁₁, 其中

[0085] R₁₁ 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基;-SR₁₂、-SO₂R₁₂ 或 -OR₁₂, 其中

[0086] R₁₂ 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基;-NR₁₃R₁₄;-(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;

[0087] $-N^{\oplus} R_{13} R_{14} R_{15}$;-(C₁-C₆ 亚烷基)- $N^{\oplus} R_{13} R_{14} R_{15}$;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄]₂;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)- $N^{\oplus} R_{13} R_{14} R_{15}$;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)- $N^{\oplus} R_{13} R_{14} R_{15}$]₂;-N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 或 -N(R₁₂)- $N^{\oplus} R_{13} R_{14} R_{15}$, 其中

[0088] R₁₂ 如上所定义, 以及

[0089] R₁₃、R₁₄ 和 R₁₅ 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基, 或者

[0090] R₁₃ 和 R₁₄ 与它们相连的氮原子一起形成一个未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环,

[0091] 条件是

[0092] 取代基 R₁-R₁₀ 中的至少一个含有没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

[0093] 烷基、芳基、亚烷基或 5-、6- 或 7- 元环的合适取代基尤其是 C₁-C₄ 烷基;C₁-C₄ 烷氧

基 ; 羟基 ; 磺基 ; 硫酸根合 ; 卤素 ; 氰基 ; 硝基 ; 羧基 ; 氨基 ; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基 ; N- 苯基氨基 ; N- 萘基氨基 ; 苯基 ; 苯氧基和萘氧基。

[0094] 式 (2') 化合物中所提及的 C₁-C₁₈ 烷基例如是直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选给出的是 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是 C₁-C₈ 烷基, 优选是 C₁-C₄ 烷基。所提及的烷基可以是未取代的或例如被羟基、C₁-C₄ 烷氧基、磺基或硫酸根合取代, 优选被羟基取代。相应的未取代的烷基是优选的。尤其特别优选给出的是甲基和乙基, 尤其是甲基。

[0095] 对于式 (2') 化合物, 可以考虑的芳基的例子是苯基或萘基, 它们各自是未取代的或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或被萘氧基取代, 其中所述的氨基可以被季铵化。优选的取代基是 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、苯基和羟基。尤其优选给出的是相应的苯基。

[0096] 式 (2') 化合物中所述的 C₁-C₆ 亚烷基例如是直链或支链亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基或亚正丁基。C₁-C₄ 亚烷基是优选的。所提及的亚烷基可以是未取代的或取代的, 例如被羟基或 C₁-C₄ 烷氧基取代。

[0097] 在式 (1') 和 (2') 的化合物中, 卤素优选是氯、溴或氟, 尤其优选是氯。

[0098] 式 (1') 和 (2') 化合物中可以考虑的阳离子的实例包括碱金属阳离子, 例如锂、钾和, 尤其是钠阳离子, 碱土金属阳离子, 例如镁和钙阳离子, 以及铵阳离子。碱金属阳离子, 尤其是钠阳离子是优选的。

[0099] 在式 (1') 的化合物中, Me 的合适金属离子例如是 II-V 氧化态的锰, III 和 IV 氧化态的钛, I-IV 氧化态的铁, I-III 氧化态的钴, I-III 氧化态的镍以及 I-III 氧化态的铜, 尤其优选是锰, 尤其是 II-IV 氧化态的锰, 优选 II 氧化态的锰。同样感兴趣的是 IV 氧化态的钛、II-IV 氧化态的铁、II-III 氧化态的钴、II-III 氧化态的镍以及 II-III 氧化态的铜, 尤其是 II-IV 氧化态的铁。

[0100] 对于式 (1') 化合物中的基团 X, 可以考虑的例如是 CH₃CN ; H₂O ; F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ ; HOO⁻ ; O₂²⁻ ; O²⁻ ; R₁₆COO⁻ ; R₁₆O⁻ ; LMeO⁻ 和 LMeOO⁻, 其中 R₁₆ 是氢、-SO₃C₁-C₄ 烷基、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基, 和 C₁-C₁₈ 烷基、芳基、L 和 Me 具有在上下文中给出的定义和优选含义。尤其优选地, R₁₆ 是氢 ; C₁-C₄ 烷基 ; 磺基苯基或苯基, 尤其是氢。

[0101] 作为式 (1') 化合物中的抗衡离子 Y, 可以考虑的例如是 R₁₇COO⁻ ; ClO₄⁻ ; BF₄⁻ ; PF₆⁻ ; R₁₇SO₃⁻ ; R₁₇SO₄⁻ ; SO₄²⁻ ; NO₃⁻ ; F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ 和 I⁻, 其中 R₁₇ 是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基、未取代的或取代的芳基。作为 C₁-C₁₈ 烷基或芳基的 R₁₇ 具有在上下文中所给出的定义和优选含义。尤其优选地, R₁₇ 是氢 ; C₁-C₄ 烷基 ; 苯基或磺基苯基, 尤其是氢或 4- 磺基苯基。因此, 抗衡离子 Y 的电荷优选是 1- 或 2-, 尤其是 1-。

[0102] Y 还可以是常规的有机抗衡离子, 例如柠檬酸根、草酸根或酒石酸根。

[0103] 对于式 (1') 化合物, n 优选为 1-4 的整数, 优选 1 或 2, 尤其是 1。

[0104] 对于式 (1') 化合物, m 优选为 1 或 2 的整数, 尤其是 1。

[0105] 对于式 (1') 化合物, p 优选为 0-4 的整数, 尤其是 2。

[0106] 对于式 (1') 的化合物, z 优选是 8- 至 8+ 的整数, 尤其是 4- 至 4+, 尤其优选是 0 至 4+。z 更尤其是数 0。

[0107] 对于式 (1') 的化合物, q 优选是 0-8 的整数, 尤其是 0-4 的整数, 尤其优选是数 0。

[0108] 式 (2') 化合物中的 R_{11} 优选是氢、阳离子、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{11} 是氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基, 尤其是氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子。

[0109] 式 (2') 化合物中的 R_{12} 优选是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{12} 是氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基, 尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基, 优选是氢。可以提及的式 $-OR_{12}$ 基团的实例是羟基和 C_1 - C_4 烷氧基, 例如甲氧基和, 尤其是乙氧基。

[0110] 当式 (2') 化合物中的 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环时, 所述环优选是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中所述的氨基可以被季铵化, 在这种情况下, 与三个环 A、B 或 C 之一没有直接连接的氮原子优选被季铵化。

[0111] 所述的哌嗪环例如在没有与吡啶环键合的氮原子处可以被一个或两个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代。此外, R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_4 烷基、或苯基, 尤其是氢或未取代的或羟基取代的 C_1 - C_4 烷基, 优选是氢。

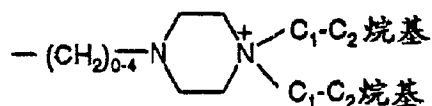
[0112] 优选在式 (2') 的配体 L' 中, 其中 R_5 不是氢。

[0113] 优选式 (2') 的配体 L' 中的 R_5 优选是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基; 氰基; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$, 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$, 其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基; $-N(CH_3)-NH_2$ 或 $-NH-NH_2$; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基氨基, 其中所述的氮原子, 尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基 - $N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或氮杂环庚烷环, 该环是未取代的或被至少一个 C_1 - C_4 烷基或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代, 其中所述的氮原子可以被季铵化; 或被烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基 $-NR_{13}R_{14}$ 所取代, 其中 R_{13} 和 R_{14} 可以如上所定义。

[0114] 式 (2') 的 L' 中的 R_5 非常优选 C_1 - C_4 烷氧基; 羟基; 未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基或羟基取代的苯基; 肼; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基氨基, 其中所述的氮原子, 尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化; 或者是未取代的或被一个或两个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代的吡咯烷、哌啶、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中所述的氮原子可以被季铵化。

[0115] 对于式 (2') 的 L' 中的 R_5 , 还可以提及的同样非常优选的基团是

[0116]

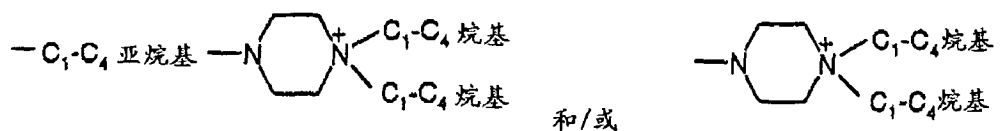


地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基,或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中 R_{12} 和 R_{15} 如上所定义,以及 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环,其中至少一个与三个环 A、B 和 / 或 C 之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0130] 根据本发明的至少一种式 (1') 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的同样更优选的用途,是这样的化合物的用途,其中 L' 中的所述取代基 R_1 - R_{10} 中的至少一个,优选 R_3 、 R_5 和 / 或 R_7 , 是下列基团之一: $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{12} 是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基或者是未取代的或取代的芳基,以及 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的或取代的芳基,或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中 R_{12} 是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 烷基或者是未取代的或取代的芳基,以及 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环,其中至少一个与三个环 A、B 和 / 或 C 之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0131] 根据本发明的至少一种式 (1') 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的同样重要的用途,是这样的化合物的用途,其中式 (2') L' 中的所述取代基 R_1 - R_{10} 中的至少一个,优选 R_3 、 R_5 和 / 或 R_7 , 是下列基团:

[0132]

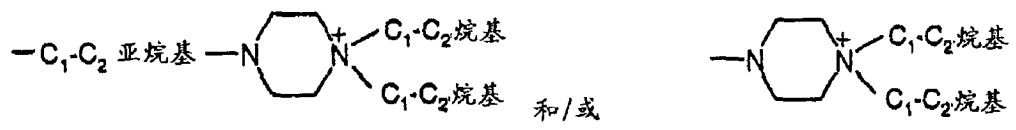


[0133] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,其彼此相互独立地是无支链的或支链的,可以是未取代的或取代的。

[0134] 所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0135] 根据本发明的至少一种式 (1') 的金属配合物化合物作为氧化反应催化剂的同样尤其重要的用途,是使用这样的一种化合物的用途,其中式 (2') L' 中的所述取代基 R_1 - R_{10} 中的至少一个,优选 R_3 、 R_5 和 / 或 R_7 , 是下列基团:

[0136]

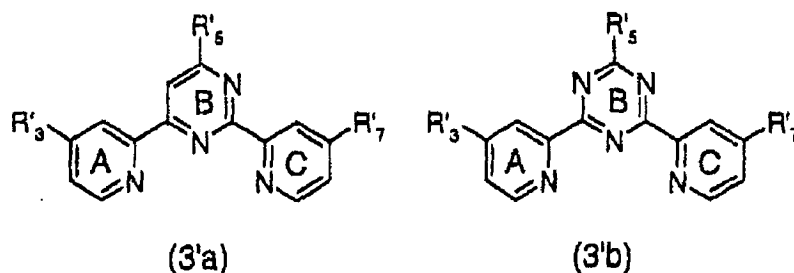


[0137] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,各自彼此相互独立地可以是未取代的或取代的。

[0138] 所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0139] 优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些

[0140]



[0141] 其中 R'3、R'5 和 R'7 具有上面对 R5 所示的定义和优选含义,但是 R'3 和 R'7 还可以是氢。

[0142] 更优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中 R'3、R'5 和 R'7 具有上面对 R5 所示的定义和优选含义,但是 R'3 和 R'7 还可以是氢,条件是

[0143] (i) 取代基 R'3、R'5 和 R'7 中的至少一个是基团:-(C1-C6 亚烷基)-N[⊕]R13R14R15;-N(R12)-(C1-C6 亚烷基)-N[⊕]R13R14R15;-N[(C1-C6 亚烷基)-N[⊕]R13R14R15]2;-N(R12)-N[⊕]R13R14R15,其中

[0144] R12 如上所定义,以及

[0145] R13、R14 和 R15 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C1-C18 烷基、未取代的或取代的芳基,或者

[0146] R13 和 R14 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;或

[0147] -NR13R14;-N(R12)-(C1-C6 亚烷基)-NR13R14;-N(R12)-(C1-C6 亚烷基)-N[⊕]R13R14;

[0148] -N[(C1-C6 亚烷基)-NR13R14]2;-N(R12)-N[⊕]R13R14,其中

[0149] R12 如上所定义,以及

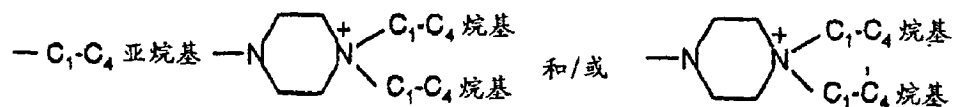
[0150] R13 和 R14 与它们相连的氮原子一起形成可以未取代的或被至少一个未取代的 C1-C4 烷基和 / 或取代的 C1-C4 烷基所取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;其中至少一个与三个环 A、B 和 / 或 C 之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0151] 尤其更优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中

[0152] R'3、R'5 和 R'7 具有上面对 R5 所示的定义和优选含义,但是 R'3 和 R'7 还可以是氢,条件是

[0153] (i) 取代基 R'3、R'5 和 R'7 中的至少一个是下面基团之一:

[0154]

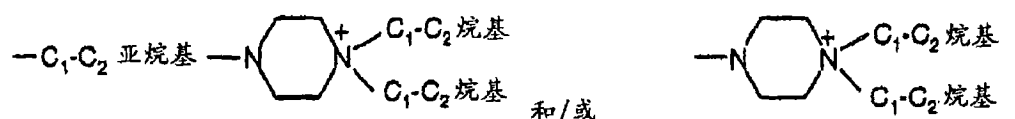


[0155] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,其彼此相互独立地是支链的或无支链的,可以是未取代的或取代的,以及其中所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0156] 特别优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中 R'3、R'5 和 R'7 具有上面对 R5 所示的定义和优选含义,但是 R'3 和 R'7 还可以是氢,条件是

[0157] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是下面基团之一：

[0158]



[0159] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,其彼此相互独立地是支链的或无支链的,可以是未取代的或取代的,以及其中所述的哌嗪环可以是未取代的或取代的。

[0160] 优选的 L' 是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中存在 1 个季铵化的氮原子。

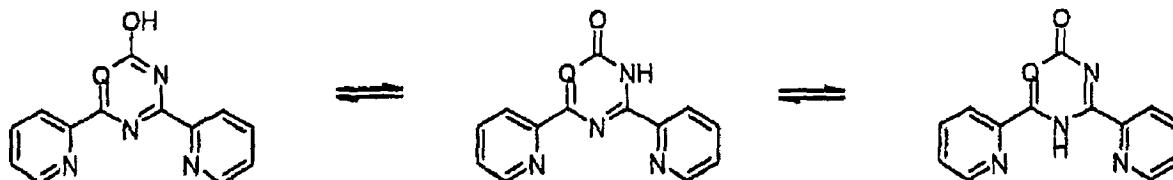
[0161] 同样优选的 L' 是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中存在 2 个或 3 个季铵化的氮原子。

[0162] 尤其优选作为 L' 的是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中没有季铵化氮原子与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接。

[0163] 式 (1) 和 (1') 的金属配合物化合物可以由类似已知的方法获得。它们以一种本身已知的方式通过下面反应获得:至少一种配体 L 和 / 或 L' 以所需的摩尔比与一种金属化合物,尤其是金属盐例如氯化物,进行反应,生成相应的金属配合物。该反应例如在一种溶剂中,例如在水或低级醇例如乙醇中,例如在 10-60°C 的温度下,尤其是在室温下进行。

[0164] 根据下列反应路线,被羟基取代的配体 L 和 L' 还可以以一种或多种互变异构形式进行描述:

[0165]



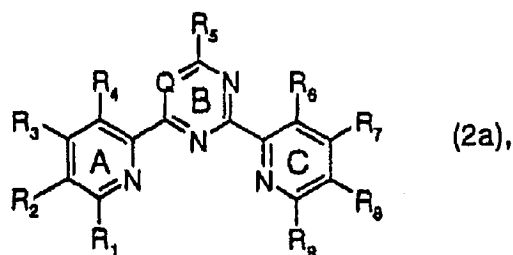
[0166] 双吡啶基-嘧啶型化合物也可以通过本身已知的方式进行制备 [F. H. Case et al., J. Org. Chem. 1967, 32 (5), 1591-1596]。为此,例如,一份吡啶-2-羧酸酯和一份乙酸乙酯可以与氢氧化钠反应,所获得的中间体 β -酮酸酯经含水后处理后,与 2-脒基吡啶反应,得到相应的嘧啶衍生物,该嘧啶衍生物与一种氯化剂例如 $PCl_5/POCl_3$ 反应,可以转化为氯化物。这些化合物与胺进行反应,为了加速取代,根据需要在过渡金属例如锰、铁或钌的过量氧化还原活性盐存在下,得到胺-取代的二吡啶基-嘧啶类化合物。使用后两种金属离子的制备方法例如描述在 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405-1409 (E. C. Constable et al.) 和 New. J. Chem. 1992, 16, 855-867 中。

[0167] 现已发现,为了加速在双吡啶基-嘧啶结构上用胺取代卤化物,还可能使用催化量的非过渡金属盐,例如锌 (II) 盐,其大大简化了反应步骤和后处理过程。

[0168] 根据类似已知的方法 (例如专利申请 EP 555 180 和 EP 556 156 或 F. H. Case et al., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906),通过两份的 2-氰基吡啶与脒或胍以及一种碱进行反应,可以制备双吡啶基-三嗪型化合物。

[0169] 本发明还涉及新的式 (1a) 的金属配合物化合物

- [0170] $[L_n Me_m X_p]^{2Y_q}$ (1a),
 [0171] 其中
 [0172] Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,
 [0173] X 是配位基或桥连基,
 [0174] n 和 m 各自彼此独立地是 1-8 的整数,
 [0175] p 是 0-32 的整数,
 [0176] z 是金属配合物的电荷,
 [0177] Y 是抗衡离子,
 [0178] $q = z / (Y \text{ 的电荷})$, 以及
 [0179] L 是一种式 (2a) 的配体
 [0180]



- [0181] 其中
 [0182] Q 是 N 或 CR₁₀,
 [0183] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 各自彼此独立地是氢;未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基;氰基;卤素;硝基;-COOR₁₁ 或 -SO₃R₁₁, 其中
 [0184] R₁₁ 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基;-SR₁₂、-SO₂R₁₂ 或 -OR₁₂, 其中
 [0185] R₁₂ 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基;-NR₁₃R₁₄;-(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;
 [0186] -N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;- (C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)-NR₁₃R₁₄]₂;-N(R₁₂)-(C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅;-N[(C₁-C₆ 亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂;-N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄ 或 -N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅, 其中
 [0187] R₁₂ 如上所定义, 以及
 [0188] R₁₃、R₁₄ 和 R₁₅ 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C₁-C₁₈ 烷基或者是未取代的或取代的芳基, 或者
 [0189] R₁₃ 和 R₁₄ 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环。
 [0190] 所述的烷基、芳基、亚烷基或 5-、6- 或 7- 元环的合适取代基尤其是 C₁-C₄ 烷基; C₁-C₄ 烷氧基;羟基;磺基;硫酸根合;卤素;氰基;硝基;羧基;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单- 或 N,N- 二-C₁-C₄ 烷基氨基;N- 苯基氨基;N- 萘基氨基;苯基;苯氧基或萘氧基。
 [0191] 式 (2a) 化合物中所提及的 C₁-C₁₈ 烷基例如是直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选给出的是 C₁-C₁₂ 烷基, 尤其是 C₁-C₈ 烷基, 优选是 C₁-C₄ 烷基。所提及的烷基可以是未取代的

或例如被羟基、 C_1-C_4 烷氧基、磺基或硫酸根合取代,尤其是被羟基取代。相应的未取代的烷基是优选的。尤其特别优选给出的是甲基和乙基,尤其是甲基。

[0192] 对于式 (2a) 化合物,可以考虑的芳基的例子是苯基或萘基,它们各自是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单- 或 N,N- 二- C_1-C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代,其中所述的氨基可以被季铵化。优选的取代基是 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基和羟基。尤其优选给出的是相应的苯基。

[0193] 式 (2a) 化合物中所述的 C_1-C_6 亚烷基例如是直链或支链的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基或亚正丁基。 C_1-C_4 亚烷基是优选的。所提及的亚烷基可以是未取代的或取代的,例如被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代。

[0194] 在式 (1a) 和 (2a) 的化合物中,卤素优选是氯、溴或氟,尤其优选给出的是氯。

[0195] 式 (1a) 和 (2a) 化合物中可以考虑的阳离子的实例包括碱金属阳离子,例如锂、钾和,尤其是钠阳离子,碱土金属阳离子,例如镁和钙阳离子,以及铵阳离子。相应的碱金属阳离子,尤其是钠阳离子是优选的。

[0196] 在式 (1a) 的化合物中,Me 的合适金属离子例如是 II-V 氧化态的锰,III 和 IV 氧化态的钛,I-IV 氧化态的铁,I-III 氧化态的钴,I-III 氧化态的镍以及 I-III 氧化态的铜,尤其优选是锰,尤其是 II-IV 氧化态的锰,优选 II 氧化态的锰。同样感兴趣的是 IV 氧化态的钛、II-IV 氧化态的铁、II-III 氧化态的钴、II-III 氧化态的镍以及 II-III 氧化态的铜,尤其是 II-IV 氧化态的铁。

[0197] 对于式 (1a) 化合物中的基团 X,可以考虑的例如是 CH_3CN 、 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 HOO^- 、 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 $R_{16}COO^-$ 、 $R_{16}O^-$ 、 $LMeO^-$ 和 $LMeOO^-$,其中 R_{16} 是氢、 $-SO_3C_1-C_4$ 烷基、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基,以及 C_1-C_{18} 烷基、芳基、L 和 Me 具有在上下文中给出的定义和优选含义。尤其优选地, R_{16} 是氢; C_1-C_4 烷基;磺基苯基或苯基,尤其是氢。

[0198] 作为式 (1a) 化合物中的抗衡离子 Y,可以考虑的例如是 $R_{17}COO^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $R_{17}SO_3^-$ 、 $R_{17}SO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ,其中 R_{17} 是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基。作为 C_1-C_{18} 烷基或芳基的 R_{17} 具有在上下文中所给出的定义和优选含义。尤其优选地, R_{17} 是氢; C_1-C_4 烷基;苯基或磺基苯基,尤其是氢或 4- 磺基苯基。因此,抗衡离子 Y 的电荷优选是 1- 或 2-,尤其是 1-。

[0199] Y 还可以是常规的有机抗衡离子,例如柠檬酸根、草酸根或酒石酸根。

[0200] 对于式 (1a) 的化合物,n 优选是 1-4 的整数,优选是 1 或 2,尤其是 1。

[0201] 对于式 (1a) 的化合物,m 优选是 1 或 2 的整数,尤其是 1。

[0202] 对于式 (1a) 的化合物,p 优选是 0-4 的整数,尤其是 2。

[0203] 对于式 (1a) 的化合物,z 优选是 8- 至 8+ 的整数,尤其是 4- 至 4+,尤其优选是 0 至 4+。z 更尤其是数 0。

[0204] 对于式 (1a) 的化合物,q 优选是 0-8 的整数,尤其是 0-4,尤其优选是数 0。

[0205] 式 (2a) 化合物中的 R_{11} 优选是氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{11} 是氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子、 C_1-C_4 烷基或苯基,尤其是氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子。

[0206] 式 (2a) 化合物中的 R_{12} 优选是氢、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯

基。尤其优选地, R_{12} 是氢、 C_1-C_4 烷基或苯基, 尤其是氢或 C_1-C_4 烷基, 优选是氢。可以提及的式 $-OR_{12}$ 基团的实例是羟基和 C_1-C_4 烷氧基, 例如甲氧基和, 尤其是乙氧基。

[0207] 当式 (2a) 化合物中的 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环时, 所述环优选是未取代的或被 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中所述的氨基可以被季铵化, 在这种情况下, 与三个环 A、B 或 C 之一没有直接连接的氮原子优选被季铵化。所述的哌嗪环例如在没有与吡啶环键合的氮原子处可以被一个或两个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代。此外, R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选给出的是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基、未取代的或羟基取代的苯基, 尤其是氢或未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基, 优选是氢。

[0208] 优选在式 (2a) 的配体 L 中, R_5 不是氢。

[0209] 式 (2a) L 中的 R_5 优选是 C_1-C_{12} 烷基; 未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$, 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$, 其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-\mathbf{N}^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-\mathbf{N}^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-\mathbf{N}^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-\mathbf{N}^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{12} 可以具有上面所给出的一种含义, 以及 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中所述的氮原子可以被季铵化。

[0210] 式 (2a) 的 L 中的 R_5 尤其优选是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基; 氰基; 硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$, 其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1-C_4 烷基或苯基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$, 其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1-C_4 烷基或苯基; $-N(CH_3)-NH_2$ 或 $-NH-NH_2$; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基; 或者是未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0211] 式 (2a) 的 L 中的 R_5 尤其非常优选是 C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基或羟基取代的苯基; 肼; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基; 或者是未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0212] 作为式 (2a) 的 L 中的基团 R_5 , 尤其重要的是 C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 肼; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基; 或者是未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0213] 作为式 (2a) 的 L 中的基团 R_5 , 尤其非常重要是 C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 烷基部分未被取代或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基; 以及未取代的或 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。在这些当中, 羟基是尤其令人感兴趣的。

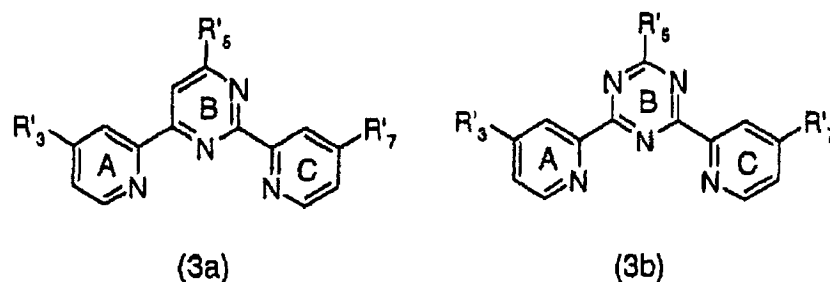
[0214] 上面所给的对于 R_5 的优选含义, 同样适于式 (2a) 的 L 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} , 但是这些基团还可以是氢。

[0215] 根据本发明的一种实施方案, 式 (2a) 的 L 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是氢, 式 (2a) 的 L 中的 R_5 是除氢外的具有上面所示的定义和优选含义。

[0216] 根据本发明的另一种实施方案, 式 (2a) 的 L 中的 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是氢, 式 (2a) L 中的 R_3 、 R_5 和 R_7 是不是氢的基团, 其中每一个具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义。

[0217] 配体 L 优选给出的是式 (3a) 和 / 或 (3b) 的那些

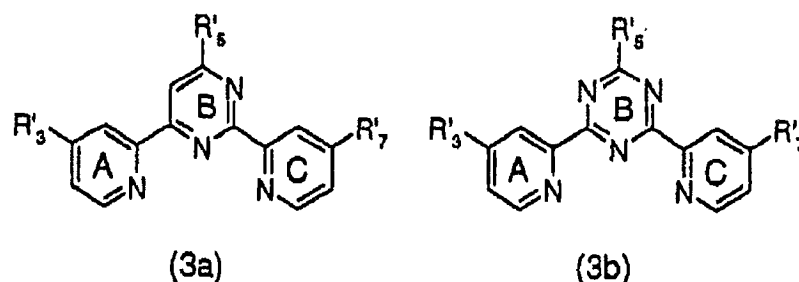
[0218]



[0219] 其中 R'_3 和 R'_5 具有上面对 R_3 和 R_5 所示的定义和优选含义, 且 R'_7 具有上面对 R_5 小所示的定义和优选含义。

[0220] 尤其优选给出的金属配合物是式 (1a) 的锰 (II) 和 / 或铁 (II) 络合物, 含有式 (3a) 和 / 或 (3b) 的那些作为配体 L:

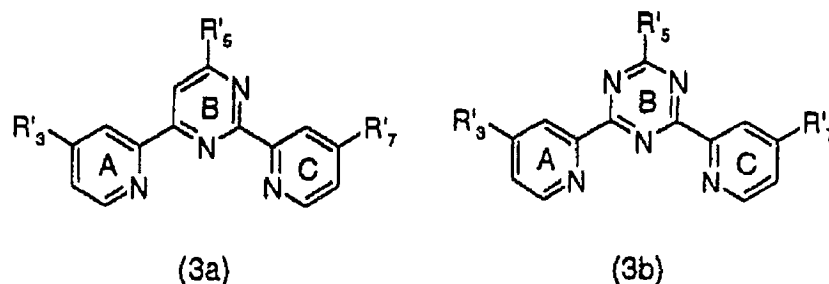
[0221]



[0222] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义, 但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢。

[0223] 尤其优选给出的式 (1a) 的金属配合物, 尤其是锰 (II) 和 / 或铁 (II) 配合物, 含有式 (3a) 和 / 或 (3b) 的那些作为配体 L:

[0224]



[0225] 其中

[0226] R'_5 是 C_1 - C_4 烷氧基; 羟基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或

N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基 ; 或 -NR₁₃R₁₄ ; -(C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄ ; -N(R₁₂) - (C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄ ; -N[(C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄]₂ ; 或 -N(R₁₂) - N-R₁₃R₁₄, 其中

[0227] R₁₂ 是氢 ; C₁-C₁₂ 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代) 、N- 苯基氨基 - 、N- 萘基氨基 - 、苯基 - 、苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基, 以及

[0228] R₁₃ 和 R₁₄ 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者

[0229] R₁₃ 和 R₁₄ 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 该环是未取代的或被至少一个未取代的 C₁-C₄ 烷基和 / 或取代的 C₁-C₄ 烷基所取代, 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 以及

[0230] R'₃ 和 R'₇ 各自彼此独立地是氢 ; C₁-C₄ 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基 ; 或 -NR₁₃R₁₄ ; -(C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄ ; -N(R₁₂) - (C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄ ; -N[(C₁-C₆ 亚烷基) -NR₁₃R₁₄]₂ ; -N(R₁₂) - N-R₁₃R₁₄, 其中

[0231] R₁₂ 是氢 ; C₁-C₁₂ 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 -C₁-C₄ 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代) 、N- 苯基氨基 - 、N- 萘基氨基 - 、苯基 - 、苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基, 以及

[0232] R₁₃ 和 R₁₄ 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C₁-C₁₂ 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者

[0233] R₁₃ 和 R₁₄ 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 所述环是未取代的或被至少一个未取代的 C₁-C₄ 烷基和 / 或取代的 C₁-C₄ 烷基所取代, 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0234] 本发明还涉及新的式 (1' a) 的金属配合物化合物 :

[0235] $[L'{}_nMe_mX_p]^zY_q$ (1' a),

[0236] 其中

[0237] Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

[0238] X 是配位基或桥连基,

[0239] n 和 m 各自彼此独立地是 1-8 的整数,

[0240] p 是 0-32 的整数,

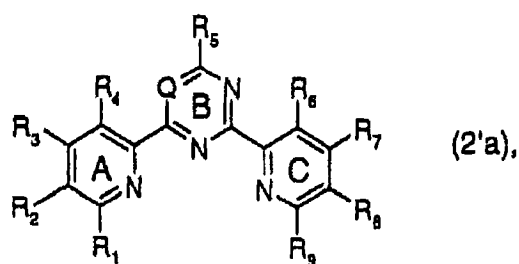
[0241] z 是金属配合物的电荷,

[0242] Y 是抗衡离子,

[0243] q = z / (Y 的电荷), 以及

[0244] L' 是一种式 (2' a) 的配体 :

[0245]



[0246] 其中

[0247] Q 是 N 或 CR_{10} ,

[0248] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自彼此独立地是氢;未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基;氰基;卤素;硝基; $-\text{COOR}_{11}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{11}$, 其中

[0249] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基; $-\text{SR}_{12}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 或 $-\text{OR}_{12}$, 其中

[0250] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基; $-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$;

[0251] $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}-\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$, 其中

[0252] R_{12} 如上所定义, 以及

[0253] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, 或者

[0254] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环,

[0255] 条件是

[0256] 取代基 R_1 - R_{10} 中的至少一个含有没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

[0257] 烷基、芳基、亚烷基或 5-、6- 或 7- 元环的合适取代基尤其是 C_1 - C_4 烷基; C_1 - C_4 烷氧基; 羟基; 磺基; 硫酸根合; 卤素; 氰基; 硝基; 羧基; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基氨基; N- 苯基氨基; N- 萘基氨基; 苯基; 苯氧基或萘氧基。

[0258] 式 (2' a) 化合物中所提及的 C_1 - C_{18} 烷基例如是直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选给出的是 C_1 - C_{12} 烷基, 尤其是 C_1 - C_8 烷基, 优选是 C_1 - C_4 烷基。所提及的烷基可以是未取代的或例如被羟基、 C_1 - C_4 烷氧基、磺基或硫酸根合取代, 优选被羟基取代。相应的未取代的烷基是优选的。尤其特别优选给出的是甲基和乙基, 尤其是甲基。

[0259] 对于式 (2' a) 化合物, 可以考虑的芳基的例子是苯基或萘基, 它们每个是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1 - C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代, 其中所述的氨基可以被季铵化。优选的取代基是 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基和羟基。尤其优选给出的是相应的苯基。

[0260] 式 (2' a) 化合物中所述的 C_1 - C_6 亚烷基例如是直链或支链亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基或亚正丁基。 C_1 - C_4 亚烷基是优选的。所提及的亚烷基可以是未取代的或取代的, 例如被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代。

[0261] 在式 (1' a) 和 (2' a) 的化合物中, 卤素优选是氯、溴或氟, 尤其优选给出的是氯。

[0262] 式 (1' a) 和 (2' a) 化合物中可以考虑的阳离子的实例包括碱金属阳离子, 例如锂、钾和, 尤其是钠阳离子, 碱土金属阳离子, 例如镁和钙阳离子, 以及铵阳离子。碱金属阳离子, 尤其是钠阳离子是优选的。

[0263] 在式 (1' a) 的化合物中, 对于 Me 的合适金属离子例如是 II-V 氧化态的锰, III 和 IV 氧化态的钛, I-IV 氧化态的铁, I-III 氧化态的钴, I-III 氧化态的镍以及 I-III 氧化态的铜, 尤其优选是锰, 尤其是 II-IV 氧化态的锰, 优选 II 氧化态的锰。同样感兴趣的是 IV 氧化态的钛、II-IV 氧化态的铁、II-III 氧化态的钴、II-III 氧化态的镍以及 II-III 氧化态的铜, 尤其是 II-IV 氧化态的铁。

[0264] 对于式 (1' a) 化合物中的基团 X, 可以考虑的例如是 $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $\text{R}_{16}\text{COO}^-$; R_{16}O^- ; LMeO^- 和 LMeOO^- , 其中 R_{16} 是氢、 $-\text{SO}_3\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基, C_1-C_{18} 烷基、芳基、L 和 Me 具有在上下文中给出的定义和优选含义。尤其优选地, R_{16} 是氢; C_1-C_4 烷基; 磺基苯基或苯基, 尤其是氢。

[0265] 作为式 (1' a) 化合物中的抗衡离子 Y, 可以考虑的例如是 $\text{R}_{17}\text{COO}^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- 和 I^- , 其中 R_{17} 是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基。作为 C_1-C_{18} 烷基或芳基的 R_{17} 具有在上下文中所给出的定义和优选含义。尤其优选地, R_{17} 是氢; C_1-C_4 烷基; 苯基或磺基苯基, 尤其是氢或 4-磺基苯基。因此, 抗衡离子 Y 的电荷优选是 1- 或 2-, 尤其是 1-。

[0266] Y 还可以是常规的有机抗衡离子, 例如柠檬酸根、草酸根或酒石酸根。

[0267] 对于式 (1' a) 化合物, n 优选为 1-4 的整数, 优选 1 或 2, 尤其是 1。

[0268] 对于式 (1' a) 化合物, m 优选为 1 或 2 的整数, 尤其是 1。

[0269] 对于式 (1' a) 化合物, p 优选为 0-4 的整数, 尤其是 2。

[0270] 对于式 (1' a) 的化合物, z 优选是 8- 至 8+ 的整数, 尤其是 4- 至 4+ 的整数, 尤其优选是 0 至 4+ 的整数。z 更尤其是是数 0。

[0271] 对于式 (1' a) 的化合物, q 优选是 0-8 的整数, 尤其是 0-4 的整数, 尤其优选是数 0。

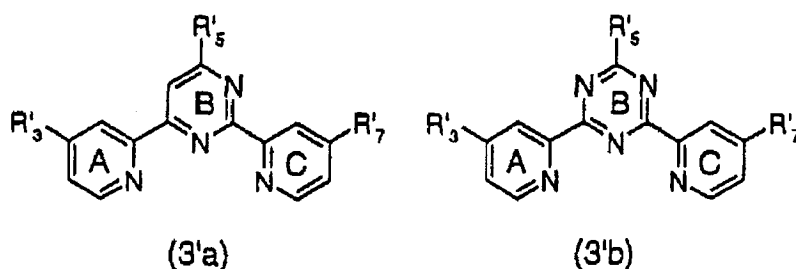
[0272] 式 (2' a) 化合物中的 R_{11} 优选是氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{11} 是氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子、 C_1-C_4 烷基或苯基, 尤其是氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子。

[0273] 式 (2' a) 化合物中的 R_{12} 优选是氢、 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{12} 是氢; C_1-C_4 烷基或苯基, 尤其是氢或 C_1-C_4 烷基, 优选是氢。可以提及的式 $-\text{OR}_{12}$ 基团的实例是羟基和 C_1-C_4 烷氧基, 例如甲氧基和, 尤其是乙氧基。

[0274] 当式 (2' a) 化合物中的 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环时, 所述环优选是未取代的或被 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 其中所述的氨基可以季铵化, 在这种情况下, 与三个环 A、B 或 C 之一没有直接连接的氮原子优选被季铵化。所述的哌嗪环例如在没有与吡啶环键合的氮原子处可以被一个或两个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代。此外, R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基、未取代的或羟基取代的苯基, 尤其是氢或未取代的或羟基取代的 C_1-C_4 烷基, 优选是氢。

[0275] 优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的配体 L'

[0276]



[0277] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义,但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢。

[0278] 更优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义,但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢,条件是

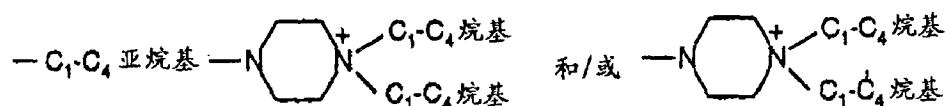
[0279] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是基团 $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{12} 如上所定义,以及

[0280] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基,或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中 R_{12} 和 R_{15} 如上所定义,以及 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成可以是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环;其中至少一个与环 A、B 和 / 或 C 之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0281] 尤其更优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义,但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢,条件是

[0282] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是下面基团之一:

[0283]

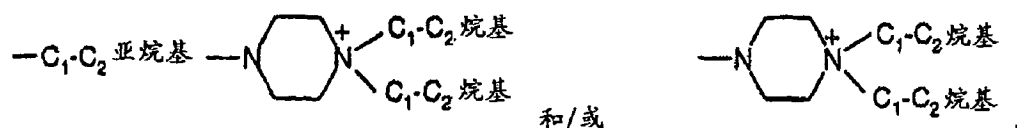


[0284] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基,其彼此相互独立地是支链的或无支链的,可以是未取代的或取代的,以及其中所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0285] 特别优选给出的配体 L' 是式 (3' a) 和 / 或 (3' b) 的那些,其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义,但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢,条件是

[0286] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是下面基团之一:

[0287]



[0288] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的,以及其中所述的烷基

基,其彼此相互独立地是支链的或无支链的,可以是未取代的或取代的,以及其中所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

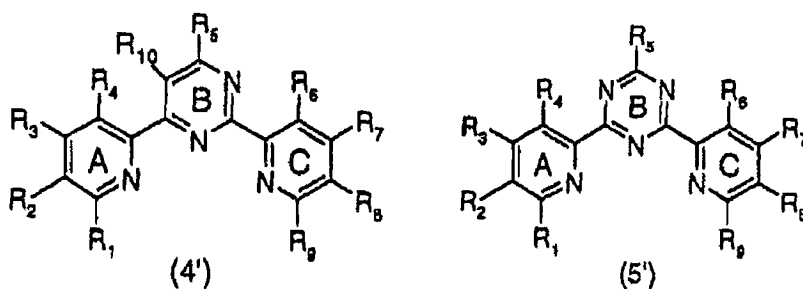
[0289] 优选作为 L' 的是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中存在 1 个季铵化的氮原子。

[0290] 同样优选作为 L' 的是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中存在 2 个或 3 个季铵化的氮原子。

[0291] 尤其优选作为 L' 的是式 (2')、(3' a) 和 (3' b) 的化合物,其中季铵化氮原子没有一个与环 A、B 或 C 之一直接连接。

[0292] 本发明还涉及新的式 (4') 和 (5') 的配体 L'

[0293]



[0294] 其中

[0295] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自彼此独立地是氢;未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基;氰基;卤素;硝基; $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$, 其中

[0296] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基; $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$, 其中

[0297] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基; $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$;

[0298] $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中

[0299] R_{12} 如上所定义, 以及

[0300] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基, 或者

[0301] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环,

[0302] 条件是

[0303] 取代基 R_1 - R_{10} 中的至少一个含有没有与三个环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接的季铵化氮原子。

[0304] 烷基、芳基、亚烷基或 5-、6- 或 7- 元环的合适取代基尤其是 C_1 - C_4 烷基; C_1 - C_4 烷氧基; 羟基; 磺基; 硫酸根合; 卤素; 氰基; 硝基; 羧基; 氨基; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单- 或 N, N- 二- C_1 - C_4 烷基氨基; N- 苯基氨基; N- 萘基氨基; 苯基; 苯氧基或萘氧基。

[0305] 式 (4') 和 (5') 化合物中所提及的 C_1 - C_{18} 烷基例如是直链或支链烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或直链或支链戊基、己基、庚基

或辛基。优选给出的是 C_1 - C_{12} 烷基,尤其是 C_1 - C_8 烷基,优选是 C_1 - C_4 烷基。所提及的烷基可以是未取代的或例如被羟基、 C_1 - C_4 烷氧基、磺基或硫酸根合取代,优选被羟基取代。相应的未取代的烷基是优选的。尤其特别优选给出的是甲基和乙基,尤其是甲基。

[0306] 对于式 (4') 和 (5') 化合物,可以考虑的芳基的例子是苯基或萘基,它们各自是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代,其中所述的氨基可以被季铵化。优选的取代基是 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基和羟基。尤其优选给出的是相应的苯基。

[0307] 式 (4') 和 (5') 化合物中所述的 C_1 - C_6 亚烷基例如是直链或支链亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基或亚正丁基。 C_1 - C_4 亚烷基是优选的。所提及的亚烷基可以是未取代的或取代的,例如被羟基或 C_1 - C_4 烷氧基取代。

[0308] 式 (4') 和 (5') 化合物中可以考虑的阳离子的实例包括碱金属阳离子,例如锂、钾和,尤其是钠阳离子,碱土金属阳离子,例如镁和钙阳离子,以及铵阳离子。相应的碱金属阳离子,尤其是钠阳离子是优选的。

[0309] 在式 (4') 和 (5') 的化合物中,卤素优选是氯、溴或氟,尤其优选是氯。

[0310] 式 (4') 和 (5') 化合物中的 R_{11} 优选是氢、阳离子、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{11} 是氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基,尤其是氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵阳离子。

[0311] 式 (4') 和 (5') 化合物中的 R_{12} 优选是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选地, R_{12} 是氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基,尤其是氢或 C_1 - C_4 烷基,优选是氢。可以提及的式 $-OR_{12}$ 基团的实例是羟基和 C_1 - C_4 烷氧基,例如甲氧基和尤其是乙氧基。

[0312] 当式 (4') 和 (5') 化合物中的 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环时,所述环优选是未取代的或 C_1 - C_4 小烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中所述的氨基可以被季铵化,在这种情况下,与三个环 A、B 和 / 或 C 之一没有直接连接的氮原子优选被季铵化。

[0313] 所述的哌嗪环例如在没有与吡啶环键合的氮原子处可以被一个或两个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基所取代。此外, R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基。尤其优选是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_4 烷基、或苯基,尤其是氢或未取代的或羟基取代的 C_{1-4} 烷基,优选氢。优选给出的式 (4') 和 (5') 的化合物是 R_5 不是氢。

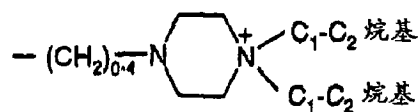
[0314] 优选给出的是式 (4') 和 (5') 的化合物其中 R_5 优选是未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基;1-基;硝基; $-\text{COOR}_{11}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{11}$,其中 R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、 C_1 - C_4 烷基或苯基; $-\text{SR}_{12}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 或 $-\text{OR}_{12}$,其中 R_{12} 在每种情况下是氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基; $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}-\text{NH}_2$;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基,其中所述的氮原子,尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二- C_1 - C_4 烷基- $\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$,其中 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基,或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个 C_{1-4} 烷基、或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和 / 或取代的 C_1 - C_4 烷基

所取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中所述的氮原子可以被季铵化;或者烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二-C₁-C₄ 烷基-NR₁₃R₁₄,其中 R₁₃ 和 R₁₄ 可以如上所定义。

[0315] 式 (4') 和 (5') 化合物中的 R₅ 非常优选是 C₁-C₄ 烷氧基;羟基;未取代的或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、苯基或羟基取代的苯基;肼;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二-C₁-C₄ 烷基氨基,其中所述的氮原子,尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化;或未取代的或被一个或两个未取代的 C₁-C₄ 烷基和/或取代的 C₁-C₄ 烷基所取代的吡咯烷、哌啶、吗啉或氮杂环庚烷环,其中所述的氮原子可以被季铵化。

[0316] 在式 (4') 和 (5') 化合物中,对于 R₅ 可以提及的同样尤其非常优选的基团是

[0317]

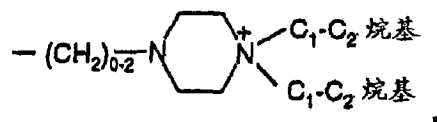


[0318] 其中所述的环、亚烷基和两个烷基可以进一步被取代。

[0319] 作为式 (4') 和 (5') 化合物中的基团 R₅, 尤其重要的是 C₁-C₄ 烷氧基;羟基;肼;氨基;烷基部分未取代的或被羟基取代的 N-单-或 N,N-二-C₁-C₄ 烷基氨基,其中所述的氮原子,尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化;或者是未取代的或被至少一个 C₁-C₄ 烷基所取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环,其中所述的氮原子可以被季铵化。

[0320] 此外,在式 (4') 和 (5') 化合物中,可以提及的 R₅ 的尤其重要的例子是下列基团:

[0321]

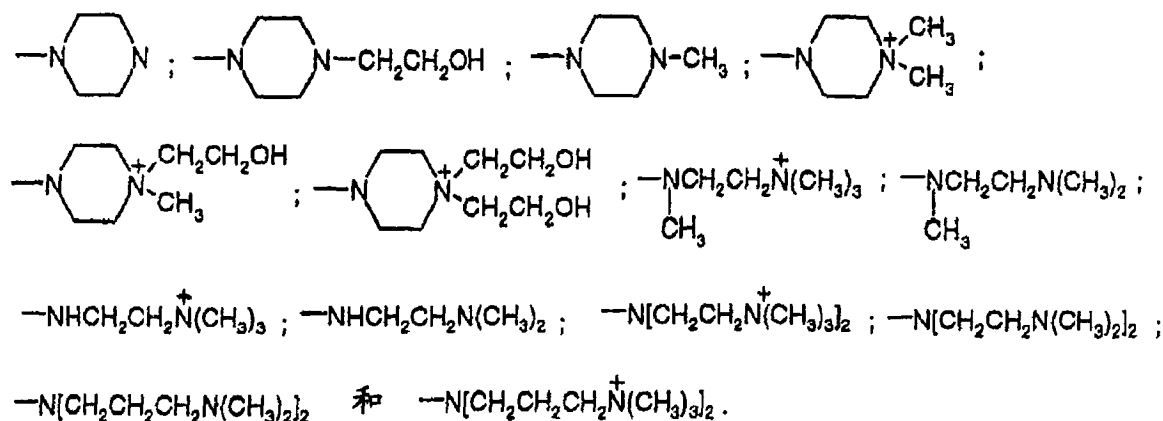


[0322] 其中所述的环、亚烷基和两个烷基可以彼此相互独立地进一步被取代。

[0323] 作为式 (4') 和 (5') 化合物中的基团 R₅, 尤其重要的是 C₁-C₄ 烷氧基;羟基;烷基部分被羟基取代的 N-单-或 N,N-二-C₁-C₄ 烷基氨基,其中所述的氮原子,尤其是与三个环 A、B 或 C 之一没有连接的氮原子可以被季铵化;或未取代的或被至少一个 C₁-C₄ 烷基取代的吡咯烷、哌啶、吗啉或氮杂环庚烷环,其中所述的氨基可以被季铵化。

[0324] 作为式 (4') 和 (5') 化合物中的基团 R₅ 的例子,尤其可以提及的是 -OH;

[0325]



[0326] 在这些当中,羟基是尤其令人感兴趣的。

[0327] 上面所给的对于式(2')的L'中基团R₅的优选含义,同样适于式(4')和(5')化合物中R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀,但是这些基团还可以是氢。

[0328] 根据本发明的一种实施方案,式(4')和(5')化合物中的R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀是氢,式(2a')的L'中的R₅是除氢外的具有上述定义和优选含义的基团。

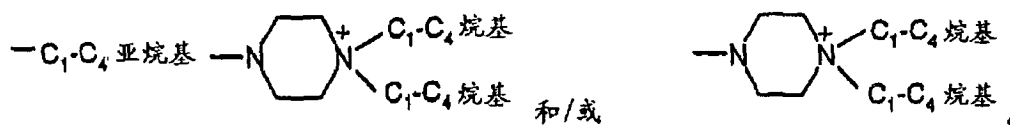
[0329] 根据本发明的另一种实施方案,式(4')和(5')化合物中的R₁、R₂、R₄、R₆、R₈、R₉和R₁₀是氢,和式(4')和(5')化合物中的R₃、R₅和R₇是不是氢的基团,该基团中的每一个适用于上面对R₅所示的优选含义。

[0330] 同样优选给出的是式(4')和(5')化合物,其中取代基R₁-R₁₀,优选R₃、R₅和/或R₇,中的至少一个,是下列基团中的一个:-(C₁-C₆亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₆亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₆亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; 或-N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅如上所定义,以及R₁₃、R₁₄和R₁₅各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的C₁-C₁₈烷基、未取代的或取代的芳基,或者R₁₃和R₁₄与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的5-、6-或7-元环;或-NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₆亚烷基)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₆亚烷基)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₆亚烷基)-NR₁₃R₁₄]₂; 或-N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄,其中R₁₂和R₁₅如上所定义,以及R₁₃和R₁₄与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的C₁-C₄烷基和/或取代的C₁-C₄烷基所取代的、可以含有其它杂原子的5-、6-或7-元环,其中至少一个与环A、B和/或C之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0331] 根据本发明,同样更优选给出的是式(4')和(5')化合物,其中取代基R₁-R₁₀优选R₃、R₅和/或R₇,中的至少一个,是下列基团之一:-(C₁-C₄亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N(R₁₂)-(C₁-C₄亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅; -N[(C₁-C₄亚烷基)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅]₂; 或-N(R₁₂)-N[⊕]R₁₃R₁₄R₁₅,其中R₁₂是氢、未取代的或取代的C₁-C₁₂烷基或者是未取代的或取代的芳基,以及R₁₃、R₁₄和R₁₅各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的C₁-C₁₂烷基、取代的或未取代的芳基,或者R₁₃和R₁₄与它们相连的氮原子一起形成未取代的或被至少一个未取代的C₁-C₄烷基和/或取代的C₁-C₄烷基所取代的、可以含有其它杂原子的5-、6-或7-元环;或-NR₁₃R₁₄; -(C₁-C₄亚烷基)-NR₁₃R₁₄; -N(R₁₂)-(C₁-C₄亚烷基)-NR₁₃R₁₄; -N[(C₁-C₄亚烷基)-NR₁₃R₁₄]₂; 或-N(R₁₂)-N-R₁₃R₁₄,其中R₁₂是氢、未取代的或取代的C₁-C₁₂烷基或者是取代的或未取代的芳基,以及R₁₃和R₁₄与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的5-、6-或7-元环,其中至少一个与环A、B和/或C之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0332] 同样重要的是式 (4') 和 (5') 化合物, 其中取代基 R_1-R_{10} 优选 R_3 、 R_5 和 / 或 R_7 , 中的至少一个, 是下列基团:

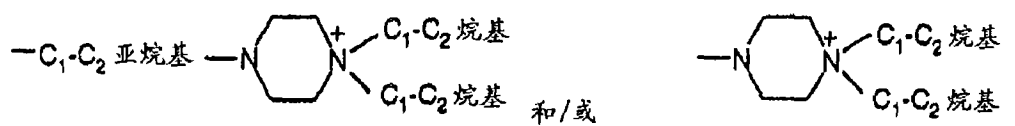
[0333]



[0334] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的, 以及其中所述的烷基, 其彼此相互独立地是无支链的或支链的, 可以是未取代的或取代的。所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0335] 同样尤其重要的是式 (4') 和 (5') 化合物, 其中取代基 R_1-R_{10} , 优选 R_3 、 R_5 和 / 或 R_7 , 中的至少一个是下列基团:

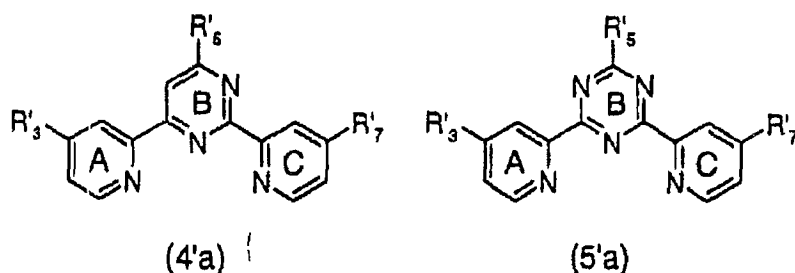
[0336]



[0337] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的, 以及其中所述的烷基, 其彼此相互独立地, 可以是未取代的或取代的。所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0338] 优选给出的式 (4') 和 (5') 化合物是式 (4' a) 和 / 或 (5' a) 的那些

[0339]



[0340] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对式 (4') 化合物中的 R_5 所给出的定义和优选含义, 但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢。

[0341] 更优选给出的是式 (4' a) 和 (5' a) 化合物:

[0342] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所给出的定义和优选含义, 但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢, 条件是

[0343] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是基团 $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{12} 如上所定义, 以及

[0344] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基, 或者 R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中 R_{12} 如上所定义, 以及

[0345] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成可以未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环; 其

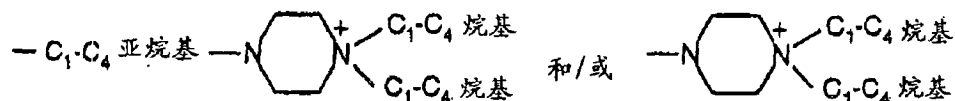
中至少一个与环 A、B 和 / 或 C 之一没有连接的氮原子被季铵化。

[0346] 尤其更优选给出的是式 (4' a) 和 (5' a) 化合物：

[0347] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所示的定义和优选含义，但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢，条件是

[0348] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 / 或 R'_7 中的至少一个是下列基团之一：

[0349]



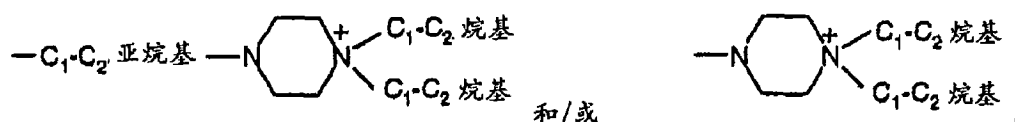
[0350] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的，以及其中所述的烷基，其彼此相互独立地是支链的或无支链的，可以是未取代的或取代的，并且其中所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

[0351] 尤其优选给出的是式 (4' a) 和 (5' a) 化合物：

[0352] 其中 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 具有上面对 R_5 所给出的定义和优选含义，但是 R'_3 和 R'_7 还可以是氢，条件是

[0353] (i) 取代基 R'_3 、 R'_5 和 R'_7 中的至少一个是下列基团之一：

[0354]



[0355] 其中所述的无支链或支链的亚烷基可以是未取代的或取代的，以及其中所述的烷基，其彼此相互独立地是支链的或无支链的，可以是未取代的或取代的，并且其中所述的哌嗪环同样可以是未取代的或取代的。

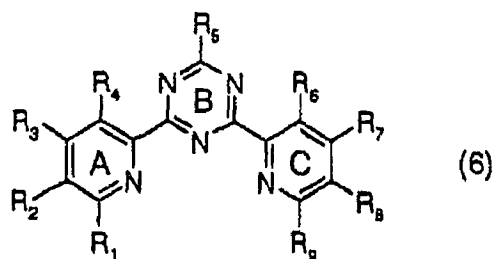
[0356] 优选给出的是式 (4')、(4' a)、(5') 和 (5' a) 的化合物，其中存在 1 个季铵化的氮原子。

[0357] 同样优选给出的是式 (4')、(4' a)、(5') 和 (5' a) 的化合物，其中存在 2 个或 3 个季铵化的氮原子。

[0358] 尤其优选给出的是式 (4')、(4' a)、(5') 和 (5' a) 的化合物，其中季铵化的氮原子中没有一个是与环 A、B 和 / 或 C 之一直接连接。

[0359] 本发明还涉及新的式 (6) 的配体 L：

[0360]



[0361] 其中

[0362] R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自彼此独立地是氢；未取代的或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或者是未取代的或取代的芳基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ ，其中

[0363] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ ，其中

[0364] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ；

[0365] $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ，其中

[0366] R_{12} 如上所定义，以及

[0367] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基，或者

[0368] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环，

[0369] 以及

[0370] R_3 是被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、羟基、磺基、硫酸根合、卤素、氰基、硝基、羧基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基；取代的 C_1-C_8 烷基或者是取代的或未取代的芳基； $-CH_3$ ； C_3-C_{18} 烷基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{11}$ 或 $-SO_3R_{11}$ ，其中

[0371] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基； $-SR_{12}$ 、 $-SO_2R_{12}$ 或 $-OR_{12}$ ，其中

[0372] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、未取代的或取代的芳基； $-NR_{13}R_{14}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ；

[0373] $-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$ ； $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$ 或 $-N(R_{12})-N^{\oplus}R_{13}R_{14}R_{15}$ ，其中

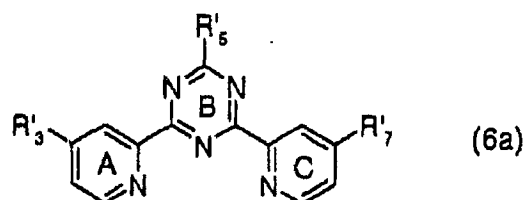
[0374] R_{12} 如上所定义，以及

[0375] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 C_1-C_{18} 烷基、取代的或未取代的芳基，或者

[0376] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环。

[0377] 优选给出的是式 (6a) 的化合物

[0378]



[0379] 其中 R'_3 和 R'_7 具有上面对 R_3 和 R_7 所给出的定义和优选含义，以及 R'_5 具有上面对 R_5 所给出的定义和优选含义。

[0380] 尤其优选给出的是式 (6a) 的化合物

[0381] 其中

[0382] R'_{15} 是 C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0383] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代)、N- 苯基氨基 -、N- 萘基氨基 -、苯基 -、苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基,

[0384] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者

[0385] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代, 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 以及

[0386] R'_{13} 是 C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0387] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代)、N- 苯基氨基 -、N- 萘基氨基 -、苯基 -、苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基, 以及

[0388] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者

[0389] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代, 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 以及

[0390] R'_{17} 是氢 ; C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

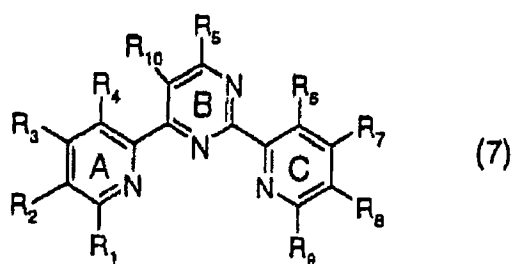
[0391] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代)、N- 苯基氨基 -、N- 萘基氨基 -、苯基 -、苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基, 以及

[0392] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基, 或者

[0393] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环, 该环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代, 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0394] 本发明还涉及新的式 (7) 的配体 L :

[0395]



[0396] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自彼此独立地是氢 ; 未取代的或取代的 C_1-C_{18}

烷基或者是未取代的或取代的芳基；氰基；卤素；硝基； $-\text{COOR}_{11}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{11}$ ，其中

[0397] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、取代的或未取代的芳基； $-\text{SR}_{12}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 或 $-\text{OR}_{12}$ ，其中

[0398] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、取代的或未取代的芳基； $-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ；

[0399] $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ； $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}]_2$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}-\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ，其中

[0400] R_{12} 如上所定义，以及

[0401] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、未取代的或取代的芳基，或者

[0402] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环，以及

[0403] R_7 是被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、羟基、磺基、硫酸根合、卤素、氰基、硝基、羧基、氨基、烷基部分未取代的或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基氨基、N- 苯基氨基、N- 萘基氨基、苯基、苯氧基或萘氧基取代的苯基；取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或者是未取代的或取代的芳基； $-\text{CH}_3$ ； $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烷基；氰基；F；Br，I；硝基； $-\text{COOR}_{11}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{11}$ ，其中

[0404] R_{11} 在每种情况下是氢、阳离子、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、未取代的或取代的芳基； $-\text{SR}_{12}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ 或 $-\text{OR}_{12}$ ，其中

[0405] R_{12} 在每种情况下是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、未取代的或取代的芳基； $-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ；

[0406] $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ ； $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}]_2$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6 \text{ 亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ； $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}-\text{R}_{13}\text{R}_{14}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ ，其中

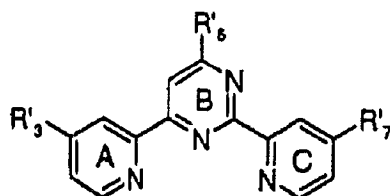
[0407] R_{12} 如上所定义，以及

[0408] R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自彼此独立地是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、取代的或未取代的芳基，或者

[0409] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成未取代的或取代的、可以含有其它杂原子的 5-、6- 或 7- 元环。

[0410] 优选给出的是式 (7a) 的化合物

[0411]



(7a)

[0412] 其中 R'_3 和 R'_7 具有上面对 R_3 和 R_7 所给出的定义和优选含义，以及 R'_5 具有上面对 R_5 所给出的定义和优选含义。

[0413] 尤其优选给出的是式 (7a) 的化合物

[0414] 其中

[0415] R'_5 是 C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0416] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代) 、 N- 苯基氨基 - 、 N- 萘基氨基 - 、 苯基 - 、 苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基 ,

[0417] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基 , 或者

[0418] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环 , 所述环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代 , 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环 , 以及

[0419] R'_3 是 C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分未取代或被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0420] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代) 、 N- 苯基氨基 - 、 N- 萘基氨基 - 、 苯基 - 、 苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基 , 以及

[0421] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基 , 或者

[0422] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环 , 所述环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代 , 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环 ,

[0423] R'_7 是氢 ; C_1-C_4 烷氧基 ; 羟基 ; 烷基部分被羟基取代的 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 ; 或 $-NR_{13}R_{14}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N(R_{12})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{13}R_{14}]_2$; 或 $-N(R_{12})-N-R_{13}R_{14}$, 其中

[0424] R_{12} 是氢 ; C_1-C_{12} 烷基或未取代的苯基或被 N- 单 - 或 N, N- 二 - C_1-C_4 烷基氨基 - (烷基部分被羟基取代) 、 N- 苯基氨基 - 、 N- 萘基氨基 - 、 苯基 - 、 苯氧基 - 或萘氧基取代的苯基 , 以及

[0425] R_{13} 和 R_{14} 各自彼此独立地是氢、未取代的或羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、未取代的苯基或如上所示取代的苯基 , 或者

[0426] R_{13} 和 R_{14} 与它们相连的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环 , 所述环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和 / 或取代的 C_1-C_4 烷基所取代 , 尤其是吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或氮杂环庚烷环。

[0427] 优选地 , 式 (1) 和 / 或 (1') 的金属配合物化合物与过氧化物一起使用。在这方面 , 可以提及的例子包括下列用途 :

[0428] a) 洗涤过程中对纺织材料上的污点或污垢进行漂白 ;

[0429] b) 在洗涤纺织材料期间 , 防止泳移性染料的再沉积 ;

[0430] c) 清除硬表面 , 尤其是厨房表面、墙面砖或地面砖 , 例如除去由霉菌作用形成的污

渍(“霉斑”)；

[0431] d) 在具有抗菌作用的洗涤液和清洗液中使用；

[0432] e) 作为漂白纺织品的预处理剂；

[0433] f) 在有机合成的选择性氧化反应中作为催化剂，

[0434] g) 作为废水处理的催化剂。

[0435] 其他用途涉及至少一种式(1)和/或(1')的金属配合物化合物作为与过氧化物反应的催化剂用于造纸中漂白的用途。这尤其是涉及纤维素的脱木质素和纸浆的漂白，其可以根据常规方法进行。同样感兴趣的是至少一种式(1)和/或(1')的金属配合物化合物作为在与过氧化物的反应中作为催化剂用于废印刷纸的漂白的用途。

[0436] 优选给出的是对纺织材料上污点或污垢的漂白、洗涤过程中防止泳移性染料的再沉积、或清除硬表面，尤其是厨房表面、墙面砖或地面砖。在这种情况下，优选的金属是锰和/或铁。

[0437] 应该强调的是，例如在纺织材料的漂白过程中，所述的金属配合物化合物不会对纤维和着色造成任何明显的损害。

[0438] 所述的金属配合物还可以在使用分子氧和/或空气的氧化反应中用作催化剂。

[0439] 通常，通过向每升洗液(其包含一种含过氧化物的洗涤剂)中加入0.1-200mg、尤其是1-75mg、更尤其是3-50mg的式(1)和/或(1')的一种或多种金属配合物化合物，来进行防止洗液中泳移性染料的再沉积的方法。做为可选择的方式，可以向洗液中加入已包含一种或两种金属配合物化合物的洗涤剂。在这样的一种应用中或者在其它的应用中，可以清楚地知道，作为选择，以所需的摩尔比加入金属盐(例如锰(II)盐如氯化锰(II)，和/或铁(II)盐如氯化亚铁(II))和配体，就地生成所述的式(1)和/或(1')的金属配合物化合物。

[0440] 本发明还涉及防止泳移性染料再沉积并同时对于纺织材料上的污点或污垢进行漂白的联合方法。式(1)和/或(1')的金属配合物，尤其是式(1)和/或(1')的锰配合物，可以用于此目的。还可以式(1)和/或(1')的锰配合物与式(1)和/或(1')的铁配合物一起使用。

[0441] 通常通过向每升所述洗液(其包含一种含过氧化物的洗涤剂)中加入0.1-200mg、尤其是1-75mg、更尤其是3-50mg的式(1)和/或(1')的锰配合物，任选与式(1)和/或(1')的铁配合物一起使用，来进行防止洗液中泳移性染料的再沉积的方法。做为选择，可以向所述洗液中加入已包含所述金属配合物混合物的组合物。在这样的一种应用中或者在其它的应用中，可以清楚地知道，作为选择，以所需的摩尔比加入金属盐(例如锰(II)盐如氯化锰(II)，和/或铁(II)盐如氯化亚铁(II))和配体，可以就地生成所述的式(1)和/或(1')的金属配合物化合物。

[0442] 本发明还涉及式(1)和/或(1')的锰配合物与式(1)和/或(1')的铁配合物的混合物。

[0443] 本发明还涉及一种洗涤、清洗、消毒或漂白组合物，其包含

[0444] I) 0-50%、优选0-30%的A) 一种阴离子表面活性剂和/或B) 一种非离子表面活性剂，

[0445] II) 0-70%、优选0-50%的C) 一种助洗剂物质，

[0446] III) 1-99%、优选 1-50% 的 D) 一种过氧化物或一种生成过氧化物的物质，

[0447] IV) E) 至少一种式 (1) 和 / 或 (1') 的金属配合物化合物，其在液体中的数量，当 0.5-20g/ 升的洗涤、清洗、消毒或漂白剂加入到该液体中时，得到的浓度为 0.5-50mg/ 升液体、优选为 1-30mg/ 升液体，以及

[0448] V) 水加至 100%。

[0449] 本发明还涉及一种洗涤、清洗、消毒或漂白组合物，其没有过氧化物和 / 或“生成过氧化物的物质”，并含有：

[0450] I) 0-50% 重量、优选 0-30% 重量的 A) 一种阴离子表面活性剂和 / 或 B) 一种非离子表面活性剂，

[0451] U) 0-70% 重量、优选 0-50% 重量的 C) 一种助洗剂物质，

[0452] III) D) 至少一种式 (1) 和 / 或 (1') 的金属配合物化合物，其在液体中的数量，当 0.5-20g/ 升的洗涤、清洗、消毒或漂白剂加入到该液体中时，得到的浓度为 0.5-100mg/ 升液体、优选 1-50mg/ 升液体，以及

[0453] IV) 水加至 100 重量%。

[0454] 上述百分比在每种情况下是重量百分比，以所述组合物的总重量为基准计。所述组合物优选含有 0.005-2% 的式 (1) 的金属配合物化合物，尤其是含有 0.01-1%，优选含有 0.05-1% 的式 (1) 的金属配合物化合物。当本发明的组合物包含组分 A 和 / 或 B) 时，其数量优选为 1-50%，尤其是 1-30%。

[0455] 当本发明的组合物包含组分 C) 时，其数量优选为 1-70%，尤其是 1-50%。尤其优选给出的数量是 5-50% 重量，尤其是 10-50% 的数量。

[0456] 相应的洗涤、清洗、消毒或漂白过程通常通过使用一种含水液体进行，其中每升液体中含有一种过氧化物和 0.1-200mg 的式 (1) 和 / 或 (1') 的一种或多种化合物。优选地，所述的每升液体含有 1-30mg 的式 (1) 和 / 或 (1') 的至少一种化合物。

[0457] 本发明的组合物例如可以是一种含过氧化物的重型洗涤剂或单独的漂白添加剂。在衣物用无漂白剂的洗涤剂进行洗涤之前，漂白添加剂用于在单独的液体中除去织物上的有色污点。漂白添加剂还可以与无漂白剂的洗涤剂一起在液体中使用。可以向所述织物中直接加入除斑剂，尤其是在重度局部污染的情况中，在处理前使用除斑剂。所述的除斑剂可以以液态的形式通过喷涂法使用或者以固态物质的形式使用。

[0458] 例如，首先对一种含除组分 D) 和 E) 外的上述所列所有组分的水悬浮液进行喷雾干燥，制备初始粉末，然后加入干燥组分 D) 和 E)，接着将它们混合在一起，这样可以制备颗粒。还可以向含组分 A)、B) 和 C) 的水悬浮液中加入组分 E)，然后进行喷雾干燥，然后将组分 D) 与干燥物质混合在一起。

[0459] 此外，可以从含组分 A) 和 C) 但是没有或含少量组分 B) 的水悬浮液着手。将所述悬浮液喷雾干燥，然后将组分 E) 与组分 B) 混合，接着加入，最后与干燥状态的组分 D) 混合。

[0460] 也可以将所有组分以干燥态混合在一起。

[0461] 阴离子表面活性剂 A) 例如可以是硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐型表面活性剂或其混合物。优选给出的是烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烯属磺酸盐、脂肪酸盐、烷基和链烯基醚羧酸盐或 α -磺化脂肪酸盐或其酯。

[0462] 优选的磺酸盐例如是在烷基部分具有 10-20 个碳原子的烷基苯磺酸盐、在烷基部分具有 8-18 个碳原子的烷基的烷基硫酸盐、在烷基部分具有 8-18 个碳原子的烷基醚硫酸盐、以及来源于棕榈油或牛油并且在烷基部分具有 8-18 个碳原子的脂肪酸盐。加到烷基醚硫酸盐中的环氧乙烷单元的平均摩尔数为 1-20, 优选 1-10。阴离子表面活性剂中的阳离子优选是碱金属阳离子, 尤其是钠或钾阳离子, 更尤其是钠阳离子。优选的羧酸盐是式 $R_{19}-CON(R_{20})CH_2COOM_1$ 的碱金属肌氨酸盐, 其中 R_{19} 是 C_9-C_{17} 烷基或 C_9-C_{17} 链烯基, R_{20} 是 C_1-C_4 烷基, M_1 是碱金属, 尤其是钠。

[0463] 非离子表面活性剂 B) 例如可以是伯或仲醇乙氧基化物, 尤其是 C_8-C_{20} 脂族醇, 每摩尔醇基平均用 1-20mol 的环氧乙烷进行乙氧基化。优选给出的是伯和仲 $C_{10}-C_{15}$ 脂族醇, 每摩尔醇基平均用 1-10mol 环氧乙烷进行乙氧基化。也可以使用非乙氧基化的非离子表面活性剂, 例如烷基多苷、甘油单醚和聚羟基酰胺 (葡糖酰胺)。

[0464] 阴离子型表面活性剂和非离子表面活性剂的总量优选是 5-50% 重量, 尤其是 5-40% 重量, 更尤其是 5-30% 重量。更优选给出的那些表面活性剂的下限是 10% 重量。

[0465] 作为助洗剂物质 C), 可以考虑的例如是碱金属磷酸盐尤其是三聚磷酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐尤其是它们的钠盐、硅酸盐、硅酸铝、聚羧酸酯、聚羧酸、有机膦酸酯、氨基亚烷基聚 (亚烷基膦酸酯) 以及这些化合物的混合物。

[0466] 尤其合适的硅酸盐是式 $NaHSitO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2SitO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 的晶体层状硅酸盐的钠盐, 其中 t 是 1.9-4 的数, p 是 0-20 的数。

[0467] 在所述的硅酸铝当中, 优选给出的是市场上可买到的那些, 其名称为沸石 A、B、X 和 HS, 以及含有两种或多种这样的组分的混合物。特优优选的是沸石 A。

[0468] 在所述的聚羧酸酯当中, 优选给出的是聚羟基聚羧酸酯尤其是柠檬酸酯、丙烯酸酯以及其与马来酐的共聚物。优选的聚羧酸是以外消旋形式或以对映异构体纯 (S, S) 形式存在的次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸和乙二胺二琥珀酸盐。

[0469] 尤其合适的膦酸酯或氨基亚烷基聚 (亚烷基膦酸酯) 是 1- 羟基乙烷 -1, 1- 二膦酸的碱金属盐、次氨基三 (亚甲基膦酸)、亚乙基二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸及其盐。

[0470] 合适的过氧化物例如包括有机和无机过氧化物 (例如过氧化钠), 其在文献中是已知的并且可以从市场上可以买到, 并且在常规洗涤温度 (5-95°C) 下漂白纺织材料。

[0471] 优选给出的有机过氧化物例如是烷基链中具有至少 3 个碳原子, 优选具有 6-20 个碳原子的单 - 或聚 - 过氧化物。更优选给出的是具有 6-12 个碳原子的二过氧二羧酸酯, 例如二过氧过乙酸酯、二过氧过癸二酸酯、二过氧邻苯二甲酸酯和二过氧十二烷二酸酯, 尤其强调给出的是它们的游离酸。

[0472] 尤其优选给出的例如是单 - 和聚 - 过氧化物, 尤其是有机过酸或其盐, 例如苯二酰亚氨基过氧己酸、过苯甲酸、二过氧十二烷二酸、二过氧壬烷二酸、二过氧癸烷二酸、二过氧邻苯二甲酸及其盐。

[0473] 过氧化物的总量优选是 0.5-30% 重量, 尤其是 1-20% 重量, 更尤其是 1-15% 重量。当使用过氧化物时, 更优选给出的下限为 2% 重量, 尤其是 5% 重量。

[0474] 但是, 优选使用无机过氧化物, 例如过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐和 / 或过硅酸盐。可以理解, 也可能使用无机和 / 或有机过氧化物的混合物。所述的过氧化物可以以各

种晶体形式存在,并且可以带有各种水含量,它们也可以与其它无机或有机化合物一起使用以便改善它们的贮存稳定性。

[0475] 优选通过将所述组分一起混合,例如使用螺旋计量系统和 / 或流化床混合器将所述组分混合在一起,将过氧化物加入到所述组合物中。

[0476] 除包含本发明的组合外,该组合物可以包含一种或多种荧光增白剂,例如来自二-三嗪基氨基-芪二磺酸、二-三唑基-芪二磺酸、二-苯乙烯基-联苯或二-苯并咪唑基联苯、二-苯并草酰(benzoxalyl)衍生物、二-苯并咪唑基衍生物或香豆素衍生物或吡啶衍生物的那些类型的荧光增白剂。

[0477] 此外,所述的组合物可以包含一种或多种助剂。这些助剂例如是污渍悬浮剂,例如羧甲基纤维素钠;pH调节剂,例如碱金属或碱土金属硅酸盐;泡沫调节剂,例如肥皂;用于调节喷雾干燥和粒化性质的盐,例如硫酸钠;香料;以及,如果合适的话,抗静电剂和软化剂,例如绿土;漂白剂;颜料;和 / 或调色剂。这些组分尤其应对所使用的任何漂白剂来说是稳定的。

[0478] 基于洗涤剂制剂的总重量,这些助剂的加入总量为 0.1-20%重量,尤其是 0.5-10%重量,更尤其是 0.5-5%重量。

[0479] 此外,所述的洗涤剂还可以任选包含酶。加入酶是为了除去污渍。所述的酶通常是改善了对污渍的作用,这些污渍是由蛋白质或淀粉,例如血液、奶、草或果汁造成的。优选的酶是纤维素酶和蛋白酶,尤其是蛋白酶。纤维素酶是与纤维素及其衍生物反应并将它们水解成葡萄糖、纤维二糖和纤维寡糖的酶。纤维素酶可以去除污渍,此外,对提高织物的柔软手感也有作用。

[0480] 常规酶的例子包括,但不限于,以下:

[0481] 如 US-B-6242405,第 14 栏,第 21-32 行中所述的蛋白酶;

[0482] 如 US-B-6242405,第 14 栏,第 33-46 行中所述的脂肪酶;

[0483] 如 US-B-6242405,第 14 栏,第 47-56 行中所述的淀粉酶;以及

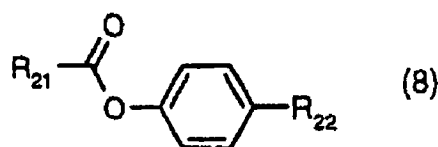
[0484] 如 US-B-6242405,第 14 栏,第 57-64 行中所述的纤维素酶。

[0485] 基于洗涤剂制剂的总重量,当使用时,所述酶的存在总量为 0.01-5%重量,尤其是 0.05-5%重量,更尤其是 0.1-4%重量。

[0486] 为了增强漂白作用,除包含在此所述的催化剂外,该组合物还可以包含光催化剂,光催化剂的作用是生成单(Singlet)氧。

[0487] 除使用式(1)和 / 或(1')的漂白催化剂外,还可能使用其它的过渡金属盐或络合物(被称为漂白活化的活性物质)和 / 或使用常规的漂白活化剂,即,在过水解条件下得到未取代的或取代的具有 1-10 个碳原子,尤其是具有 2-4 个碳原子的过苯并(perbenzo)-和 / 或过氧化羧酸的化合物。之前提及的常规漂白活化剂,其含有有所提及碳原子数的 O-和 / 或 N-酰基和 / 或未取代的或取代的苯甲酰基,是合适的。优选给出的是聚酰化亚烷基二胺类,尤其是四乙酰基亚乙基二胺(TAED),酰化甘脲(glycourils),尤其是四乙酰甘脲(TAGU),N,N-二乙酰基-N,N-二甲基脲(DDU),酰化三嗪衍生物,尤其是 1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT),式(8)的化合物:

[0488]



[0489] 其中 R_{21} 是磺酸酯基、羧基或羧酸酯基, 其中 R_{22} 是线性或支链的 (C_7-C_{15}) 烷基, 尤其是活化剂, 其名称为 SNOBS、SLOBS 和 DOBA, 酰化多元醇, 尤其是甘油三乙酸酯、乙二醇二乙酸酯和 2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃以及乙酰化的山梨糖醇和甘露糖醇以及酰化糖衍生物, 尤其是五乙酰基葡萄糖 (PAG)、蔗糖聚乙酸酯 (SUPA)、五乙酰基果糖、四乙酰基木糖和八乙酰基乳糖, 以及乙酰化的任选 N-烷基化的葡萄糖胺和葡糖酸内酯。还可以使用从德国专利申请 DE-A-44 43 177 中获知的常规漂白剂-活化剂组合。作为漂白活化剂, 还可以考虑与过氧化物生成过亚胺酸 (perimine acids) 的腈化合物。

[0490] 本发明组合物的其它优选添加剂是固色剂和 / 或聚合物, 所述的聚合物在纺织品的洗涤期间, 能够防止纺织品被洗液中染料所污染, 洗液中的这些染料是在洗涤条件下从纺织品中释放出来的。这些聚合物优选是聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑或聚乙烯基吡啶-N-氧化物, 它们通过结合阴离子型或阳离子型取代基进行改性, 尤其是分子量在 5000-60000 范围内的那些聚合物, 更尤其是分子量在 10000-50000 范围内的那些聚合物。基于洗涤剂制剂的总重量, 这些聚合物的总用量通常为 0.01-5% 重量, 尤其是 0.05-5% 重量, 更尤其是 0.1-2% 重量。优选的聚合物是在 WO-A-02/02865 中提到的那些 (尤其是参见第 1 页, 最后一段和第 2 页, 第一段)。

[0491] 该洗涤剂制剂可以采取各种物理形式, 例如粉末、颗粒、片剂和液体。其实例包括, 尤其是, 常规高效洗涤剂粉末、超浓缩高效洗涤剂粉末和片剂。一种重要的物理形式是加入到洗衣机中的所谓的浓缩颗粒形式。

[0492] 同样重要的是所谓的浓缩或超浓缩洗涤剂。在洗涤剂生产领域, 人们趋向于生产活性物质含量不断增加的洗涤剂。为了使洗涤过程中的能量消耗减少到最低程度, 需要浓缩或超浓缩洗涤剂在低的洗涤温度下有效地发挥作用, 例如在低于 40℃ 甚至在室温下 (25℃) 有效。在洗涤剂的生产过程中, 这些洗涤剂中通常需要含有很少量的填料或物质, 例如硫酸钠或氯化钠。基于洗涤剂制剂的总重量, 这些物质的总量通常为 0-10% 重量, 尤其是 0-5% 重量, 更尤其是 0-1% 重量。这些 (超) 浓缩洗涤剂通常具有 650-1000g/l 的堆积密度, 尤其是具有 700-1000g/l 的堆积密度, 更尤其是具有 750-1000g/l 的堆积密度。所述的洗涤剂制剂还可以以片剂的形式 (小片)。片剂的优点在于很容易配制并且操作方便。片剂是最紧密型的固体洗涤剂制剂, 其通常例如具有 0.9-1.3kg/ 升的体积密度。为了获得迅速的溶解, 这些片剂一般含有特殊的溶解助剂:

[0493] - 碳酸盐 / 碳酸氢盐 / 柠檬酸作为泡腾剂;

[0494] - 崩解剂, 例如纤维素、羧甲基纤维素或交联聚 (N- 乙烯基 - 吡咯烷酮);

[0495] - 迅速溶解材料, 例如乙酸钠 (钾), 或柠檬酸钠 (钾);

[0496] - 迅速溶解的、水溶性硬涂层剂, 例如二羧酸类。

[0497] 所述的小片还可以包含这些溶解助剂的组合。

[0498] 所述的洗涤剂制剂还可以以含水液体的形式, 其含有 5-50% 重量, 优选 10-35% 重量的水, 或以非水液体的形式, 其含有不超过 5% 重量, 优选 0-1% 重量的水。非水液体洗涤剂制剂可以包含其它溶剂作为载体。对此, 低分子量的伯醇或仲醇, 例如甲醇、乙醇、

丙醇和异丙醇是合适此目的的。所使用的增溶表面活性剂优选是一羟基醇,但是也可以使用多元醇,例如含 2-6 个碳原子和 2-6 个羟基的那些,例如 1,3- 丙二醇、乙二醇、甘油和 1,2- 丙二醇。基于所述洗涤剂制剂的总重量,这些载体的总用量通常为 5% -90% 重量,优选为 10% -50% 重量。所述的洗涤剂制剂还可以以所谓的“单位液体剂量”形式使用。

[0499] 本发明还涉及颗粒,其包含本发明的催化剂,并且适于加入到一种粉末形式的或颗粒状的洗涤、清洗或漂白组合中。这样的颗粒优选包含:

[0500] a) 1-99% 重量,优选 1-40% 重量,尤其是 1-30% 重量的至少一种式 (1) 和 / 或 (1') 的金属配合物化合物,

[0501] b) 1-99% 重量,优选 10-99% 重量,尤其是 20-80% 重量的一种粘合剂,

[0502] c) 0-20% 重量,尤其是 1-20% 重量的一种封装材料,

[0503] d) 0 到 20% 重量的一种其它添加剂,以及

[0504] e) 0-20% 重量的水。

[0505] 作为粘合剂 (b),可以考虑的是水溶性的、可分散的或水可乳化的阴离子型分散剂、非离子型分散剂、聚合物和石蜡。

[0506] 所使用的阴离子型分散剂例如是市场上可买到的染料、颜料等等的水溶性阴离子型分散剂。

[0507] 尤其可以考虑下列产物:芳香族磺酸和甲醛的缩合产物,芳香族磺酸与未取代的或氯化联苯或苯醚以及任选甲醛的缩合产物,(单-/二-)烷基萘磺酸酯,聚合有机磺酸的钠盐,聚合烷基萘磺酸的钠盐,聚合烷基苯磺酸的钠盐,烷基芳基磺酸酯,烷基聚乙二醇醚硫酸的钠盐,多烷基化的多核芳基磺酸酯,芳基磺酸和羟基芳基磺酸的亚甲基-连接的缩合产物,二烷基磺基琥珀酸的钠盐,烷基二甘醇醚硫酸酯的钠盐,聚萘甲烷-磺酸酯的钠盐,木质素磺酸盐或氧木质素磺酸盐以及杂环聚磺酸。

[0508] 尤其合适的阴离子型分散剂是萘磺酸与甲醛的缩合产物,聚合有机磺酸的钠盐,(单-/二-)-烷基萘磺酸盐,多烷基化的多核芳基磺酸盐,聚合烷基苯磺酸的钠盐,木质素磺酸盐,氧木质素磺酸盐以及萘磺酸与聚氯甲基联苯的缩合产物。

[0509] 合适的非离子型分散剂尤其是熔点优选至少 35℃ 的化合物,它们是可乳化的、可分散的或可溶于水的,例如下列化合物:

[0510] 1. 8-22 个碳原子的脂肪醇,尤其是十六烷醇;

[0511] 2. 2-80mol 的烯化氧,尤其是环氧乙烷,其中一些环氧乙烷单元可以被取代的环氧化物替代,例如氧化苯乙烯和 / 或环氧丙烷,与 8-22 个碳原子的高级不饱和的或饱和的一元醇、脂肪酸、脂肪胺或脂肪酰胺或者与苄醇、苯基苯酚、苄基苯酚或烷基酚形成的加成产物,其中所述的烷基具有至少 4 个碳原子;

[0512] 3. 烯化氧,尤其是环氧丙烷,缩合产物(嵌段聚合物);

[0513] 4. 环氧乙烷 / 环氧丙烷与二胺,尤其是乙二胺形成的加合物;

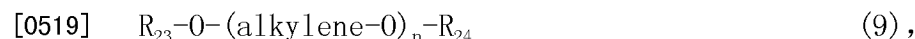
[0514] 5. 8-22 个碳原子的脂肪酸和具有至少一个羟基-低级烷基或低级烷氧基-低级烷基的伯胺或仲胺的反应产物,或这样的含羟烷基的反应产物与烯化氧的加成产物;

[0515] 6. 山梨糖醇酐酯,优选具有长链酯基,或乙氧基化山梨糖醇酐酯,例如具有 4-10 个环氧乙烷单元的聚氧乙烯去水山梨糖醇月桂酸酯或具有 4-20 个环氧乙烷单元的聚氧乙烯去水山梨糖醇三油酸酯;

[0516] 7. 环氧丙烷与 3-6 个碳原子的三-至六-羟基脂族醇例如甘油或季戊四醇的加成产物;以及

[0517] 8. 脂肪醇聚乙二醇混合醚,尤其是 3-30mol 环氧乙烷和 3-30mol 环氧丙烷与 8-22 个碳原子的脂肪族单醇形成的加成产物。

[0518] 尤其合适的非离子型分散剂是下式的表面活性剂



[0520] 其中

[0521] R_{23} 是 C_8-C_{22} 烷基或 C_8-C_{18} 链烯基;

[0522] R_{24} 是氢; C_1-C_4 烷基;具有至少 6 个碳原子的环脂族基;或苄基;

[0523] "亚烷基"是具有 2-4 个碳原子的亚烷基,以及

[0524] n 是 1-60 的数。

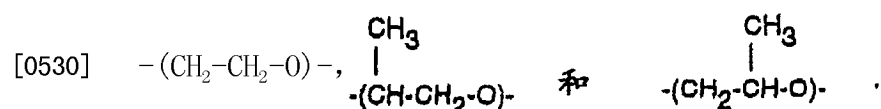
[0525] 式 (9) 中的取代基 R_{23} 和 R_{24} 各自有利地是不饱和的或优选饱和的具有 8-22 个碳原子的脂肪族一元醇的烃基。所述的烃基可以是直链的或支链的。 R_{23} 和 R_{24} 各自彼此独立地优选是具有 9-14 个碳原子的烷基。

[0526] 可以考虑的脂肪族饱和一元醇包括天然醇,例如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬脂醇,以及合成醇,例如 2-乙基己醇、1,1,3,3-四甲基丁醇、辛-2-醇、异壬醇、三甲基己醇、三甲基壬醇、癸醇、 C_9-C_{11} 氧代-醇、十三烷醇、异十三烷醇以及具有 8-22 个碳原子的线性伯醇 (Alfols)。这些 Alfols 的一些实例是 Alfol (8-10)、Alfol (9-11)、Alfol (10-14)、Alfol (12-13) 以及 Aldol (16-18)。(“Alfol”是 Sasol 有限公司的注册商标)。

[0527] 不饱和脂肪族一元醇例如是十二烯醇、十六烯醇和油醇。

[0528] 醇基可以单独存在,或者以两种或多种组分混合物的形式存在,例如来源于大豆脂肪酸、棕仁脂肪酸或牛油的烷基和/或链烯基的混合物。

[0529] (亚烷基-O)链优选是下式的二价基团:



[0531] 环脂族基团的实例包括环庚基、环辛基和优选环己基。

[0532] 作为非离子型分散剂,优选可以考虑的是下式的表面活性剂

[0533]



[0534] 其中

[0535] R_{25} 是 C_8-C_{22} 烷基;

[0536] R_{26} 是氢或 C_1-C_4 烷基;

[0537] Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 各自彼此独立地是氢、甲基或乙基;

[0538] n_2 是 0-8 的数;以及

[0539] n_3 是 2-40 的数。

[0540] 其它重要的非离子型分散剂对应于下式

[0541]



[0542] 其中

[0543] R_{27} 是 C_9 - C_{14} 烷基；

[0544] R_{28} 是 C_1 - C_4 烷基；

[0545] Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 各自彼此独立地是氢、甲基或乙基，基团 Y_5 、 Y_6 中的一个以及基团 Y_7 、 Y_8 中的一个总是氢；以及

[0546] n_4 和 n_5 各自彼此独立地是 4-8 的整数。

[0547] 式 (9)-(11) 的非离子型分散剂可以以混合物的形式使用。例如，作为表面活性剂的混合物，可以考虑的是式 (9) 的非端基封端的脂肪醇乙氧基化物，例如式 (9) 的化合物，其中

[0548] R_{23} 是 C_8 - C_{22} 烷基，

[0549] R_{24} 是氢，以及

[0550] 亚烷基 -O 链是基团 $-(CH_2-CH_2-O)-$ ，

[0551] 以及式 (11) 的端基封端的脂肪醇乙氧基化物。

[0552] 式 (9)、(10) 和 (11) 的非离子型分散剂的实例包括 C_{10} - C_{13} 脂肪醇，例如 C_{13} 氧代-醇与 3-10mol 的环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或环氧丁烷的反应产物，以及 1mol C_{13} 脂肪醇与 6mol 环氧乙烷和 1mol 环氧丁烷的反应产物，可能是每个用 C_1 - C_4 烷基优选甲基或丁基端基封端的加成产物。

[0553] 这些分散剂可以单独使用，或者以两种或多种分散剂混合物的形式使用。

[0554] 除阴离子型或非离子型分散剂外，本发明的颗粒可以包含一种水溶性的有机聚合物作为粘合剂。这样的聚合物可以单独使用，或者以两种或多种聚合物混合物的形式使用。

[0555] 可以考虑的水溶性聚合物例如是聚乙二醇、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、明胶、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基-吡啶-N-氧化物、乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物、乙烯基吡咯烷酮与乙烯基咪唑的共聚物、聚(乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)、乙烯基吡咯烷酮 / 二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺的共聚物、乙烯基吡咯烷酮 / 二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺的共聚物、乙烯基-吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的季铵化共聚物、乙烯基己内酰胺 / 乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的三聚物、乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸酰胺基丙基-三甲基氯化铵的共聚物、己内酰胺 / 乙烯基-吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的三聚物、苯乙烯和丙烯酸的共聚物、聚羧酸、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、水解的聚乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物、马来酸与不饱和烃的共聚物、以及所提及聚合物的混合聚合产物。

[0556] 在那些有机聚合物当中，优选给出的是聚乙二醇、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、明胶、水解聚乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物、以及聚丙烯酸酯、丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物、以及聚甲基丙烯酸酯。

[0557] 合适的水可乳化的或水可分散的粘合剂还包括石蜡。

[0558] 封装材料(c)尤其是包括水溶性的和水可分散的聚合物和蜡。在那些材料当中,优选给出的是聚乙二醇、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、明胶、水解聚乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物、以及聚丙烯酸酯、烷属烃、脂肪酸、丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物、以及聚甲基丙烯酸酯。

[0559] 可以考虑的其它添加剂(d)例如是润湿剂、除尘剂、水不溶性或水溶性的染料或颜料、以及溶解促进剂、荧光增白剂和螯合剂。

[0560] 本发明颗粒的制备例如从下面开始进行:

[0561] a) 一种溶液或悬浮液,随后进行干燥/成形步骤,或者

[0562] b) 一种处于熔融状态下的活性成分的悬浮液,随后成形和固化。

[0563] a) 首先,将阴离子型或非离子型分散剂和/或聚合物以及任选其它添加剂溶于水中并搅拌,如果需要的化进行加热,直到获得一种均匀溶液为止。然后,将本发明的催化剂溶解或悬浮在所得水溶液中。基于溶液的总重量,该溶液的固体含量优选应该至少30%重量,尤其是40-50%重量。该溶液的粘度优选小于200mPas。

[0564] 然后,将如此制得的水溶液,包含本发明的催化剂,进行干燥步骤,除剩余量外,在干燥期间除去所有的水,同时生成固体颗粒(颗粒)。已知方法适合于从水溶液中制备颗粒。原则上,连续法和间歇法都是合适的。连续法是优选的,尤其是喷雾干燥法和流化床造粒法。

[0565] 尤其合适的是喷雾干燥法,其中将活性成分溶液喷雾到一个带循环热空气的室中。溶液的喷雾作用例如受一元或二元喷嘴的影响,或者受快速转盘的自旋效应影响。为了增加粒径,喷雾干燥法可以与流化床中的具有固体核的液体颗粒的其它附聚相结合,生成所述室的整个部分(所谓的液体喷雾)。通过常规喷雾干燥法获得的微粒($< 100 \mu m$),如有必要从尾气流中分离后,可以不进行处理,直接作为核送入到喷雾干燥机喷雾器的雾化区,以便与活性成分的液滴进行附聚。

[0566] 在粒化步骤期间,可以从含本发明的催化剂、粘合剂和其它添加剂的溶液中快速除去水。可以清楚地想到,将发生在雾化区形成的液滴的附聚,或液滴与固体颗粒的附聚。

[0567] 如有必要,在喷雾干燥机中形成的颗粒在连续法中例如通过滤网操作移走。细粒和筛上颗粒或者直接再循环到过程中(没有进行再溶解)或者将它们溶于液体活性成分制剂中,随后再次粒化。

[0568] 按照a)的其它制备方法是:聚合物与水混合,然后将催化剂溶解/悬浮在该聚合物溶液中,如此形成一水相,在此阶段将本发明的催化剂均匀地分布在其中。同时或随后地,在一种分散稳定剂的存在下,将所述水相分散在一种与水不混溶的液体中,以便生成一种稳定的分散体。然后,通过蒸馏从分散体中除去水,形成基本上干燥的颗粒。在那些颗粒中,催化剂均匀地分布在聚合物基质中。

[0569] 本发明的颗粒抗磨损、低粉尘、可倾倒并且很容易计量。可以将本发明的催化剂以需要的浓度直接加入到制剂中,例如加入到一种洗涤剂制剂中。

[0570] 当需要抑制洗涤剂中颗粒的彩色外观时,例如可以通过将颗粒包埋到带白色可熔化物质("水溶性蜡")的液滴中或者向所述颗粒制剂中加入一种白色颜料(例如 TiO_2)实现,如EP-A-0 323 407,所述优选通过将所述颗粒封装在一种例如由水溶性蜡组成的熔融物中,向熔融物中加入一种白色固体以增强所述胶囊的掩蔽作用。

[0571] b) 在熔融粒化前, 在一个单独步骤中干燥本发明的催化剂, 如有必要, 在一个磨粉机中进行干燥-研磨, 以便所有的固体颗粒粒径 $< 50 \mu\text{m}$ 。所述的干燥在用于常规目的的装置中进行, 例如在刮板干燥机、真空柜或冷冻干燥机中。

[0572] 将细粒催化剂悬浮在熔融载体材料中, 然后均化。在成形阶段, 伴随着熔融物的固化, 从悬浮液中制得所需的颗粒。根据颗粒的所需粒径, 选择合适的熔融-粒化方法。原则上, 制备 0.1-4mm 粒径颗粒的任何方法都可以使用。这些方法是滴液法(在冷却带上固化或者在冷空气中自由下落期间)、熔融-造粒(气/液冷介质), 接着在随后的粉碎阶段生成薄片, 所述的粒化装置连续或间歇地运行。

[0573] 如果需要抑制洗涤剂中所述颗粒(从熔融物中制得)的彩色外观时, 除所述催化剂外, 还可能悬浮在熔融的白色或彩色颜料中, 其固化后, 赋予所述颗粒所需的彩色外观(例如二氧化钛)。

[0574] 如果需要, 所述颗粒可以用封装材料覆盖或封装在封装材料中。可以考虑的封装方法包括常规方法以及通过由如 EP-A-0 323 407 中所述的水溶性蜡组成的熔融物进行凝聚、复合凝聚及表面聚合, 对所述颗粒进行封装。

[0575] 封装材料(c) 例如包括水溶性的、水可分散的或水可乳化的聚合物和蜡。

[0576] 可以考虑的其它添加剂(d) 例如是润湿剂、除尘剂、水不溶性或水溶性的染料或颜料、以及溶解加速剂、荧光增白剂和螯合剂。

[0577] 令人吃惊地, 式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物对出现的彩色污渍还表现出显著提高的漂白催化作用, 例如在墙面砖或地面砖上出现的。

[0578] 因此, 至少一种式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物作为与过氧化物的反应中的催化剂在清洁溶液中用于硬表面, 尤其是墙面砖或地面砖中的用途是特别感兴趣的。

[0579] 此外, 式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物与过氧化物一起使用具有极好的抗菌作用。因此, 至少一种式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物的灭菌用途或防止细菌侵袭方面用途同样是使人感兴趣的。

[0580] 式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物还突出地适合于有机合成中的选择性氧化反应, 尤其是有机分子的氧化, 例如, 将烯烃氧化成环氧化物。这些选择性转化反应在化学过程中是尤其需要的。因此, 本发明还涉及至少一种式(1) 和/或(1') 的金属配合物化合物在有机合成中的选择性氧化反应中的用途。

[0581] 以下实施例用来说明本发明, 但不是对本发明进行限制。

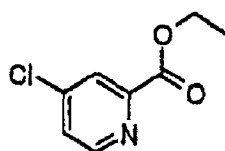
[0582] 除非另有说明, 份数和百分比以重量表示。除非另有说明, 温度用摄氏温度表示。

具体实施方式

[0583] 嘧啶型化合物的合成

[0584] 实施例 1: 4-氯吡啶-2-甲酸乙酯

[0585]



[0586] a) 步骤 1:

[0587] 在 40 °C 下, 搅拌下将 10.0ml (0.130mol) N, N-二甲基甲酰胺滴加到 295ml (4.06mol) 亚硫酸氯中。然后, 在半小时内, 加入 100g (0.812mol) 的吡啶甲酸。将所述混合物小心地加热到 70°C, 在此温度下搅拌 24 小时, 生成的气体通过一个装有氢氧化钠溶液的洗瓶传送走。浓缩, 每次与 100ml 甲苯一起进行共蒸发, 共蒸发进行三次; 产物用该溶剂稀释至 440ml, 然后将所述溶液引入到 120ml 无水乙醇和 120ml 甲苯的混合物中。将所述混合物浓缩至约一半体积, 冷却至 4°C, 抽滤, 接着用甲苯洗涤。得到米色吸湿性粉末形式的 4-氯吡啶-2-甲酸乙酯盐酸盐。

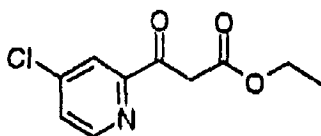
[0588] b) 步骤 2:

[0589] 将步骤 1 中获得的盐酸盐导入到 300ml 乙酸乙酯和 200ml 去离子水中, 然后用 4N 的氢氧化钠溶液使呈中性。相分离后, 每次用 200ml 乙酸乙酯萃取, 萃取两次。合并有机相, 在硫酸钠中干燥, 过滤并浓缩。得到褐色油形式的 4-氯吡啶-2-甲酸乙酯, 如果需要的话, 其可以通过蒸馏进行提纯。

[0590] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3): 8.56 (d, $J = 5.0\text{Hz}$, 1H); 8.03 (d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H); 7.39 (dd, $J = 5.4, 1.8\text{Hz}$, 1H); 4.39 (q, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H); 1.35 (t, 3H, $J = 7.0\text{Hz}$).

[0591] 实施例 2: 3-(4-氯吡啶-2-基)-3-氧代丙酸乙酯

[0592]

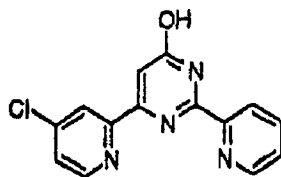


[0593] 在氮气氛中, 4g (约 60% 在石蜡油中的分散体, 约 100mmol) 氢化钠每次用 60ml 正己烷洗涤, 洗涤两次, 然后加入 400ml 无水四氢呋喃。将混合物加热至 50°C, 在 2 小时内, 向其中滴加 13.36g (72mmol) 4-氯吡啶-2-甲酸乙酯和 10.04g (114mmol) 乙酸乙酯在 60ml 无水四氢呋喃中的溶液, 在此期间, 该混合物开始剧烈沸腾。当放热反应平息时, 在室温下搅拌 12 小时以完成反应。将黄色悬浮液倒入到 400ml 冰-水中, 用 15% 盐酸使其呈中性, 然后将所述溶液浓缩至其一半体积。然后, 每次用 200ml 乙酸乙酯萃取, 萃取两次, 合并有机萃取液, 干燥 (硫酸钠), 过滤并浓缩。得到 14.5g 淡褐色油形式的 3-(4-氯吡啶-2-基)-3-氧代丙酸乙酯, 其直接用于下一步合成中, 不用进行进一步的提纯。

[0594] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3): [12.33 (s, 1H, 烯醇)]; 8.53 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H) [8.48 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H, 烯醇)]; 8.02 (d, $J = 2.3\text{Hz}$, 1H) [7.88 (d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H, 烯醇)]; 7.49-7.44 (qm, 2H) [7.35-7.30 (qm, 1H, 烯醇)]; [6.31 (s, 1H, 烯醇)]; 4.19-4.11 (m, 4H) [4.29-4.22 (qm, 2H, 烯醇)]; 1.24-1.17 (tm, 3H) [1.33-1.27 (tm, 3H, 烯醇)].

[0595] 实施例 3: 6-(4-氯吡啶-2-基)-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇 (配体 PM1)

[0596]



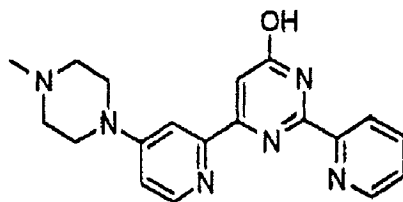
[0597] 将 13.15g (58mmol) 的 3-(4-氯吡啶-2-基)-3-氧代丙酸乙酯溶于 400ml 乙醇中,

接着加入 9.10g (58mmol) 的 2-脒基吡啶盐酸盐。加入 14.44ml 4N 氢氧化钠溶液后,回流 7 小时。冷却混合物,将其浓缩至原始体积的五分之一。过滤粗产物,用甲醇重结晶,得到米色针状体形式的 6-(4-氯吡啶-2-基)-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇。

[0598] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3): 12.33 (br s, 1H); 8.76 (d, $J = 4.5\text{Hz}$, 1H); 8.69 (d, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H); 8.62 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H); 8.50 (d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H); 8.15-8.03 (tm, 1H); 7.75-7.63 (m, 2H); 7.25 (s, 1H).

[0599] **实施例 4**: 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇 (配体 PM2)

[0600]

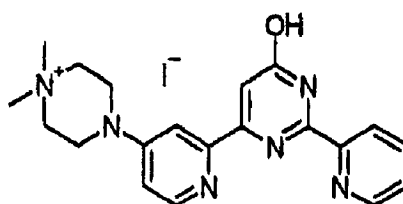


[0601] 将 3.51g (12.3mmol) 6-(4-氯吡啶-2-基)-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇、27.4ml (303mmol, 20 当量, 30.38g) 1-甲基-哌嗪和 84mg (0.05mmol, 0.05 当量) 氯化锌 (II) 在 50ml 2-甲基-2-丁醇中的混合物回流 22 小时, 然后使用旋转蒸发仪浓缩至干。加入 50ml 水, 加入 3.6g EDTA, 用稀释的氢氧化钠溶液将 pH 调节到 9。每次用 150ml 氯仿萃取, 萃取三次, 合并有机萃取液, 干燥 (硫酸钠)。使用旋转蒸发仪浓缩, 粗产物用甲苯重结晶。得到带白色固体形式的 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇。

[0602] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3): 10.99 (br s, 1H); 8.56 (d, $J = 4.1\text{Hz}$, 1H); 8.44 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H); 8.25 (d, $J = 5.9\text{Hz}$, 1H); 7.91-7.81 (tm, 1H); 7.78 (s, 1H); 7.48-7.33 (tm, 1H); 6.66-6.56 (m, 1H); 3.39 (t, $J = 5.0\text{Hz}$, 4H); 2.53 (t, $J = 5.0\text{Hz}$, 4H); 2.30 (s, 3H).

[0603] **实施例 5**: 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇与甲基碘的季铵化以生成配体 PM3

[0604]

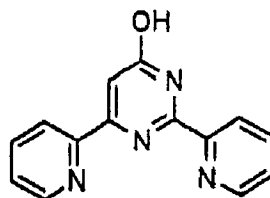


[0605] 将 417mg (2.94mmol, 0.98 当量) 的甲基碘滴加到 1.045g (3mmol) 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇在 20ml 乙腈中的悬浮液中。所述混合物在室温下搅拌 14 小时, 然后加热到 60°C, 加热 10 分钟, 冷却, 过滤所得季铵化的白色粉末形式的 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇。

[0606] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, D_2O): 8.33 (d, $J = 4.5\text{Hz}$, 1H); 7.73-7.64 (m, 1H); 7.64-7.56 (m, 1H); 7.42-7.31 (m, 2H); 6.78 (d, 2.3Hz, 1H); 6.33 (s, 1H); 6.31-6.26 (m, 1H).

[0607] **实施例 6**: 2,6-二(2-吡啶基)-4-嘧啶醇 (配体 PM4) (可从 Bionet, OrderNo. 11G-917 获得)

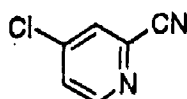
[0608]



ESI-MS: $m/z = 251 [M+H]^+$.

[0609] 实施例 7: 4-氯-2-氰基吡啶

[0610]

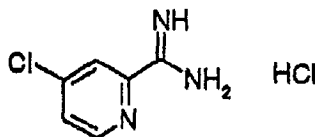


[0611] 在 40 °C 下, 搅拌下将 5.0ml (0.16 当量) 的 N, N-二甲基甲酰胺滴加到 150ml (2.06mol) 的亚硫酸氯中。然后, 在半小时内, 加入 50g (0.406mol) 的吡啶甲酸。将所述混合物小心地加热到 70°C, 在此温度下搅拌 24 小时, 生成的气体通过一个装有氢氧化钠溶液的洗瓶传出去。浓缩, 每次用 50ml 甲苯进行共蒸发, 共蒸发三次。将 300ml 乙醚加入到如此得到的酰基氯-盐酸盐中。使用冰/水浴, 将混合物冷却至 0°C, 小心地加入 250ml 25% 的氢氧化铵溶液。将所述混合物温热至室温, 接着搅拌 16 小时以完成反应。过滤, 滤渣在 400ml 氯仿中煮沸, 以除去副产品, 接着用 350ml 甲醇重结晶。获得浅黄色固体形式的 4-氯-2-吡啶甲酸酰胺, 其没有进一步提纯直接进行反应。将 31.3g (0.2mol) 以这样方式获得的所述酰胺悬浮在 490ml 二氯甲烷中, 接着使用冰/水浴冷却至 0°C。加入 46.5ml N, N-二甲基甲酰胺后, 在 20 分钟内向其中滴加 36.7ml 三氯氧磷, 滴加期间保持所述温度, 然后在冷却下再搅拌 6 小时。然后, 加入 100ml 水, 用 4N 氢氧化钠溶液使该混合物呈中性, 接着在室温下搅拌过夜。使用旋转蒸发仪除去有机溶剂, 水相每次用 250ml 氯仿萃取, 萃取三次。在高真空下浓缩和干燥该粗产物后, 在 70°C 到 90°C 以及 0.2 毫巴下进行升华, 得到浅黄色固体形式的 4-氯-2-氰基吡啶。

[0612] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3): 8.64 (d, 5.0Hz, 1H); 7.72 (d, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H); 7.56 (dd, $J = 5.0, 1.8\text{Hz}$, 1H).

[0613] 实施例 8: 2-脒基-4-氯吡啶盐酸盐

[0614]

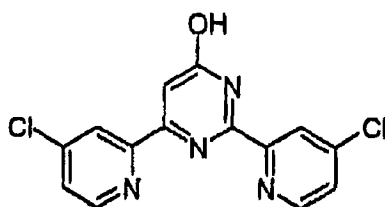


[0615] 将在 40ml 甲醇中的 6.93g (50mmol) 4-氯-2-氰基吡啶用 0.27g (5mmol) 甲醇钠处理 1 小时。加入 3.00g (56mmol) 的氯化铵后, 回流两小时。然后在真空中除去挥发性组分。如此获得的 2-脒基-4-氯吡啶盐酸盐没有进一步提纯直接进行反应。

[0616] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, D_2O): 8.61-8.57 (dm, 1H); 8.05 (s, 1H); 7.77-7.80 (m, 2H).

[0617] 实施例 9: 2,6-二(4-氯吡啶-2-基)-嘧啶-4-醇 (配体 PM5)

[0618]

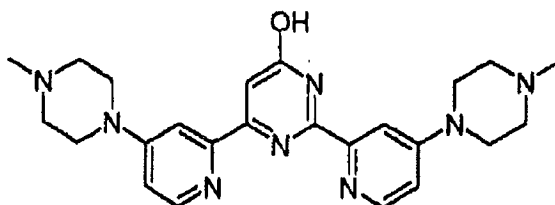


[0619] 除用实施例 8 的 2-脒基-4-氯吡啶盐酸盐代替 2-脒基吡啶盐酸盐以外,如实施例 3 所述的 6-(4-氯吡啶-2-基)-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇(配体 PM1) 的情况进行所述步骤。用 DMSO 重结晶后,获得无色固体形式的 2,6-二(4-氯吡啶-2-基)-嘧啶-4-醇(配体 PM5)。

[0620] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, DMSO- d_6) :12.53(br s, 1H) ;8.74(d, $J = 5.0\text{Hz}$, 1H) ;8.74(s, 1H) ;8.71(d, $J = 5.0\text{Hz}$, 1H) ;8.64(d, $J = 2.3\text{Hz}$, 1H) ;7.83(dd, $J = 5.0, 2.3\text{Hz}$, 1H) ;7.71(dd, $J = 5.0, 2.3\text{Hz}$, 1H) ;7.30(s, 1H).

[0621] 实施例 10 :2,6-二[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-嘧啶-4-醇(配体 PM6)

[0622]

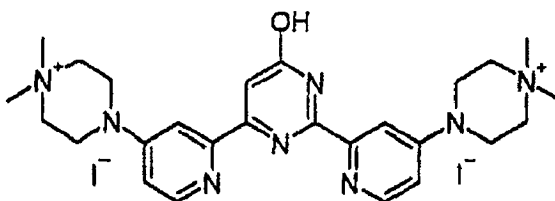


[0623] 将 1.16g (3.62mmol)、8.04ml (72mmol) N-甲基哌嗪、25mg 氯化锌(II) 和 36ml 2-甲基-2-丁醇的混合物回流 16 小时,冷却,过滤,用 2-丙醇重结晶。获得浅黄色固体形式的 2,6-二[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-嘧啶-4-醇(配体 PM6)。

[0624] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, DMSO- d_8) :11.92(br s, 1H) ;8.31(d, $J = 5.9\text{Hz}$, 1H) ;8.30(d, $J = 5.9\text{Hz}$, 1H) ;7.94(br s, 2H) ;7.16(s, 1H) ;7.08(dd, $J = 6.3, 2.7\text{Hz}$, 1H) ;6.958(dd, $J = 6.3, 2.7\text{Hz}$, 1H) ;3.52-3.41(m, 8H) ;2.54-2.49(m, 4H) ;2.48-2.43(m, 4H) ;2.24(s, 6H).

[0625] 实施例 11 :2,6-二[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-嘧啶-4-醇(配体 PM6) 与甲基碘的季铵化以形成配体 PM7

[0626]



[0627] 将 0.12ml (1.84mmol) 甲基碘加入到在 18ml 乙腈中的实施例 10 的 411mg (0.92mmol) 2,6-二[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-嘧啶-4-醇(配体 PM6) 中。混合物在室温下搅拌 16 小时,接着过滤,用氯仿洗涤残余物。获得无色固体形式的季铵化配体 PM7。

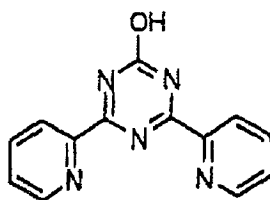
[0628] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, D_2O) :8.25(d, $J = 6.3\text{Hz}$, 1H) ;8.19(d, $J = 5.9\text{Hz}$, 1H) ;7.78(d, $J = 2.7\text{Hz}$, 1H) ;7.50(d, $J = 2.3\text{Hz}$, $J = 1\text{H}$) ;7.05(dd, $J = 6.3\text{Hz}, 2.7\text{Hz}$, 1H) ;6.92(dd, $J = 5.9\text{Hz}, 2.3\text{Hz}$, 1H) ;6.89(s, 1H) ;3.88-3.83(tm, 4H) ;3.81-3.76(tm, 4H) ;3.66-3.61(m,

8H) ;2.30(s,3H) ;2.28(s,3H).

[0629] 三嗪型化合物的合成

[0630] 实施例 12 :4,6-二-吡啶-2-基-[1,3,5]三嗪-2-醇(配体 TZ1)

[0631]



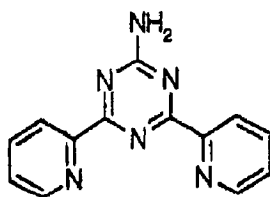
[0632] 将 1.0g(在石蜡油中的约 60% 的分散体,约 25mmol) 氢化钠分批加入到 5.21g(50mmol) 2-氰基吡啶和 1.50g(25mmol) 脲在 100ml 二甲亚砜中的溶液中。所得悬浮液在室温下保持 3 小时,然后在 75℃ 加热 23 小时,冷却,接着倒入到 100ml 冰-水中。用 2N 硫酸使混合物呈中性,过滤粗产物,用 55ml 甲醇重结晶,得到白色固体形式的 4,6-二-吡啶-2-基-[1,3,5]三嗪-2-醇。

[0633] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CD_3OD) :8.68-8.6(m, 4H) ;7.95(ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.8\text{Hz}$, 2H) ;7.50(ddd, $J = 7.7, 4.5, 1.4\text{Hz}$, 2H).

[0634] 实施例 13 :4,6-二-吡啶-2-基-[1,3,5]三嗪-2-基胺(配体 TZ2)

[0635] 根据 F. H. Case 等人 J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 905-906 合成。

[0636]



[0637] 将 1.0g(在石蜡油中的约 60% 的分散体,约 25mmol) 氢化钠分批加入到 5.21g(50mmol) 2-氰基吡啶和 2.39g(25mmol) 盐酸脲在 100ml 二甲亚砜中的溶液中。在室温下搅拌 2 小时,然后在 75℃ 搅拌 23 小时。冷却混合物,将其倒入到 100ml 冰-水中,然后过滤,在真空中干燥后,得到白色固体形式的 4,6-二-吡啶-2-基-[1,3,5]三嗪-2-基胺。

[0638] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, $\text{DMSO}-d_6$) :8.82-8.73(md, 2H) ;8.44(d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H) ;8.10-7.95(tm, 2H) ;7.90(br s, 2H) ;7.64-7.55(m, 2H).

[0639] 金属配合物的合成

[0640] 实施例 14 :与 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇(配体 PM2) 形成的锰配合物

[0641] 将 503mg(2.5mmol) 氯化锰四水合物加入到 886mg(2.5mmol) 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇在 200 水中的溶液中。然后,将该溶液冷冻干燥。

[0642] $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O} \times 2.92\text{H}_2\text{O}$, 黄色固体。

[0643] 理论值 C 43.32 H 4.94 N 15.95 Cl 13.46 Mn 10.43 H_2O 9.98, 实测值 C 43.10 H 4.95 N 16.03 Cl 13.29 Mn 10.4 H_2O 9.99.

[0644] 实施例 15 :与季铵化的 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡

啉-2-基-嘧啶-4-醇(配体 PM3)形成的锰配合物

[0645] 将 119mg(0.6mmol)氯化锰四水合物加入到 294mg(0.6mmol)季铵化的 6-[4-(4-甲基-哌嗪-1-基)-吡啶-2-基]-2-吡啶-2-基-嘧啶-4-醇在 200 水中的溶液中。然后,将该溶液冷冻干燥。

[0646] $C_{20}H_{23}Cl_2MnN_6O \times 3.75H_2O$, 浅黄色橙色固体。

[0647] 理论值 C 35.13 H 4.50 N 12.29 Cl 10.37 Mn 8.03 H_2O 9.88, 实测值 C 35.38 H 5.00 N 12.39 Cl 10.70 Mn 7.99 H_2O 9.87。

[0648] 应用实施例

[0649] 应用实施例 1:(洗涤剂中的漂白作用)

[0650] 将 7.5g 白棉布和 2.5g 茶水玷污的棉布在 80ml 洗液中进行处理。所述的洗液含有一种浓度为 7.5g/l 的标准洗涤剂(IEC 60456A^{*})。过氧化氢浓度是 8.6mmol/升。催化剂浓度(氯化锰(II)四水合物与所述配体的 1:1 的配合物,在甲醇或水中制备,如上所述)是 50 μ mol/l。洗涤过程在一个 LINITEST 装置的钢制烧杯中在 40℃ 下进行 30 分钟。为了评价漂白结果,通过分光光度法测定由处理引起的污渍的光亮度 DY(光亮度的差异,根据 CIE) 的增加值,并与没有加入催化剂得到的值进行比较;参见表 1。

[0651] 表 1

[0652]

与下面配体形式的 Mn 配合物	DY 增加
配体 PM2	5.3
配体 PM3	7.4
配体 PM4	3.8
配体 TZ1	1.1
配体 TZ2	1.2

[0653] 从该实施例中可以看出,与没有所述催化剂的洗涤过程(DY = 0)相比,光亮度有明显的增加。

[0654] 应用实施例 2:(污垢表面上的清洗性能)

[0655] 将黑色素(一种通常由霉菌的固有颜色引起的色素)污染的滤纸在室温下用含 0.4%碳酸氢钠、0.5%碳酸钠、0.2%非离子表面活性剂(脂肪醇聚乙二醇醚)、2%过氧化氢以及根据需要 100ppm 的催化剂(如应用实施例 1 所述制备)的溶液润湿。20 分钟后,在室温下将滤纸用水洗涤,并干燥。通过反射光谱法(根据 CIE)测定所述滤纸在测试前后的光亮度 Y,并且根据两种测定结果(DY)的差值确定漂白性能(表 2)。为了评价催化剂的漂白性能,用没有催化剂的上述溶液进行对照实验。

[0656] 表 2:

[0657]

催化剂	DY
仅仅 H ₂ O ₂	17.5
带 Mn 配体 PM2	49.7
带 Mn 配体 PM3	49.6

[0658] 结果表明:通过使用本发明的催化剂,过氧化氢的漂白性能可以显著提高。

[0659] 应用实施例 3:(与氧一起催化漂白溶液中的桑色素)

[0660] 在 $t = 0$ 时,向在 10mM 碳酸盐缓冲液 (pH 10) 中的 160 μ M 桑色素溶液中加入一种催化剂溶液 (10 μ M 在甲醇或水中的氯化锰 (II) 四水合物与所述配体的锰配合物,如上所述)。将所述溶液转入到一个恒温可控装有搅拌器的容器中,在 40°C 在 410nm 波长处,在 50 分钟内测定溶液的消光。持续 5 分钟测试后得到的脱色值以百分比表示在表 3 中:

[0661] 表 3:

[0662]

使用下列物质进行测试	5 分钟后的脱色程度 (%)
Mn 配体 PM2	49
Mn 配体 PM3	34
没有催化剂	8
没有催化剂,有 10mMH ₂ O ₂	13

[0663] 可以看出,本发明的物质的漂白作用优于参考值 (没有催化剂的体系) 并且优于仅仅 10mM 过氧化氢获得的数值。

[0664] 应用实施例 4:(纤维素的催化漂白)

[0665] 将 20g 纤维素 [TMP-CT CSF129, Ref. No. P-178635 (ISO 57.4)] 在 1 升水中浸渍 41 小时,然后在混合器中搅拌 2 分钟,得到一种糊状纸浆。将含 50g 纸浆的漂白液,其在 190ml 缓冲水溶液 (49g/ 升的碳酸钠) 和 10mM 过氧化氢以及根据需要 2 μ M 的带配体 PM2 的锰催化剂 (如上所述制得) 中制得,在 23°C 保持 30 分钟。过滤,然后风干 3 小时。然后,将已压缩成 10cm 直径的圆形片的样品测试其获得的光亮度 Y (根据 CIE, 反射光谱法)。结果概括在下表 4 中。

[0666] 表 4:各种体系的纤维素样品的光亮度测定。

[0667]

带过氧化物	带过氧化物和催化剂
64.1	65.6

[0668] 从表 4 中可以清楚地看出,使用所述的催化漂白体系得到较亮色彩的纤维素样品。

[0669] 应用实施例 5:(溶液中催化木质素的漂白)

[0670] 在三个玻璃烧杯中装入含不同木质素的混合物:

[0671] 体系 1,含有:

[0672] 200ml 含 0.1M 碳酸盐缓冲液(pH 10)测试溶液和碱金属/木质素溶液(Aldrich No. 37,095-9;5ml 10g/L 溶液)。

[0673] 体系 2,此外还含有 20mM 的过氧化氢溶液。

[0674] 体系 3,与体系 2 一样,此外还含有 10 μ M 带配体 PM2 的锰催化剂,如上所述制备。

[0675] 35 分钟后,在 425nm 波长用分光光度法测定吸光度,以作为所述体系的漂白活性的量度。

[0676] 表 5:在 425nm 吸光度测量

[0677]

体系 1	体系 2	体系 3
0.523	0.479	0.454

[0678] 从表 5 中可以看出,所述的催化体系 3 要比无催化剂的体系 1 和 2 具有更好的木质素漂白作用。

[0679] 应用实施例 6:(纸浆的脱木质素作用)

[0680] 将 5g(干重)卡帕值为 26.4 的软木纤维素和 71ml 碳酸盐缓冲液, pH10(0.4%碳酸氢钠和 0.5%碳酸钠)以及 13.3ml 30%的过氧化氢溶液引入到一个塑料袋中。通过混合氯化铁(III)和配体 PM2 的等摩尔混合物的水溶液,预先制备所述的催化剂溶液。向纸浆中加入 53.2ppm 的催化剂。如此获得的纸浆剧烈搅和,然后在 40℃的恒温控制下在水浴中保持 90 分钟。

[0681] 然后过滤,所述纸浆用热水(60℃)洗涤三次。根据 TAPPI T236om99 测得的处理后纸浆的卡帕值为 17.5。在没有催化剂的对照实验中,纸浆的卡帕值是 19.6。因此,使用催化剂进一步降低了卡帕值。

[0682] 应用实施例 7:(作为催化剂在染料转印抑制(DTI)中的作用)

[0683] 依据这种应用,目的是防止泳移性染料的再沉积,特别是在洗液中。

[0684] 7.5g 白棉布在 80ml 洗液中进行处理。所述洗液包含一种浓度为 7.5g/l 的标准洗涤剂(IEC 60456 A*)、8.6mmol/l 的过氧化氢以及试验用染料活性蓝 238(6mg/l 的 100%配方)的溶液。通过混合氯化锰(II)四水合物或氯化亚铁(II)和合适配体的水溶液,预先制备所述的催化剂溶液。因此,在所述洗液中获得 50 μ mol/l 的催化剂浓度。在 LINITEST 装置的钢制烧杯中,在 40℃洗涤 30 分钟。为了测定催化剂的活性,测试 DTI 的活性。DTI(染料转印抑制)活性被定义为下列百分比:

[0685] $a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$

[0686] 其中 Y(W)、Y(A) 和 Y(E) 是白色材料的 CIE 光亮度值,用没有加入催化剂的洗液处理的材料和用加入催化剂的洗液处理的材料(以那样的顺序)。a = 100%相当于完美的催化剂,其完全防止白色材料的污渍。

[0687] 使用 SPECTRAFLASH 2000 测定样品的反射光谱,并根据标准 CIE 程序将其转化为光亮度值 (D65/10)。结果表示在下表 6 中。

[0688] 表 6:

[0689]

用下面物质进行测试	DTI 效果 a
Mn 配体 PM2	20 %
Mn 配体 PM3	32 %
Fe 配体 PM2	99 %
Fe 配体 PM3	99 %

[0690] 催化剂抑制染料转印的能力可以从表 6 中清楚地看出。