

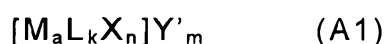
FEHÉRÍTŐSZER, ABBAN LÉVŐ LIGANDUM ÉS:
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEX) VALAMINT ELJÁRÁS
TEXTÍLIA FEHÉRÍTÉSÉRE

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A2

KIVONAT

A találmány szerinti fehérítőszer vizes közegben légköri oxigént és átmenetifém-mel komplexet képező ligandumot tartalmaz, ahol a komplex katalizálja szubsztrátum légköri oxigén útján bekövetkező fehérítését, a vizes közeg lényegileg mentes peroxi-fehérítőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszer-től, és a ligandum (A1) általános képletű,



amely képletben:

M jelentése Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) és W(IV)-(V)-(VI) közül választott fématom;

X jelentése egy, két és három elemi töltésszámú anionok és a fématomot egy-, két- vagy háromfogú elrendezésben koordinálni képes semleges molekulák közül választott koordináló egység;

Y' jelentése koordinálatlan ellenion;

a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

k értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

n értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

m értéke 0 vagy 1-től 20-ig terjedő egész szám; és

L jelentése (I) általános képletű ligandum vagy protonált vagy deprotonált analógja.

P0200672

- 2 -

4579

A találmány tárgyköréhez tartozik továbbá ~~a fenti fehérítő-
szorbon lévő~~^a ligandum, ~~és átmenetifém-komplex,~~^{is alkalmazásuk,} eljárás textília
fehérítésére, valamint a fenti ligandumot tartalmazó száraz
textília.

jellemező ábra (A1) kivonaton

821
04102111

FEHÉRÍTŐSZER, ABBAN LÉVŐ LIGANDUM¹⁰²
ÁTMENETIFÉM-KOMPLEX^F, VALAMINT ELJÁRÁS

TEXTÍLIA FEHÉRÍTÉSÉRE

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A2

A találmány szubsztrátumok légköri oxigén által lefolytatott katalitikus fehérítésére szolgáló készítmény előállítására, valamint ilyen készítménnyel végzett fehérítési eljárásra vonatkozik. A találmány tárgya közelebbről ligandum vagy komplex meghatározott osztályának alkalmazása katalizátorként, továbbá ilyen készítményekben és eljárásokban hasznos ligandumok és komplexek. A találmány textíliák, így mosodai textíliák kezelési eljárására is vonatkozik, amelynek során ligandum vagy komplex meghatározott osztályát katalizátorként alkalmazzuk, különösen pedig olyan eljárásra, amelynek során a kezelést követően légköri oxigén útján katalizálunk fehérítést. A találmány ezenkívül a fenti ligandumot tartalmazó száraz textíliára is vonatkozik.

Peroxi-fehérítőszeres ismeretesen alkalmasak szubsztrátumokból szennyeződések eltávolítására. A szubsztrátumot hagyományosan hidrogén-peroxiddal vagy hidroperoxilcsoportot leadó anyagokkal, így szervesetlen vagy szerves peroxidokkal érintkeztetik. Az ilyen rendszereket általában aktiválni kell. Az aktiválás egyik módjaként legalább 60 °C mosási hőmérsékletet alkalmaznak. Gyakran azonban ilyen magas hőmérsékletek sem eredményeznek kielégítő tisztítást, ezenkívül a szubsztrátum idő előtti károsodását eredményezhetik.

Hidroperoxilcsoportot leadó fehérítőszer javított megoldását jelenti szerves prekursorvegyületekkel összekapcsolt szerves peroxidok alkalmazása. Ilyen rendszereket számos iparilag



előállított mosodai mosóporban alkalmaznak. Különböző európai rendszerek így szerves prekursoroként nátrium-perboráttal vagy nátrium-perkarbonáttal összekapcsolt tetraacetiletilén-diamin (TAED) alapúak, míg az Amerikai Egyesült Államokban mosodai fehérítőszer alapvegyülete jellemzően nátrium-perboráttal szerves prekursoroként összekapcsolt nátrium-nonanoil-oxibenzolszulfonát (SNOBS).

Prekurzorrendszerek általában hatásosak, azonban még mindig több jelentős hátrányt mutatnak. Szerves prekursorok közepesen bonyolult molekulák, amelyeknek többlépcsős gyártási eljárása nagy beruházási költségeket igényel. Prekurzorrendszerek formálási helyszükséglete is nagy, így mosodai mosóporok jelentős hányadát a fehérítő komponensek teszik ki, kevesebb helyet hagyva egyéb hatásos alkotórészeknek, ami bonyolítja koncentrált porok kifejlesztését. Ezenkívül prekursorrendszerek nem fehérítenek nagyon hatásosan olyan országokban, ahol a fogyasztók mosási szokásait kevés mosópor, rövid mosási idő, alacsony mosási hőmérséklet és kis mosólúg/szubsztrátum arány jellemzi.

Hidrogén-peroxid és peroxirendszerek ezenkívül vagy kiegészítő módon aktiválhatók fehérítőszer-katalizátorokkal, amelyek lehetnek vas és N4Py [N,N-bisz(pirid-2-ilmetil)-bisz(pirid-2-il)metil-amin, WO 95/34628] ligandum vagy Tpen [N,N,N',N'-tetra(pirid-2-ilmetil)etilén-diamin, WO 97/48747] ligandum komplexei. E közleményeknek megfelelően peroxidot leadó rendszerek helyetti megoldásként oxidálószerként használható molekuláris oxigén. E közlemények azonban nem számolnak be



vizes közegben légköri oxigénnel végzett fehérítés katalizálásáról.

Hosszú időn keresztül kívánatosnak tartották légköri oxigén (levegő) alkalmazhatóságát fehérítőszer forrásaként, minthogy ezáltal elkerülhető lenne hidroperoxilcsoportot tartalmazó rendszerek költséges előállítása. Fehérítendő szubsztátumokkal szemben a levegő ilyenként kedvezőtlen módon kinetikailag inert, ezért fehérítőképességet nem fejt ki. E területen újabban bizonyos haladást értek el. Így beszámoltak levegő alkalmazásáról textílián lévő szennyeződések oxidálásához, ehhez aldehidet és gyökös iniciátort tartalmazó vizes oldaton levegőt buborékolttak keresztül (WO 97/38074). Alifás, aromás és heterociklusos aldehidek tág csoportját hasznosnak tartják, különösen para-helyzetben helyettesített aldehideket, amelyek lehetnek 4-metil-, 4-etil- és 4-izopropilbenzaldehyd, míg az ismertetett iniciátorok többek között N-hidroxiszukcinimid, különböző peroxidok és átmenetifémek koordinációs komplexei.

Bár az ismertetett rendszer levegőből származó molekuláris oxigént alkalmaz, az aldehidkomponens és a gyökös iniciátorok, így peroxidok azonban a fehérítés folyamán fogynak. E komponenseket ezért viszonylag nagy mennyiségben kell bevinni a készítménybe, hogy a mosási ciklusban lejátszódó fehérítési folyamat befejeződése előtt ne fogyjanak el. Ezenkívül a kimerült komponensek hulladékot jelentenek, minthogy a fehérítési eljárásban már nem vehetnek részt.

A fentiek alapján kívánatos lenne légköri oxigénnel vagy levegőn alapuló fehérítőrendszer, amely elsődlegesen nem hid-



rogén-peroxidon vagy hidroperoxilképző rendszeren alapszik, és nem igényli az eljárásban elfogyó szerves komponensek, így aldehidek jelenlétét. Ezenkívül kívánatos olyan fehérítőrendszer kidolgozása, amely vizes közegben hatásos.

Az is megjegyezhető, hogy a technika állásából olyan fehérítő hatás ismert, amelynek időtartama csak addig terjed, amíg a szubsztrátumot a fehérítőszerrel kezelik. Így nem várható, hogy hidrogén-peroxid vagy peroxi-fehérítőrendszerek fehérítő hatása kezelt szubsztrátumon, így mosodai textílián folytatódhatna a mosást és szárítást követően, minthogy a mosási ciklus és a szárítás befejezését követően maga a fehérítőszer vagy a fehérítőrendszerhez szükséges esetleges aktivátorok feltehetően távoznak a szubsztrátumból vagy elfogynak vagy dezaktiválódnak.

Ezért kívánatos lenne textília kezelhetősége úgy, hogy a textílián fehérítő hatás figyelhető meg a kezelés befejezése után. Ezenkívül kívánatos lenne textíliák, így mosodai ruhane-mű számára fehérítő kezelés biztosítása, amely maradó fehérítést eredményez, amikor a kezelt ruhanemű kezelése befejeződött és az száraz állapotban van.

Megállapítottuk, hogy ligandum vagy komplex kiválasztott osztálya meglepően hatásos szubsztrátum fehérítésének katalizálásában légköri oxigén vagy levegő alkalmazása esetén. Ezenkívül bizonyos új ligandumokat dolgoztunk ki, amelyek hasznosak szubsztrátumok fehérítéséhez légköri oxigén vagy levegő alkalmazásakor.

Fentiek alapján a találmány átmenetifémmel komplexet képező ligandum alkalmazásával szubsztrátumot légköri oxigén-



nel fehérítő készítményt nyújt, amely fehérítő készítmény vizes közeghez adva peroxi-fehérítőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszerrel lényegileg mentes vizes fehérítő közeget biztosít. E közeg ezért peroxiszármazékokra ható katalázra nézve előnyösen nem érzékeny vagyis stabil.

A találmány ezenkívül eljárás szubsztrátum fehérítésére, amelynek során a szubsztrátumra vizes közegben átmenetifémmel a szubsztrátum légköri oxigénnel lejátszódó fehérítését katalizáló komplexet képező ligandumot tartalmazó fehérítő készítményt alkalmazunk.

A találmány továbbá átmenetifémmel komplexet képező ligandum alkalmazása katalitikus fehérítőszerként szubsztrátumhoz peroxi-fehérítőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszerrel lényegileg mentes vizes közegben, ahol a komplex katalizálja a szubsztrátum légköri oxigén útján lejátszódó fehérítését.

Azt is megállapítottuk, hogy ebbe a csoportba tartozó bizonyos ligandumok vagy komplexek meglepően hatásosak a szubsztrátum kezelését követően a szubsztrátum légköri oxigénnel lejátszódó fehérítésének katalizálásában.

Ennek megfelelően a találmány ezenkívül eljárást biztosít textília kezelésére azáltal, hogy a textíliát átmenetifémmel komplexet képező ligandummal érintkeztetjük, miáltal a komplex a textília kezelést követően légköri oxigén útján lejátszódó fehérítését katalizálja.

A találmány továbbá száraz textíliát biztosít, amely arra felhordva vagy leválasztva a fentiekben meghatározott ligandu-

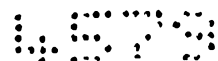


mot tartalmaz, amely a textília légköri oxigén útján lejátszódó fehérítését katalizálja.

A találmány ezenkívül az alábbiakban meghatározott ligandumokat és komplexeket biztosítja.

A találmány szerinti eljárás kedvező módon lehetővé teszi, hogy a közegben lévő fehérítőszerek (tömegegysenérték alapján számítva) teljes mennyiségben vagy túlnyomó részben légköri oxigénből származzanak. Ezáltal a közeg előállítható peroxi-fehérítőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszerrel teljesen vagy lényegileg mentesen. Ezenkívül a ligandum a fehérítési eljáráshoz szolgáló katalizátor, és mint ilyen nem fogy el, viszont a fehérítési eljárásban folyamatosan részt vehet. A találmány szerinti típusú, katalitikusan aktivált fehérítőrendszer, amely légköri oxigéneken alapszik, egyidejűleg olcsó és környezetbarát. A találmány értelmében alkalmazott fehérítőrendszer ezenkívül használható kedvezőtlen mosási körülmények között, így alacsony hőmérsékleten, rövid érintkezési idővel és kis adagolási igény esetén. A találmány szerinti eljárás hatásos továbbá vizes közegben, és ezért különösen alkalmazható mosodai textíliák fehérítésére. Ezért bár a találmány szerinti készítmény és eljárás bármilyen alkalmas szubsztrátum fehérítéséhez alkalmazható, az előnyös szubsztrátum mosodai ruhanemű. A fehérítési eljárást lefolytathatjuk egyszerűen úgy, hogy a szubsztrátumot kellő időtartamig érintkeztetjük a közeggel. A szubsztrátum feletti vagy a szubsztrátumot tartalmazó vizes közeget azonban előnyösen keverjük.

A találmány szerinti eljárás előnye az, hogy a fehérítő hatást a textília kezelése után is lehetővé teszi, a fehérítés elő-



nyei a textílián meghosszabbíthatók. Ezenkívül - minthogy a textílián a kezelést követően is érvényesül fehérítő hatás - a kezelés maga, így a mosodai mosási ciklus lerövidíthető. Minthogy a légköri oxigén a textília kezelését követően eredményez fehérítő hatást, a kezeléshez használt anyagból hidrogén-peroxid vagy peroxialapú fehérítőrendszerek elhagyhatók.

A készítmény tartalmazhatja ligandum és átmenetifém előzetesen képzett komplexét. Egy további megoldásként a készítmény tartalmazhat szabad ligandumot, amely a vízben már jelen lévő átmenetifémmel komplexet képez, vagy amely a szubsztrátumban jelen lévő átmenetifémmel képez komplexet. A készítmény lehet szabad ligandumot vagy átmenetifémmel helyettesíthető fém/ligandum komplexet tartalmazó készítmény és átmenetifém-forrás alakjában is, ahol a komplex *in situ* képződik a közegben.

A ligandum egy vagy több átmenetifém-atommal képez komplexet, az utóbbi esetben kétmagvú komplex jön létre. Alkalmas átmenetifémek többek között a felsorolt oxidációs állapotban lévő fémek: mangán(II)-(V), vas(II)-(V), réz(I)-(III), kobalt(I)-(III), titán(II)-(IV), volfrám(IV)-(VI), vanádium(II)-(V) és molibdén(II)-(VI).

Ligandum (A1) általános képletű



komplexet képez, amely képletben:

M jelentése Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) és W(IV)-(V)-(VI), előnyösen Fe(II)-(III)-(IV)-(V) közül választott fématom;

- L jelentése ligandum vagy protonált vagy deprotonált analógja;
- X jelentése 1, 2 és 3 töltésszámú anionok és fématommal egy-, két- vagy háromfogú koordinációra alkalmas semleges molekulák közül választott koordináló egység, előnyösen O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, OH^- , NO_3^- , NO , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- és $CF_3SO_3^-$, előnyösebben O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, OH^- , NO_3^- , S^{2-} , RS^- , PO_3^{4-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $N(R)_3$, Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , RCN , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- és $CF_3SO_3^-$ közül választott koordináló egység;
- Y' jelentése koordinátatlan ellenion, előnyösen ClO_4^- , BR_4^- , $[MX_4]^-$, $[MX_4]^{2-}$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, ROO^- , O_2^{2-} , O_2^- , Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , H_2O , RBO_2^{2-} , BF_4^- és BPh_4^- közül választott ellenion, ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , RO^- , $N^+(R)_4$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $CF_3SO_3^-$, $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , H_2O és BF_4^- közül választott ellenion;
- a értéke 1-től 10-ig, előnyösen 1-től 4-ig terjedő egész szám;
- k értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;
- n értéke 1-től 10-ig, előnyösen 1-től 4-ig terjedő egész szám; és
- m értéke 0 vagy 1-től 20-ig, előnyösen 1-8-ig terjedő egész szám; és
- R jelentése az egyes előfordulásokban egymástól függetlenül hidrogénatom, hidroxilcsoport, R' és $-OR'$ általános képletű csoport (amely képletben R' jelentése alkilcsoport, alkenil-

csoport, cikloalkilcsoport, alkilcsoporttal helyettesített heterociklusos csoport, arilcsoport, heteroarilcsoport vagy karbonilszármazék csoport), ahol R' adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített lehet; ahol

E jelentése a következők közül választott funkciós csoport fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom, -OH, -NH₂, -COOH, -COO⁻(Na⁺,K⁺), -C(O)NH₂, -SH, -P(O)(OH)₂, -NO₂, -SO₃H, -SO₃⁻(Na⁺,K⁺) képletű csoport vagy -OR', -NHR', -N(R')₂, -N(R')₃⁺, -C(O)R', -OC(O)R', -COOR', -C(O)NHR', -C(O)N(R')₂, -R', -SR', -P(R')₂, -P(O)(R')₂, -P(O)(OR')₂, -S(O)₂R', -NHC(O)R' és -N(R')C(O)R' általános képletű csoport és heteroarilcsoport közül választott funkciós csoport, ahol R' jelentése cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilcsoport, amely adott esetben fluor-, klór-, bróm- vagy jódatommal vagy -NH₃⁺, -SO₃H, -SO₃⁻(Na⁺,K⁺), -COOH, -COO⁻(Na⁺,K⁺), -P(O)(OH)₂ vagy -P(O)[O⁻(Na⁺,K⁺)]₂ képletű csoporttal helyettesített, és R előnyös jelentése az egyes előfordulásokban egymástól függetlenül hidrogénatom, adott esetben helyettesített alkilcsoport vagy adott esetben helyettesített arilcsoport, előnyösebben hidrogénatom vagy adott esetben helyettesített fenilcsoport, naftilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport.

Az L ligandum az (I) általános képlettel írható le, amely képletben

Z1 jelentése az egyes előfordulásokban egymástól függetlenül a következők közül választott koordináló csoport: hidroxilcsoport, aminocsoport, -NHR vagy -N(R)₂



általános képletű csoport, ahol R jelentése 1-6 szén-atomos alkilcsoport, karboxilátcsoport, amidocsoport, -NH-C(NH)NH₂ képletű csoport, hidroxifenilcsoport, heterociklusos gyűrű, amely adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített, heteroaromás gyűrű, amely adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített, ahol a heteroaromás gyűrű piridin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol vagy tiazol molekulából van származtatva;

Q1 és Q3 jelentése egymástól függetlenül (a) általános képletű csoport, ahol $5 \geq a+b+c \geq 1$; a értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; b értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; c értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; és n értéke 0 vagy 1, előnyösen 0;

Y jelentése egymástól függetlenül -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(O)- vagy -P(O)- képletű csoport, arilén-, alkilén-, heteroarilén- vagy heterocikloalkiléncsoport, -(G)P- vagy -(G)N- általános képletű csoport, ahol G jelentése hidrogénatom vagy alkil-, aril-, arilalkil- vagy cikloalkilcsoport, amely csoportok adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesítettek;

R5, R6, R7 és R8 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, hidroxilcsoport, -R vagy -OR általános képletű csoport, ahol R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterocikloalkil-, aril-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-csoport, és R adott esetben E



funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített; vagy

R5 és R6 együtt és/vagy R7 és R8 együtt oxigénatomot jelent; vagy R5 és R7 együtt és/vagy egymástól függetlenül R6 és R8 vagy R5 és R8 és/vagy R6 és R7 együtt 1-6 szénatomos alkilénecsoportot alkot, amely adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, fluor-, klór-, bróm- vagy jódatommal helyettesített;

T jelentése hidrogénatom, hidroxilcsoport, halogénatom, -R és -OR általános képletű csoport közül választott koordinálatlan csoport, ahol R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterocikloalkil-, aril-, arilalkil-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-csoport, és R adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített, T előnyös jelentése hidrogénatom vagy hidroxil-, metil-, metoxi- vagy benzilcsoport;

U jelentése vagy koordinálatlan csoport, amely megegyezik T fenti jelentésével, vagy (II), (III) vagy (IV) általános képletű koordináló csoport, amely képletekben

Q2 és Q4 jelentése egymástól függetlenül megegyezik Q1 és Q3 megadott jelentésével;

Q jelentése -N(T)- általános képletű csoport, ahol T jelentése a fentiekben megadott, vagy adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piritidin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol molekulából



származtatott, adott esetben helyettesített hetero-
aromás gyűrű;

Z2 jelentése egymástól függetlenül megegyezik Z1
jelentésével;

Z3 jelentése egymástól függetlenül megegyezik az
-N(T)- általános képletű csoport jelentésével, ahol
T jelentése a fentiekben megadott;

Z4 jelentése a következők közül választott koordináló
vagy koordinálatlan csoport: hidrogénatom, hidro-
xilcsoport, halogénatom, -NH-C(NH)NH₂ képletű
csoport, -R és -OR általános képletű csoport, ahol
R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterociklo-
alkil-, aril-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-
-csoport, és R adott esetben E funkciós csoporttal
egy- vagy többszörösen helyettesített, vagy Z4
jelentése (IIa) általános képletű csoport; és

j értéke 1-től 4-ig terjedő szám.

Z1, Z2 és Z4 jelentése egymástól függetlenül előnyösen
adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piridin,
pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin,
kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol
és tiazol közül választott molekulából származtatott, adott
esetben helyettesített heteroaromás gyűrű. Z1, Z2 és Z4 je-
lentése előnyösebben egymástól függetlenül adott esetben
helyettesített pirid-2-ilcsoport, adott esetben helyettesített imi-
dazol-2-ilcsoport, adott esetben helyettesített imidazol-4-ilcso-
port, adott esetben helyettesített pirazol-1-ilcsoport vagy adott



esetben helyettesített kinolin-2-ilcsoport. Z1, Z2 és Z4 legelőnyösebb jelentése adott esetben helyettesített pirid-2-ilcsoport.

Amennyiben a Z1, Z2 és Z4 jelentésében álló csoportok helyettesítettek, a helyettesítők előnyösen 1-4 szénatomos alkilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport, heteroarilcsoport, metoxicssoport, hidroxilcsoport, nitrocssoport, aminocsoport, karboxilcsoport, halogénatom és karbonilcsoport közül vannak választva. Z1, Z2 és Z4 előnyösen metilcsoporttal van helyettesítve. Szintén előnyös, ha Z1 jelentése az egyes előfordulásokban megegyezik.

R5, R6, R7 és R8 jelentése egymástól függetlenül előnyösen hidrogénatom, hidroxil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, halogén-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, nitrozocsoport, formil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, karboxil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport és észtereikből és sóikból származtatott csoportok, karbamoil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, szulfo-(0-20 szénatomos alkil)-csoport és észtereikből és sóikból származtatott csoportok, amino-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, szulfamoil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, aril-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, 0-20 szénatomos alkilcsoport, alkoxi-(0-8 szénatomos alkil)-csoport, karbonil-(0-6 szénatomos alkoxi)-csoport vagy 0-20 szénatomos alkilamidcsoport.

Q1 jelentése az egyes előfordulásokban előnyösen kovalens kötés vagy 1-4 szénatomos alkilén-csoport, előnyösebben kovalens kötés, metilén- vagy etilén-csoport, legelőnyösebben kovalens kötés.



Q jelentése az egyes előfordulásokban előnyösen kovalens kötés vagy 1-4 szénatomos alkilénecsoporthoz, előnyösebben kovalens kötés.

A koordinálatlan T csoport jelentése előnyösen hidrogénatom, hidroxil-, metil-, etil-, benzil- vagy metoxicsoporthoz.

A találmány egyik kiviteli alakjában az (I) általános képletben U jelentése (II) általános képletű koordináló csoport.

A találmány ezen kiviteli alakja szerint Z2 jelentése előnyösen adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piridin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol közül választott molekulából származtatott, adott esetben helyettesített heteroaromás gyűrű, előnyösebben adott esetben helyettesített pirid-2-ilcsoport vagy adott esetben helyettesített benzimidazol-2-ilcsoport.

A találmány ezen kiviteli alakja szerint szintén előnyös, ha Z4 jelentése adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piridin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol közül választott molekulából származtatott, adott esetben helyettesített heteroaromás gyűrű, előnyösebben adott esetben helyettesített pirid-2-ilcsoport vagy hidrogénatom, hidroxil-, alkoxi-, alkil-, alkenil-, cikloalkil-, aril- vagy benzilcsoport közül választott koordinálatlan csoport.

A találmány fentiek szerinti előnyös kiviteli alakjaiban L jelentése

1,1-bisz(pirid-2-il)-N-metil-N-(pirid-2-ilmetil)metil-amin,

1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin,



1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilmetilpirid-2-ilmetil)-metil-amin,

1,1-bisz(pirid-2-il)-1-benzil-N,N-bisz(pirid-2-ilmetil)metil-amin és

1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin közül választott ligandum.

A találmány fenti kiviteli alakjának egyik változatában Z4 jelentése (IIa) általános képletű csoport, és Q4 jelentése adott esetben helyettesített alkiléncsoport, előnyösen $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-}$ vagy $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ képletű csoport.

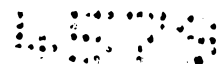
A találmány egyik ilyen előnyös kiviteli alakjában L jelentése (A) képletű ligandum, amely képletben Py jelentése pirid-2-ilcsoport.

A találmány egy további kiviteli alakjában U jelentése (III) általános képletű koordináló csoport, amely képletben j értéke 1 vagy 2, előnyösen 1.

A találmány ezen változatának megfelelően a Q2 helyettesítők jelentése $-(\text{CH}_2)_n\text{-}$ általános képletű csoport, amely képletben n értéke 2-től 4-ig terjedő szám, és az egyes Z3 helyettesítők előnyös jelentése $-\text{N(R)-}$ általános képletű csoport, amely képletben R jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, előnyösen metilcsoport.

A találmány ezen kiviteli alakjának előnyös változataiban L jelentése (B) vagy (C) képletű ligandum, ahol Py jelentése pirid-2-ilcsoport.

A találmány egyik további kiviteli alakjának megfelelően az (I) általános képletben U jelentése (IV) általános képletű koordináló csoport.



A találmány fenti kiviteli alakjaiban Q jelentése -N(T)- általános képletű csoport - amely képletben T jelentése hidrogénatom, metilcsoport vagy benzilcsoport - vagy piridindiilcsoport.

A fenti kiviteli alak előnyös változataiban L jelentése (D) képletű vegyület vagy (E) vagy (F) általános képletű vegyület, ahol Py jelentése pirid-2-ilcsoport, és -Q- jelentése piridin-2,6-diilcsoport.

A találmány ezenkívül a fentiekben meghatározott L ligandumot biztosít azzal a megkötéssel, hogy az (I) általános képletben T jelentése benzilcsoporttól eltérő.

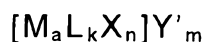
A találmány ezenkívül a fentiekben meghatározott (A1) általános képletű komplexet biztosít azzal a megkötéssel, hogy az (I) általános képletben T jelentése benzilcsoporttól eltérő.

A találmány egy további kiviteli alakja a fentiek szerint meghatározott ligandum, azzal a megkötéssel, hogy U jelentése T koordinálatlan csoport vagy (II) vagy (III) általános képletű koordináló csoport, és ha U jelentése (II) általános képletű koordináló csoport, és Z1, Z2 és Z4 jelentése helyettesítetlen pirid-2-ilcsoport, akkor T jelentése hidrogénatomtól, metilcsoporttól vagy benzilcsoporttól eltérő.

E kiviteli alak előnyös változataiban a ligandum
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N-metil-N-(pirid-2-ilmetil)metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilmetilpirid-2-ilmetil)-metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-1-benzil-N,N-bisz(pirid-2-ilmetil)metil-amin
 és

1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin vagy (B) vagy (C) képletű vegyület - amely képletben Py jelentése pirid-2-ilcsoport - közül van választva.

A találmány ezenkívül (A1) általános képletű átmenetifém-komplex,



amely képletben:

M jelentése Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) és W(IV)-(V)-(VI) közül választott fématom;

X jelentése egy, két és három elemi töltésszámú anionok és a fématomot egy-, két- vagy háromfogú elrendezésben koordinálni képes semleges molekulák közül választott koordináló egység;

Y' jelentése koordinálatlan ellenion;

a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

k értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

n értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

m értéke 0 vagy 1-től 20-ig terjedő egész szám; és

L jelentése a fentiek szerinti ligandum vagy protonált vagy deprotonált analógja, azzal a megkötéssel, hogy U jelentése T koordinálatlan csoport vagy (II) vagy (III) általános képletű koordináló csoport, és ha U jelentése (II) általános képletű koordináló csoport, és Z1, Z2 és Z4 jelentése helyettesítetlen pirid-2-ilcsoport, akkor T jelentése hidrogén-atomtól, metil- vagy benzilcsoporttól eltérő.



A találmány ezen kiviteli alakjának előnyös változataiban az L ligandum

1,1-bisz(pirid-2-il)-N-metil-N-(pirid-2-ilmetil)metil-amin,
1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin,
1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilmetilpirid-2-ilmetil)-
metil-amin,

1,1-bisz(pirid-2-il)-1-benzil-N,N-bisz(pirid-2-ilmetil)metil-amin
és

1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin
vagy (B) vagy (C) képletű vegyület - amely képletben Py je-
lentése pirid-2-ilcsoport - közül van választva.

A találmány ezen kiviteli alakjaiban a komplexben lévő fémion előnyösen Fe(II)-(III)-(IV), Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-
-(II)-(III) és Co(I)-(II)-(III), előnyösebben Fe(II)-(III) vagy Mn(II)-(III)-(IV) közül van választva.

Az (A1) általános képletben az L ligandum, az M fématom és az X koordináló egységek által képzett komplex z töltését az Y ellenionok egyenlítik ki. Így ha a z töltés pozitív, Y lehet anion, többek között RCOO^- , BPh_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- vagy I^- , ahol R jelentése hidrogénatom, adott esetben helyettesített alkilcsoport vagy adott esetben helyettesített arilcsoport. Ha a z töltés negatív, Y lehet közönséges kation, így alkálifém-, alkáliföldfém- vagy (alkil)ammóniumkation.

Alkalmas Y ellenionok magukban foglalnak olyan ionokat, amelyek elősegítik tárolható szilárd anyagok képzését. Az előnyös fémkomplexekhez előnyös ellenionok lehetnek RCOO^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- (különösen CF_3SO_3^-), RSO_4^- , SO_4^{2-} ,



NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- vagy I^- , ahol R jelentése hidrogénatom vagy adott esetben helyettesített fenil- vagy naftilcsoport vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport.

Megjegyzendő, hogy az (A1) általános képletű komplex bármilyen alkalmas módon előállítható, beleértve az *in situ* képzést, amelynek során a komplex prekursorai a tárolás vagy használat körülményei között (A1) általános képletű hatásos komplexszé alakulnak. A komplexet előnyösen egyértelműen meghatározott komplex vagy az M fém sóját és az L ligandumot vagy L ligandumot leadó anyagot tartalmazó oldószerkelet alakjában képezzük. Egy másik módon eljárva a katalizátort előállíthatjuk *in situ* a komplexhez alkalmas prekursorokból, így a prekursorokat tartalmazó oldatban vagy diszperzióban. E módszerre bemutatandó példaként az aktív katalizátort előállíthatjuk *in situ* az M fém sóját és az L ligandumot vagy azt leadó anyagot tartalmazó elegyben, alkalmas oldószerben. Ha az M fém vas, az aktív komplex előállítására vassót, így FeSO_4 -ot összekeverhetünk oldatban az L ligandummal vagy azt leadó anyaggal. A készítményt így többek között előállíthatjuk az L ligandum és MX_n általános képletű fémsó elegyéből, amely képletben n értéke előnyösen 1-től 5-ig terjedő szám, előnyösebben 1-től 3-ig terjedő szám. Egy további példában az L ligandumot vagy azt leadó anyagot az aktív katalizátor *in situ* képzésére elegyíthetjük a szubsztrátumban vagy mosólúgban jelen lévő M fématomból képzett ionokkal. L ligandumot leadó alkalmas anyagok többek között fémentes vegyületek vagy az L ligandumot tartalmazó koordinációs fémkomplexek, amelyek



az (A1) általános képletű aktív komplex képzésére M fématomból képzett ionokkal helyettesíthetők.

A találmány értelmében alkalmazott fehérítő készítmények használhatók mosodai célokra, valamint kemény felületek tisztítására (beleértve mellékhelységek, konyhai munkafelületek, padló és gépgyártási tömegcikkek tisztítását). A technika állásából ismert módon fehérítő készítményeket alkalmaznak szennyvízkezelés, papírgyártáshoz használt pép fehérítése, bőrgyártás, színezékek átvitelének gátlása, élelmiszerek előállítása, keményítő fehérítése, sterilizálás, szájhygiéniai fehérítő készítmények és/vagy kontaktlencsék fertőtlenítése terén is.

A találmánnyal összefüggésben a fehérítés kifejezésen szubsztrátumon lévő vagy ahhoz tapadó szennyeződések vagy egyéb anyagok elszíntelenítését általánosságban értjük. A találmány alkalmazható azonban olyan esetekben is, amikor szubsztrátumhoz tapadó vagy ahhoz egyéb módon kapcsolódó bűzös vagy egyéb nemkívánatos alkotórészek eltávolítása és/vagy oxidatív fehérítési reakció útján bekövetkező semlegesítése kívánatos. Ezenkívül a találmánnyal összefüggésben a fehérítés kifejezést bármilyen fehérítési mechanizmusra vagy eljárásra korlátozva értjük, amelyhez nem szükséges fény jelenléte vagy fény által kiváltott aktiválás. Ennek megfelelően fotokémiai fehérítő katalizátorok vagy fotokémiai fehérítő aktivátorok alkalmazásán és fény jelenlétén alapuló fotokémiai fehérítő kompozíciók és eljárások a találmányból ki vannak zárva.



A katalizátor koncentrációja jellegzetes mosószerekben olyan, hogy az alkalmazás során érvényes koncentrációja 0,05 $\mu\text{mol/l}$ -50 mmol/l , háztartási mosási műveletekben a használat során érvényes előnyös koncentráció 0,5-100 $\mu\text{mol/l}$, még előnyösebben 1-10 $\mu\text{mol/l}$. Ipari fehérítő eljárásokban, így textíliák és papírpép fehérítéséhez nagyobb koncentrációk lehetnek kívánatosak és vannak alkalmazásban.

A vizes közeg pH-ja előnyösen a 6-13, előnyösebben a 6-11, még előnyösebben a 8-11, legelőnyösebben a 8-10, különösen a 9-10 tartományban van.

A találmány értelmében használt fehérítő készítmény nagyon alkalmas mosószerekhez, különösen mosodai tisztításhoz. Ennek megfelelően a találmány egyik előnyös kiviteli alakja a fenti fehérítő készítményt tartalmazó fehérítő hatású mosószer, amely továbbá felületaktív anyagot tartalmaz - adott esetben szerkezetalkotó anyaggal együtt.

A találmány szerinti fehérítő készítmény tartalmazhat 10-50 tömeg% mennyiségű felületaktív anyagot. A felületaktív anyag lehet természetes eredetű, így szappan, vagy pedig anionos, nemionos, amfoter, belső só típusú vagy kationos felületaktív anyag és ezek elegyei közül választott szintetikus anyag. Számos felületaktív anyag kereskedelmi forgalomban kapható, a szakirodalomban részletes leírásuk található [Schwartz, Perry és Berch: Surface Active Agents and Detergents, I. és II. kötet].

Jellemző szintetikus anionos felületaktív anyagok szokásosan 8-22 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó szerves szulfátok és szulfonátok vízzoldható alkálifémsói, ahol az alkil-



csoport kifejezés ezúttal magában foglalja a nagyobb arilcsoportok alkilrészét. Alkalmas szintetikus anionos detergens vegyületekre példák nátrium- és ammónium-alkilszulfátok, különösen hosszabb láncú (8-18 szénatomos), többek között faggyúból vagy kókuszdióolajból előállított alkoholok szulfatózásával kapott termékek; (az alkilrészben 9-20 szénatomos) alkilbenzolszulfonsavak nátrium- és ammóniumsói, különösen (10-15 szénatomos) egyenes láncú szekunder alkilbenzolszulfonsavak nátriumsói; alkil-gliceril-éterek szulfatózott termékeinek nátriumsói, különösen faggyú vagy kókuszdióolaj eredetű zsírsavból származó hosszabb szénláncú alkoholok étereinek monoglicerid-szulfátjai és -szulfonátjai; hosszabb láncú (9-18 szénatomos) zsíralkoholok alkilén-oxiddal, különösen etilén-oxiddal alkotott reakciótermékeiből képzett kénsav-észterek nátrium- és ammóniumsói; izetionsavval észterezett és nátrium-hidroxiddal semlegesített zsírsavak, így kókuszdió eredetű zsírsavak reakciótermékei; metiltaurin zsírsavamidjainak nátrium- és ammóniumsói; alkán-monoszulfonátok, így (8-20 szénatomos) α -olefinek nátrium-hidrogén-szulfittal kapott reakciótermékei és paraffinok SO_2 és Cl_2 reagensekkel lefolytatott reakciója, majd bázissal végzett hidrolízise útján kapott random szulfonátok; nátrium- és ammónium-(7-12 szénatomos)dialkil-szulfoszukcinátok; valamint olefinszulfonátok. Az utóbbi kifejezést a leírásban olyan reakciótermékek leírására használjuk, amelyeket úgy kapunk, hogy SO_3 reagenssel olefineket, különösen (10-20 szénatomos) α -olefineket kezelünk, majd a reakcióterméket semlegesítjük és hidrolizáljuk. Az előnyös anionos detergens vegyületek 10-15 szénatomos alkilbenzolszulfon-



savak nátriumsói és 10-18 szénatomos alkil-éterek kénsavszármazékainak nátriumsói.

Alkalmas nemionos felületaktív vegyületekre, amelyek - különösen az anionos felületaktív vegyületekkel együtt - használhatók, példák az alkilén-oxidok, szokásosan etilén-oxid (6-22 szénatomos) alkil-fenolokkal képzett reakciótermékei, különösen azok a vegyületek, amelyek molekulánként általában 5-25 EO (etilén-oxid) egységet tartalmaznak; továbbá alifás (8-18 szénatomos) primer vagy szekunder, egyenes vagy elágazó láncú alkoholok (általában 2-30) etilén-oxid egységgel alkotott kondenzációs termékei. Egyéb, úgynevezett nemionos felületaktív anyagok lehetnek alkil-poliglükózidok, cukor-észterek, hosszú szénláncú terciér amin-oxidok, hosszú szénláncú terciér foszfin-oxidok és dialkilszulfoxidok.

A találmány szerinti eljárásban amfoter vagy belső só típusú felületaktív anyagok is használhatók, ezek viszonylag nagy költségére tekintettel azonban erre szokásosan nincs szükség. Amennyiben amfoter vagy belső só típusú detergens vegyületeket használunk, ezeket a sokkal elterjedtebben használt szintetikus anionos és nemionos felületaktív anyagokon alapuló készítményekben általában kis mennyiségekben használjuk.

A detergens fehérítő készítmény előnyösen 1-15 tömeg% anionos felületaktív anyagot és 10-40 tömeg% nemionos felületaktív anyagot tartalmaz. A találmány egyik további előnyös kiviteli alakjában a detergens hatású rendszer 16-22 szénatomos zsírsavszappanoktól mentes.



A találmány értelmében alkalmazott fehérítő készítmény szerkezetalkotót is tartalmazhat, amelynek mennyisége 5-80 tömeg%, előnyösen 10-60 tömeg%.

Szerkezetalkotó anyagokat 1) kalciummal komplexet képező anyagok, 2) kicsapódást okozó anyagok, 3) kalciumra nézve ioncserélő anyagok és 4) ezek elegyei közül választhatunk.

Kalciummal komplexet képező szerkezetalkotó anyagok többek között lehetnek alkálifém-polifoszfátok, így nátrium-tripolifoszfát; nitrilotriecetsav és vízzoldható sói; karboximetiloxiszukcinsav alkálifémsói; etilén-diamin-tetraecetsav, oxidiszukcinsav, mellitsav, benzol-polikarbonsavak, citromsav, valamint ismert poliacetál-karboxilátok (US 4 144 226 és US 4 146 495).

Kicsapódást okozó szerkezetalkotó anyagokra példák a nátrium-ortofoszfát és nátrium-karbonát.

Kalciumra nézve ioncserélő szerkezetalkotó anyagok többek között különböző típusú, vízben oldhatatlan kristályos vagy amorf aluminoszilikátok, amelyek közül legismertebbek a zeolitok, így A zeolit, (P zeolitiként is ismert) B zeolit, C zeolit, X zeolit, Y zeolit és a szakirodalomban ismertetett P típusú zeolit (EP-A-0 384 070).

A találmány értelmében alkalmazott készítmény nevezetesen tartalmazhat bármilyen szerves vagy szervetlen szerkezetalkotó anyagot, bár környezeti szempontok miatt foszfát szerkezetalkotókat előnyösen nem vagy csak nagyon kis mennyiségben használunk. A találmány értelmében alkalmazható jellemző szerkezetalkotó anyagok többek között kalcium-karbonát, kalcit/karbonát, nitrilotriecetsav nátriumsója, nátrium-citrát, karboximetiloxi-malonát, karboximetiloxi-szukcinát és víz-



ben oldhatatlan kristályos vagy amorf aluminoszilikát szerkezetalkotó anyagok, amelyek közül bármelyik alkalmazható a fő szerkezetalkotó anyagként - egyedül vagy egyéb szerkezetalkotó anyagok vagy polimerek kis mennyiségével együtt.

A találmány értelmében alkalmazott kompozíció nátrium-karbonátként kifejezve előnyösen legfeljebb 5 tömeg%, előnyösebben legfeljebb 2,5 tömeg% karbonát szerkezetalkotó anyagot tartalmaz, amelynek mennyisége lényegében 0, ha a kompozíció pH-ja a 10-ig terjedő alacsonyabb lúgosságú tartományban van.

A már említett alkotórészekon kívül a találmány értelmében használt készítmény bármilyen szokásos adalékokat tartalmazhat olyan mennyiségekben, amelyekben ilyen anyagokat textíliák mosására használatos detergens kompozíciókban szokásosan használnak. Ilyen adalékanyagok többek között lehetnek pufferoló anyagok, így karbonátok; habzásfokozó anyagok, így alkanolamidok, különösen pálmamagolaj és kókuszdióolaj eredetű zsírsavakból származó monoetanolamidok; habzásgátló anyagok, így alkilfoszfátok és szilikonok; újrleválást meggátló anyagok, így nátrium-karboximetilcellulóz, valamint alkilcellulóz-éterek vagy helyettesített alkilcellulóz-éterek; stabilizálószerek, így foszfonsavszármazékok (többek között Dequest kereskedelmi nevű termékek); textíliát lágyító szerek; szervetlen sók és lúgos pufferolóanyagok, így nátrium-szulfát és nátrium-szilikát; továbbá általában nagyon kis mennyiségekben fluoreszkáló anyagok; illatosítószeres; enzimek, így proteázok, cellulázok, lipázok, amilázok és oxidázok; valamint csíraölő anyagok és színezékek.



Átmenetifémekkel komplexet képező anyagok, így EDTA és foszfonsavszármazékok, így EDTMP [etilén-diamin-tetra(metilénfoszfonát)] szintén jelen lehetnek a már meghatározott ligandumon kívül - többek között érzékeny alkotórészek, így enzimek, fluoreszkáló anyagok és illatosítószeres stabilitásának javítására azzal a feltétellel, hogy a készítmény fehéritő hatása megőrződik. A találmánynak megfelelően használt, a ligandumot tartalmazó kompozíció azonban előnyösen lényegileg, előnyösebben teljesen mentes az átmenetifémmel komplexet képező anyagoktól (az előzőekben meghatározott ligandumon kívül).

Bár a találmány szubsztrátumnak légköri oxigén vagy levegő útján végbemenő katalitikus fehéritésén alapszik, megjegyezzük, hogy kívánt esetben a találmány értelmében használt kompozíció tartalmazhat kis mennyiségű hidrogén-peroxidot vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszereket. A peroxi-fehéritőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszertől lényegileg mentes kifejezésen ezért azt értjük, hogy a készítmény a jelen lévő oxigénre vonatkoztatva 0-50 tömeg%, előnyösen 0-10 tömeg%, előnyösebben 0-5 tömeg%, legelőnyösebben 0-2 tömeg% peroxi-fehéritőszert vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszert tartalmaz. A kompozíció azonban előnyösen teljesen mentes peroxi-fehéritőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszerektől.

Fentieknek megfelelően a szubsztrátum fehéritése legalább 10%, előnyösen legalább 50%, legelőnyösebben legalább 90% mértékben a levegőből származó oxigén hatására következik be.



A találmány értelmében a katalizátort bármilyen alkalmas módon érintkeztethetjük a textíliával. Így az alkalmazható száraz alakban, többek között porként vagy folyadékban, amelyet ezután megszárítunk, például vizes, felporlasztható textíliakezelő folyadékként vagy mosodai tisztításra szolgáló mosólúgként vagy nemvizes vegytisztító folyadékként vagy felporlasztható aeroszolos folyadékként. A textíliát egyéb alkalmas módszerekkel is érintkeztethetjük a katalizátorral, amint azt a leírás további részében ismertetjük.

Fehérítésre érzékeny vagy bármilyen alkalmas fehérítendő textíliát alkalmazhatunk az eljáráshoz. A textília előnyösen mosodai ruhanemű vagy ruházat.

A találmány szerinti fehérítési eljárást lefolytathatjuk egyszerűen úgy, hogy a szubsztrátumot kellő időtartamig érintkeztetjük a katalizátorral. Ha a katalizátor vizes közegben van, a szubsztrátum feletti vagy a szubsztrátumot tartalmazó vizes közeget előnyösen keverjük.

Az eljárás egyik előnyös változatában a kezelt textíliát - környezeti vagy megnövelt hőmérsékleten tárolva - megszárítjuk.

A találmány szerinti eljárás egyik különösen előnyös változatát mosodai ruhaneműn folytatjuk le vizes kezelőlúgot használva. A kezelést közelebbről lefolytathatjuk mosodai tisztításhoz használatos, lényegileg hagyományos mosási ciklusban vagy annak módosított változatában. A kezelést előnyösebben mosószert tartalmazó vizes mosólúgban folytatjuk le. A katalizátort a mosólúgba leadhatjuk porból, granulátumból, pelletből, tablettából, tömbből, rúdból vagy egyéb alakú szilárd anyagból.



A szilárd alakban lévő anyag tartalmazhat hordozót, amely lehet szemcsés, lemezes, vagy lehet 3-dimenziós tárgy. A hordozó lehet a mosólúgban diszpergálható vagy oldódó vagy lényegileg érintetlenül maradó. További megoldásokban a katalizátort a mosólúgba leadhatjuk pasztából, gélből vagy folyadék-koncentrátumból.

Különösen előnyös, hogy a találmány szerinti eljárásban használt katalizátor fehérítési hatása során légköri oxigént használ. Ezáltal elkerülhető, hogy a kezelési eljárásban peroxi-fehérítőszeres és/vagy egyéb viszonylag nagy mennyiségű reakcióképes anyagok használata szükséges legyen. Következésképpen csak viszonylag kis mennyiségű fehérítő hatású anyagot kell alkalmazni, és ez lehetővé teszi korábban nem alkalmazható adagolási módok kidolgozását. Ennek megfelelően - bár előnyös a katalizátor bevitele a mosási folyamatban, így az előkezelés, fő mosási program során használt készítménybe, kondicionáló készítménybe vagy vasalási segédanyagba - lehetségesek egyéb módok is annak biztosítására, hogy a katalizátor jelen legyen a mosólúgban.

Többek között előirányozhatjuk, hogy a katalizátor jelen lehet olyan test alakjában, amely azt lassan adja le a mosodai eljárás egész időtartama vagy annak egy része alatt. Az ilyen típusú leadás bekövetkezhet egyetlen mosás folyamán vagy több mosás során. Az utóbbi esetben azt irányozzuk elő, hogy a katalizátort leadhatja a mosási folyamattal kapcsolatban alkalmazott hordozó szubsztrátum, így a mosógép adagolórekeszében, a továbbítórendszer egyéb helyén vagy a mosógép dobjában elhelyezett test. Amennyiben a mosógép dobjában



használjuk, a hordozó lehet szabadon mozgó vagy a dobhoz képest rögzített helyzetű. Ilyen rögzítést elérhetünk mechanikai eszközökkel, így a dob falával kölcsönhatásban lévő tűskékkel, vagy alkalmazhatunk egyéb, többek között mágneses erőket. Mosógép módosítása ilyen hordozó rögzítésére szolgáló eszközökhöz hasonló megoldásokat foglal magában, mint amelyek WC-tisztítótömbök gyártásának területéről ismertek. Szabadon mozgó hordozók, így felületaktív anyagok és/vagy egyéb detergens alkotórészek mosólúgba történő adagolásához szolgáló, mozgó tartóedény magában foglalhat megfelelő eszközöket a katalizátor mosólúgba adagolásához.

Ebben a megoldásban a katalizátor jelen lehet mosószer-adalék alakjában, amely előnyösen oldható. Ezen adalék fizikai alakja lehet mosószeradalékokhoz használt bármilyen alak, többek között por, granulátum, pellet, lemezes anyag, tabletta, tömb, rúd vagy egyéb szilárd anyag vagy pedig paszta, gél vagy folyadék. Az adalék adagolása lehet egységes vagy a felhasználó által meghatározott mennyiségben. Ilyen adalékok felhasználása a fő mosási ciklusban van ugyan előirányozva, azonban nincs kizárva a kondicionáló vagy szárítási ciklusban történő alkalmazásuk sem.

A találmány nincs korlátozva olyan körülményekre, amelyek között mosógépet alkalmazunk, hanem használható olyan esetekben is, amikor a mosáshoz egyéb edény használatos. Ilyen körülmények között a katalizátor bevitelét előirányozhatjuk lassú leadású eszközökkel a mosdótálból, vödörből vagy az alkalmazott egyéb edényből vagy pedig bármilyen alkalmazott

eszközből, amely lehet kefe, zömítőeszköz vagy szalagmosó vagy bármilyen alkalmas berendezés.

A katalizátort felvihetjük a textíliára a fő mosási művelet előtt, erre szolgáló alkalmas előkezelő eszközök többek között lehetnek permet, irón, forgó golyós berendezés, rúd, lágy szilárd adagolópálca és impregnált szövet vagy mikrokapszulákat tartalmazó szövet. Ezek az eszközök dezodor alkalmazása és/vagy textíliák folttisztítása területéről ismertek. Hasonló eszközöket alkalmazunk azokban a megoldásokban, amikor a katalizátort a fő mosási és/vagy kondicionálási lépés után, így vasalás előtt vagy után vagy a ruhanemű szárítása után alkalmazzuk. A katalizátort többek között felvihetjük az anyaggal bevont vagy impregnált vagy az anyag mikrokapszuláit tartalmazó szalagot, lemezt vagy öntapadó tapaszt használva. A katalizátort többek között bevihetjük szárítólemezbe szárítódobos berendezésben történő aktiválás vagy leadás céljából, vagy az anyagot biztosíthatjuk impregnált vagy mikrokapszulákat tartalmazó lemezben, amely vasalás közben továbbítja azt a textíliához.

A leírásban és az igénypontokban általános csoportmegjelöléseket, így például alkilcsoport, alkoxics csoport, arilcsoport kifejezéseket használunk. Egyéb utalás hiányában a következő előnyös csoportokra való korlátozások alkalmazhatók a leírásban feltárt vegyületekben lévő általános csoportokra:

alkilcsoport: 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport,

alkenilcsoport: 2-6 szénatomos alkenilcsoport,

cikloalkilcsoport: 3-8 szénatomos cikloalkilcsoport,

alkoxicsoport: 1-6 szénatomos alkoxicsoport,

alkilén csoport: metilén-, 1,1-etilén-, 1,2-etilén-, 1,1-propilidén-, 1,2-propilén-, 1,3-propilén-, 2,2-propilidén-, butan-2-ol-1,4-diil-, propan-2-ol-1,3-diil-, 1,4-butilén-, ciklohexán-1,1-diil-, ciklohexán-1,2-diil-, ciklohexán-1,3-diil-, ciklohexán-1,4-diil-, ciklopentán-1,1-diil-, ciklopentán-1,2-diil- és ciklopentán-1,3-diilcsoport közül választott csoport,

aril csoport: 300-nál kisebb molekulatömegű homoaromás vegyületekből származtatott csoportok közül választott csoport,

arilén csoport: 1,2-fenilén-, 1,3-fenilén-, 1,4-fenilén-, 1,2-naftalenilén-, 1,3-naftalenilén-, 1,4-naftalenilén-, 2,3-naftalenilén-, 1-hidroxi-2,3-fenilén-, 1-hidroxi-2,4-fenilén-, 1-hidroxi-2,5-fenilén- és 1-hidroxi-2,6-fenilén-csoport közül választott csoport,

heteroaril csoport: piridil-, pirimidinil-, pirazinil-, triazolil-, piridazinil-, 1,3,5-triazinil-, kinolinil-, izokinolinil-, kinoxalinil-, imidazolil-, pirazolil-, benzimidazolil-, tiazolil-, oxazolidinil-, pirrolil-, karbazolil-, indolil- és izoindolilcsoport közül választott csoport, ahol a heteroaril csoport a vegyülethez a kiválasztott heteroaril csoport gyűrűjében lévő bármelyik atomon keresztül kapcsolódhat,

heteroarilén csoport: piridindiil-, kinolindiil-, pirazodiil-, pirazoldiil-, triazoldiil-, pirazindiil- és imidazoldiilcsoport közül választott csoport, ahol a heteroarilén csoport a vegyületben a kiválasztott heteroarilén csoport gyűrűjében lévő bármely atomon keresztül hídcsoporthként szerepel; előnyösek a piridin-2,3-diil-, piridin-2,4-diil-, piridin-2,5-diil-, piridin-2,6-diil-, piridin-3,4-diil-, piridin-3,5-diil-, kinolin-2,3-diil-, kinolin-2,4-

-diil-, kinolin-2,8-diil-, izokinolin-1,3-diil-, izokinolin-1,4-diil-, pirazol-1,3-diil-, pirazol-3,5-diil-, triazol-3,5-diil-, triazol-1,3-diil-, pirazin-2,5-diil- és imidazol-2,4-diilcsoport,

heterocikloalkilcsoport: pirrolinil-, pirrolidinil-, morfolinil-, piperidinil-, piperazinil-, hexametilén-imin-, 1,4-piperazinil-, tetrahidrotiofenil-, tetrahidrofuranil-, 1,4,7-triazaciklononanil-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradekanil-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadekanil-, 1,4-diaza-7-tiaciklononanil-, 1,4-diaza-7-oxaciklononanil-, 1,4,7,10-tetraazaciklododekanil-, 1,4-dioxanil-, 1,4,7-tritiaciklononanil-, tetrahidropiranil- és oxazolidinilcsoport közül választott csoport, ahol a heterocikloalkilcsoport a vegyülethez a kiválasztott heterocikloalkilcsoport gyűrűjében lévő bármely atomon keresztül kapcsolódhat,

heterocikloalkilénecsoprt: piperidin-1,2-ilén-, piperidin-2,6-ilén-, piperidin-4,4-ilidén-, 1,4-piperazin-1,4-ilén-, 1,4-piperazin-2,3-ilén-, 1,4-piperazin-2,5-ilén-, 1,4-piperazin-2,6-ilén-, 1,4-piperazin-1,2-ilén-, 1,4-piperazin-1,3-ilén-, tetrahidrotiofen-2,5-ilén-, tetrahidrotiofen-3,4-ilén-, tetrahidrotiofen-2,3-ilén-, tetrahidrofuran-2,5-ilén-, tetrahidrofuran-3,4-ilén-, tetrahidrofuran-2,3-ilén-, pirrolidin-2,5-ilén-, pirrolidin-3,4-ilén-, pirrolidin-2,3-ilén-, pirrolidin-1,2-ilén-, pirrolidin-1,3-ilén-, pirrolidin-2,2-ilidén-, 1,4,7-triazaciklonon-1,4-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-2,3-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-2,9-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-3,8-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-1,4-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-1,8-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-2,3-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-2,5-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-1,2-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-2,2-ilidén-,

1,4,7,10-tetraazaciklododec-1,4-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-1,7-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-1,2-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-2,3-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-2,2-ilidén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-1,4-ilén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-1,7-ilén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-2,3-ilén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-1,2-ilén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-2,2-ilidén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-1,4-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-1,2-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-2,3-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-6,8-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-1,4-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-1,2-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-2,3-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-6,8-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4-dioxan-2,3-ilén-, 1,4-dioxan-2,6-ilén-, 1,4-dioxan-2,2-ilidén-, tetrahidropiran-2,3-ilén-, tetrahidropiran-2,6-ilén-, tetrahidropiran-2,5-ilén-, tetrahidropiran-2,2-ilidén-, 1,4,7-tritiaciklonon-2,3-ilén-, 1,4,7-tritiaciklonon-2,9-ilén- és 1,4,7-tritiaciklonon-2,2-ilidénecsoporthoz választott csoport,

amincsoport: az $-N(R)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és fenilcsoport közül választott, és ha mindkét R helyettesítő jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, akkor a két R helyettesítő együtt $-NC_3$ – $-NC_5$ heterociklusos gyűrűt képezhet, ahol az alkilcsoport adott esetben maradéka a heterociklusos gyűrű alkilcsoport helyettesítőjét alkotja,

halogénatom: fluor-, klór-, bróm- és jódatom közül választott atom,

szulfonátcsoporth: az $-S(O)_2OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport, Li, Na, K, Cs, Mg és Ca közül választott,

szulfátcsoporth: az $-OS(O)_2OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport, Li, Na, K, Cs, Mg és Ca közül választott,

szulfoncsoport: az $-S(O)_2R$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és (szulfonamidcsoport képzéséhez) aminból származtatott csoport közül van választva, ahol az aminból származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és fenilcsoport közül választott, és ha mindkét R' helyettesítő jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, akkor a két R' helyettesítő együtt $-NC_3 - -NC_5$ heterociklusos gyűrűt képezhet, ahol az alkilcsoport adott esetben maradó része a heterociklusos gyűrű alkilcsoport helyettesítőjét alkotja,

karboxilátszármazék: a $-C(O)OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport, Li, Na, K, Cs, Mg és Ca közül választott,

karbonilszármazék: a $-C(O)R$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fe-

nilcsoport és (amidcsoport képzéséhez) aminből származtatott csoport közül van választva, ahol az aminből származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és fenilcsoport közül választott, és ha mindkét R' helyettesítő jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, akkor a két R' helyettesítő együtt $-NC_3 - NC_5$ heterociklusos gyűrűt képezhet, ahol az alkilcsoport adott esetben maradó része a heterociklusos gyűrű alkilcsoport helyettesítőjét alkotja,

foszfónátcsoport: a $-P(O)(OR)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport, Li, Na, K, Cs, Mg és Ca közül választott,

foszfátcsoport: az $-OP(O)(OR)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport, Li, Na, K, Cs, Mg és Ca közül választott,

foszfincsoport: a $-P(R)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport és 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport közül választott,

foszfin-oxid: a $-P(O)R_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, fenilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és (foszfonamidátcsoport képzéséhez)

aminból származtatott csoport közül van választva, ahol az aminból származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített fenilcsoport és fenilcsoport közül választott, és ha mindkét R' helyettesítő jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport, akkor a két R' helyettesítő együtt $-NC_3 - NC_5$ heterociklusos gyűrűt képezhet, ahol az alkilcsoport adott esetben maradó része a heterociklusos gyűrű alkilcsoport helyettesítőjét alkotja.

Egyéb utalás hiányában a következő előnyösebb csoportokra való korlátozások alkalmazhatók a leírásban feltárt vegyületekben lévő általános csoportokra:

alkilcsoport: 1-6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport,

alkenilcsoport: 3-6 szénatomos alkenilcsoport,

cikloalkilcsoport: 6-8 szénatomos cikloalkilcsoport,

alkoxics csoport: 1-4 szénatomos alkoxics csoport,

alkilén csoport: metilén-, 1,2-etilén-, 1,3-propilén-, bután-2-ol-1,4-diil-, 1,4-butilén-, ciklohexán-1,1-diil-, ciklohexán-1,2-diil-, ciklohexán-1,4-diil-, ciklopentán-1,1-diil- és ciklopentán-1,2-diil-csoport közül választott csoport,

arilcsoport: fenil-, bifenil-, naftalenil-, antracenil- és fenantrenilcsoport közül választott csoport,

arilén csoport: 1,2-fenilén-, 1,3-fenilén-, 1,4-fenilén-, 1,2-naftalenilén-, 1,4-naftalenilén-, 2,3-naftalenilén- és 1-hidrox-2,6-fenilén csoport közül választott csoport,

heteroarilcsoport: piridil-, pirimidinil-, kinolinil-, pirazolil-, triazolil-, izokinolinil-, imidazolil- és oxazolidinilcsoport közül



választott csoport, ahol a heteroarilcsoport a vegyülethez a kiválasztott heteroarilcsoport gyűrűjében lévő bármelyik atomon keresztül kapcsolódhat,

heteroarilénecsoprt: piridin-2,3-diil-, piridin-2,4-diil-, piridin-2,6-diil-, piridin-3,5-diil-, kinolin-2,3-diil-, kinolin-2,4-diil-, izokinolin-1,3-diil-, izokinolin-1,4-diil-, pirazol-3,5-diil- és imidazol-2,4-diilcsoport közül választott csoport,

heterocikloalkilcsoport: pirrolidinil-, morfolinil-, piperidinil-, piperazinil-, 1,4-piperazinil-, tetrahidrofuranil-, 1,4,7-triazaciklononanil-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradekanil-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadekanil- és 1,4,7,10-tetraazaciklododekanilcsoport közül választott csoport, ahol a heterocikloalkilcsoport a vegyülethez a kiválasztott heterocikloalkilcsoport gyűrűjében lévő bármely atomon keresztül kapcsolódhat,

heterocikloalkilénecsoprt: piperidin-2,6-ilén-, piperidin-4,4-ilidén-, 1,4-piperazin-1,4-ilén-, 1,4-piperazin-2,3-ilén-, 1,4-piperazin-2,6-ilén-, tetrahidrotiofen-2,5-ilén-, tetrahidrotiofen-3,4-ilén-, tetrahidrofuran-2,5-ilén-, tetrahidrofuran-3,4-ilén-, pirrolidin-2,5-ilén-, pirrolidin-2,2-ilidén-, 1,4,7-triazaciklonon-1,4-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-2,3-ilén-, 1,4,7-triazaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-1,4-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-1,8-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-2,3-ilén-, 1,4,8,11-tetraazaciklotetradec-2,2-ilidén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-1,4-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-1,7-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-2,3-ilén-, 1,4,7,10-tetraazaciklododec-2,2-ilidén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-1,4-ilén-, 1,4,7,10,13-pentaazaciklopentadec-1,7-ilén-,



1,4-diaza-7-tiaciklonon-1,4-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-2,3-ilén-, 1,4-diaza-7-tiaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-1,4-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-2,3-ilén-, 1,4-diaza-7-oxaciklonon-2,2-ilidén-, 1,4-dioxan-2,6-ilén-, 1,4-dioxan-2,2-ilidén-, tetrahidropiran-2,6-ilén-, tetrahidropiran-2,5-ilén- és tetrahidropiran-2,2-ilidénecsoporthoz választott csoport,

amincsoport: az $-N(R)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport és benzilcsoport közül választott,

halogénatom: fluor- és klóratom közül választott atom,

szulfonátcsoporthoz: az $-S(O)_2OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, Na, K, Mg és Ca közül választott,

szulfátcsoporthoz: az $-OS(O)_2OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, Na, K, Mg és Ca közül választott,

szulfoncsoporthoz: az $-S(O)_2R$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, benzilcsoport, 1-6 szénatomos alkilcsoport és aminből származtatott csoport közül van választva, ahol az aminből származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport és benzilcsoport közül választott,

karboxilátszármazék: a $-C(O)OR$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, benzilcsoport, Na, K, Mg és Ca közül választott,

karbonilszármazék: a $-C(O)R$ általános képletű csoport, ahol R jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport,



benzilcsoport, aminből származtatott csoport közül van választva, ahol az aminből származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport és benzilcsoport közül választott,

foszfónátcsoport: a $-P(O)(OR)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, benzilcsoport, Na, K, Mg és Ca közül választott,

foszfátcsoport: az $-OP(O)(OR)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, benzilcsoport, Na, K, Mg és Ca közül választott,

foszfincsoport: a $-P(R)_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport és benzilcsoport közül választott,

foszfin-oxid: a $-P(O)R_2$ általános képletű csoport, ahol R jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, benzilcsoport és aminből származtatott csoport közül van választva, ahol az aminből származtatott csoport $-NR'_2$ általános képletű, amely képletben R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport és benzilcsoport közül választott.

A találmányt a következőkben nem korlátozó értelmű példákkal szemléltetjük.

Példák

1. vegyület: $[Fe(L^1)(CH_3CN)](ClO_4)_2$

$L^1 = 1,1$ -bisz(pirid-2-il)- N -metil- N -(pirid-2-ilmetil)metil-amin



2 vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

$\text{L}^2 = 1,1$ -bisz(pirid-2-il)- N,N -bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin

3. vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4$

$\text{L}^3 = 2,6$ -bisz(pirid-2-ilmetil)-1,1,7,7-tetrakis(pirid-2-il)-2,6-diazaheptán

4. vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^4)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

$\text{L}^4 = 1,1$ -bisz(pirid-2-il)-1-benzil- N,N -bisz(pirid-2-ilmetil)metil-amin

5. vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

$\text{L}^5 = 1,1$ -bisz(pirid-2-il)- N,N -bisz(5-metoxikarbonilpirid-2-ilmetil)metil-amin

6. vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^6)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

$\text{L}^6 = 1$ -[α,α -bisz(pirid-2-il)]metil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklononán

7. vegyület: $[\text{Fe}(\text{L}^7)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

$\text{L}^7 = 1$ -[α,α -bisz(pirid-2-il)]etil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklononán

8. vegyület: 2,2,4,4-tetrakis(pirid-2-il)-3-azapentán
($=\text{L}^8$)+ $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$

9. vegyület: $\text{L}^8 + \text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10. vegyület: $\text{L}^8 + \text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

11. vegyület: 1,1-bisz(pirid-2-il)- N,N -bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin ($=\text{L}^9$)

12. vegyület: $\text{L}^9 + \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

13. vegyület: $\text{L}^9 + \text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

14. vegyület: $\text{L}^9 + \text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

15. vegyület: $\text{L}^9 + \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



16. vegyület: 2,6-bisz[metoxi-bisz(pirid-2-il)metil]piridin
(=L¹⁰) + Co(ClO₄)₂·6H₂O

17. vegyület: 2,6-bisz[hidroxi-bisz(pirid-2-il)metil]piridin
(=L¹¹) + Co(ClO₄)₂·6H₂O

A vegyületek előállítása

1. vegyület

**1,1-bisz(Pirid-2-il)-N-metil-N-(pirid-2-ilmetil)metil-amin
(L1) (=N-[di(2-piridil)metil]-N-metil-N-(2-piridilmetil)-amin)**

1,5 g (8,1 mmol) di-2-piridilmetil-aminhoz 900 mg (8,4 mmol) frissen desztillált piridin-2-karboxaldehidet adunk. A lombik tartalmát összerázzuk, és az elegyet 2 órán át állni hagyjuk. A fehér szilárd anyagot összegyűjtjük, majd az elreagálatlan kiindulási anyag eltávolítására ciklohexánnal mosva 2,02 g tiszta N-[di(2-piridil)metil]-N-[(Z)-2-piridilmetilidén]-amint kapunk (kitermelés: 91%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 6,0 (s, 1H), 7,16 (m, 2H), 7,31 (m, 1H), 7,59 (m, 5H), 8,18 (m, 1H), 8,61 (m, 3H), 8,65 (s, 1H); MS (CI): m/z 275 (M+1).

1,5 g (5,5 mmol) N-[di(2-piridil)metil]-N-[(Z)-2-piridilmetilidén]-amin 20 ml metanolban lévő oldatához kis részletekben 0,45 g (11,8 mmol) NaBH₄ reagenst adunk. Az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd pH<2 eléréséig vizes sósavoldatot adunk hozzá. Az elegyet 30 percen át keverjük, ezután pH>9 eléréséig 5 mol/l koncentrációjú NaOH-oldatot adunk hozzá. A metanolt elpárologtatjuk, és a vizes fázist 3 x 30 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az egyesített etil-acetátos réteget 30 ml sóoldattal mossuk és vízmentes Na₂SO₄ felett



szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása útján sárga olajként 1,35 g N-[di(2-piridil)metil]-N-(2-piridilmetil)-amint (N3Py) kapunk (kitermelés: 89%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,85 (s, 2H), 5,10 (s, 1H), 7,03 (m, 3H), 7,41 (m, 6H), 8,46 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 53,1 (t), 68,9 (d), 121,8 (d), 122,1 (d), 122,2 (d), 122,3 (d), 136,3 (d), 136,5 (d), 149,2 (d), 159,6 (s), 161,2 (s); MS (CI): m/z 277 (M+1).

1,262 g (4,59 mmol) N-[di(2-piridil)metil]-N-(2-piridilmetil)-amin 35 ml 1,2-diklóretánban lévő oldatához formaldehid 0,45 ml 37 tömeg%-os oldatát (6,0 mmol) adjuk. Az elegyhez kis részletekben 3,92 g (18,5 mmol) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ -ot adunk. Az elegyet 7 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd 35 ml telített vizes NaHCO_3 -oldatot adunk hozzá, és az 1,2-diklóretános fázist elválasztjuk. A vizes fázist 3 x 20 ml metilén-dikloriddal extraháljuk. Az egyesített szerves fázist 20 ml 1 mol/l koncentrációjú NaOH -oldattal és 20 ml sóoldattal mossuk, vízmentes Na_2SO_4 felett szárítjuk, majd az oldószert vákuumban eltávolítva halványsárga olajként 1,235 g (4,27 mmol) N-[di(2-piridil)metil]-N-metil-N-(2-piridilmetil)-amint kapunk (kitermelés: 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2,19 (s, 3H), 3,72 (s, 2H), 4,96 (s, 1H), 7,14 (m, 3H), 7,71 (m, 6H), 8,56 (m, 3H);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 40,32 (q), 61,04 (t), 77,87 (d), 121,76 (d), 122,10 (d), 122,92 (d), 123,21 (d), 136,29 (d), 136,43 (d), 148,86 (d), 149,22 (d), 159,37 (s), 160,59 (s); MS (CI): m/z 291 (M+1).



$[(L1)Fe(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$

198 mg (0,68 mmol) N-[di(2-piridil)metil]-N-metil-N-(2-piridilmetil)-amin 3 ml acetonitrilben lévő oldatához 250 mg (0,69 mmol) $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 3 ml metanolban készített oldatát adjuk. Az oldatot etil-acetátot tartalmazó fürdőbe helyezzük, és 2 nap múlva sötétvörös kristályok alakjában 344 mg (0,55 mmol) $[(L1)Fe(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$ terméket kapunk (kitermelés: 81%).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 3,81 (széles), 5,17 (széles), 6,96 (széles), 7,40 (t, $J=7,7$ Hz), 7,64 (t, $J=7,7$ Hz), 8,04 (t, $J=7,7$ Hz), 8,59 (széles), 8,70 (széles), 8,87 (széles), 9,02 (széles), 11,26 (széles), 11,40 (széles);

Elemanalízis a $C_{22}H_{24}Cl_2FeN_6O_8$ összegképlet alapján:

	C%	H%	N%
számított:	42,13	3,86	13,40
mért:	41,98	3,78	13,27

2. vegyület

1,1-bisz(Pirid-2-il)-N,N-bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin $\cdot 2HClO_4$

1,8 g (10 mmol) di(2-piridil)metil-aminhoz NaOH 5 ml 5 mol/l koncentrációjú vizes oldatát adjuk. Ismert módon előállított 2,83 g (20 mmol) 2-pikolil-kloridhoz [W. Mattes és munkatársai: Angew. Chem., **75**, 235 (1963)] NaOH 5 ml 5 mol/l koncentrációjú vizes oldatát keverjük. A két elegyet jeges fürdőben hűtjük, majd keverés közben elegyítjük. A keverést 4 napon át 20 °C hőmérsékleten folytatjuk. A reakcióelegyet jeges fürdőben lehűtjük, majd keverés közben 3 ml 70 tömeg%-os $HClO_4$ -oldatot adunk hozzá. A só folyadékként elkülönül, amely spatulával dörzsölve megszilárdul. A sárga csapadékot 2 x 10 ml



vízzel és 2 x 5 ml metanollal mossuk. A vegyületet forró vízből átkristályosítva és „siccapent” kereskedelmi nevű termék fölött vákuumban szárítva 3,1 g terméket kapunk (kitermelés: 52%). Olvadáspont: 168,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200 MHz) δ : 2,88 (s) 6H; 4,21 (s) 4H; 5,91 (s) 1H; 7,33 (d) 2H; 7,43 (d) 2H; 7,63 (m) 4H; 7,99 (t) 2H; 8,15 (t) 2H; 8,82 (d) 2H. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 25,80; 58,34; 75,00; 122,60; 129,00; 129,74; 130,82; 132,00; 145,00; 150,80; 153,80.

Elemanalízis a $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_8$ összegképlet alapján:

	C%	H%	N%	Cl%
számított:	48,6	4,1	12,3	12,5
mért:	48,5	4,7	11,5	11,5

A megfelelő vaskomplexet a nem metilezett analógra ismertett eljárás szerint állítjuk elő [M. Lubben és munkatársai: **34**, 1512 (1995)].

3. vegyület

2,6-bisz(Pirid-2-ilmetil)-1,1,7,7-tetrakisz(pirid-2-il)-2,6-diazaheptán (L3)

Dipiridilmetil-klorid

9,2 g dipiridilketon 200 ml metanolban készített oldatához 0,5 óra alatt kis részletekben 1 g nátrium-[tetrahidrido-borát-(III)]-ot adunk. A reakció exoterm. Az adagolás befejezése után az elegyet 15 percen át keverjük. TLC eljárással lefolytatott elemzés kvantitatív konverziót mutat. Az elegyhez 10 ml tömény sósavat adunk, és a savas oldatot vákuumban végzett bepárlással betöményítjük. A maradékhoz vizet adunk, és a savanyú vizes fázist metilén-dikloriddal mossuk. A mosott vizes



fázishoz ekkor 100 ml 2 mol/l koncentrációjú NaOH-oldatot adunk, és a kapott lúgos elegyet 3 alkalommal metilén-dikloriddal extraháljuk. Az egyesített szerves fázist vízmentes Na₂SO₄ felett szárítjuk, szűrjük, majd bepárolva 9 g dipiridilkarbinolt kapunk. Megállapításunk szerint a vegyület lassan bomlik, ezért CDCl₃-mintákat közvetlenül a mérés előtt készítünk.

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 5,86 (s, 1H, Py2C-H); 7,15 (m, 2H, Py-H); 7,50 (m, 2H, Py-H); 7,62 (m, 2H, Py-H); 8,53 (m, 2H, Py-H); ¹³C NMR (CDCl₃) (ppm): 76,3, 122,2, 123,6, 137,9, 149,1, 161,9.

N,N'-(Dipirid-2-ilmetil)-1,3-diaminopropán

3,0 g (40 mmol) 1,3-diaminopropán 100 ml metanolban lévő oldatához 9,0 g (84 mmol) 2-piridin-karboxaldehidet csepegtetünk. Az elegy felforrósodik. 30 perc időtartamú keverés után részletekben 4,0 g (105 mmol) NaBH₄ reagenst adunk az elegyhez. A reagens első 0,9 g részletének hozzáadása után 7,0 g (18 mmol) NaBH₄·10H₂O hozzáadása következik. Az adagolás befejezése után az elegyet 45 percen át környezeti hőmérsékleten keverjük, majd 50 ml névleges térfogatra betöményítjük, 250 ml vizet adunk hozzá és 4 alkalommal kloroformmal extraháljuk. Az extraktumot telített NaCl-oldattal mossuk, majd szárítva és bepárolva 9,52 g halványsárga olajat kapunk. Ezt az olajat molekuláris desztillációval kezelve 160 °C (1 mm) forráspontig 140 mg előterméket kapunk, amelyet eldobunk, a 160-215 °C (1 mm) forráspont-tartományban 7,33 g fő frakciót kapunk.

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 1,78 (m, 2H), 2,2 (széles s, 2NH), 2,76 (m, 4H), 3,9 (s, 4H), 6,96 (m, 2H), 7,15 (d, 2H), 7,45 (m,



2H), 8,37 (d, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 30,19, 47,77, 55,11, 121,59, 121,97, 136,12, 148,97, 159,81.

2,6-bisz(Pirid-2-ilmetil)-1,1,7,7-tetrakisz(pirid-2-il)-2,6-diazaheptán [N,N'-bisz(dipirid-2-ilmetil)-N,N'-bisz(pirid-2-ilmetil)-1,3-diaminopropán]

1,7 g dipiridilmetil-klorid (14), 1 g N,N'-bisz(pirid-2-ilmetil)-1,3-diaminopropán (15) és 0,5 g kálium-karbonát 20 ml acetonitrilben lévő elegyét keverjük, majd argonatmoszférában 48 órán át visszacsepegő hűtő alatt forraljuk. Szilikagélen metilén-diklorid és ammónia 7 mol/l koncentrációjú metanolos oldata 90:10 térfogatarányú elegyével lefolytatott TLC eljárás a reakció majdnem teljes lejátszódását jelzi. Az elegyet szűrjük és betöményítjük. A maradékot szilikagélen lefolytatott kromatográfiás eljárással kezeljük, ennek során eluálószerként metilén-dikloridot használunk, amelynek metanolkoncentrációját 5 térfogat%-ig növeljük, így sárgásbarna üveges gyantaként 1,5 g tiszta terméket kapunk.

^1H -NMR (CDCl_3) (ppm): 1,75 (m, 2H), 2,42 ppm (m, 4H), 3,73 (s, 4H), 5,16 (s, 2H), 7,02 (m, 6H), 7,4-7,6 (multiplett, 12H), 8,38 (m, 2H), 8,46 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 23,5, 49,5, 57,1, 73,0, 121,6, 121,9, 122,7, 123,6, 136,1, 136,2, 148,8, 149,0, 160,4; ESP-tömeg m/z: 615,3 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$, 593,4 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 502,3 ($\text{M}+\text{H}-\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 425,2 ($502,3+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$).

Fe-komplex

0,11 g (fenti) ligandum 2 ml metanol és 2 ml acetonitril elegyében készített oldatához 0,1 g vas(II)-perklorát-hexahidrárt és 0,2 g nátrium-perklorátot adunk. Az elegybe 3 napon át hagyunk etil-acetátot diffundálni. Az elegyből szűréssel sö-



tétbarna kristályokat izolálunk, amelyek szárítás után 20 mg terméket eredményeznek.

UV/Vis (CH₃CN) $\lambda_{\max}$ (ϵ , a. u): 695 nm (0,038), 493 nm (0,259), 471 nm (0,271), 334 nm (2,95);

I.R. (KBr, cm⁻¹): 3421, 1607, 1447, 1112, 1088, 792, 628.

4. vegyület: [Fe(L⁴)(CH₃CN)](ClO₄)₂

1,1-bisz(Pirid-2-il)-1-benzil-N,N-bisz(pirid-2-ilmetil)metil-amin (L4)

A 4. vegyületet a szakirodalomban ismertetett módon állítjuk elő (EP 0 909 809 A2).

5. vegyület

1,1-bisz(Pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilpirid-2-ilmetil)metil-amin (L5)

150 ml metilén-dikloridban 10 g (66,2 mmol) metil-6-metil-nikotinátot oldunk. Az oldathoz 17 g (112 mmol) 3-klórperoxibenzoésavat adunk, és az elegyet 3 órán át szobahőmérsékleten keverjük. 200 ml telített NaHCO₃-oldat hozzáadása után az elegyet további 1 órán át keverjük. A metilén-dikloridos fázist elválasztjuk, és a vizes fázist 2 x 100 ml metilén-dikloriddal extraháljuk. Az egyesített metilén-dikloridos fázist 100 ml telített vizes NaHCO₃-oldattal és 100 ml sóoldattal mossuk, majd vízmentes Na₂SO₄ felett szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása után 90,4-90,8 °C olvadáspontú, krémszínű szilárd anyagként 7,8 g (51,0 mmol) 6-(klórmetil)nikotinát-N-oxidot kapunk, amelyet argonatmoszféra alatt 10,7 g (56,1 mmol) p-toluolszulfonil-kloriddal és 100 ml dioxánnal elegyítünk. A reakcióelegyet 1 éjszakán át visszacsepegő hűtő alatt forraljuk. A reakcióelegy szobahőmérsékletre hűtése után az oldószert elpárologtatjuk,



és a maradékot 200 ml metilén-dikloridban oldjuk. Az oldatot 2 x 100 ml telített vizes Na_2CO_3 -oldattal és 50 ml sóoldattal mossuk, majd vízmentes Na_2SO_4 felett szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása után a terméket szilícium-dioxidon lefolytatott oszlopkromatográfiás eljárással tisztítjuk, ennek során eluálószerként hexán és etil-acetát 10:2,5 térfogatarányú elegyét használva halványsárga szilárd anyagként 5,71 g metil-6-(klórmetil)nikotinátot kapunk (bruttó kitermelés: 46%). Analitikailag tiszta mintát n-hexánból lefolytatott átkristályosítással kapunk. Olvadáspont: 63,5-63,8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3,94 (s, 3H), 4,70 (s, 2H), 7,58 (d, 1H, $J=8,4$ Hz), 8,30 (dd, 1H, $J=8,1$ Hz, $J=2,2$ Hz), 9,08 (d, 1H, $J=1,5$ Hz);

Elemanalízis a $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClNO}_2$ összegképlet alapján:

	C%	H%	N%
számított:	51,77	4,34	7,55
mért:	51,50	4,23	7,46

555 mg (3,0 mmol) di(2-piridil)metil-amin, 1,7 g (9,2 mmol) metil-6-(klórmetil)nikotinát és 1,6 ml (9,2 mmol) N,N-diizopropil-etil-amin oldatát argonatmoszférában 1 éjszakán át visszacssepegő hűtő alatt forraljuk. Az oldószer elpárologtatása után a maradékhoz 10 ml vizet adunk, és a terméket 3 x 15 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az egyesített szerves fázist 10 ml sóoldattal mossuk, vízmentes Na_2SO_4 felett szárítjuk, majd az oldószert vákuumban eltávolítjuk. Oszlopkromatográfiás eljárással (Alox akt. I), etil-acetát, hexán és trietil-amin 10:5:1 térfogatarányú elegyével halványsárga olajként 548 mg (1,2 mmol) 1,1-



bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilpirid-2-ilmetil)metil-
-amint kapunk (kitermelés: 40%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,90 (s, 6H), 4,04 (s, 4H), 5,32 (s, 1H), 7,13 (m, 2H), 7,60 (m, 2H), 8,16 (dd, 2H, $J=8,05$ Hz, $J=2,2$ Hz), 8,56 (d, 2H, $J=4,8$ Hz), 9,06 (d, 2H, $J=1,8$ Hz);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 52,03 (q), 57,28 (t), 72,32 (d), 122,16 (d), 122,39 (d), 123,82 (d), 124,10 (s), 136,24 (d), 137,22 (d), 149,25 (d), 150,15 (d), 159,48 (s), 164,33 (s), 165,69 (s); MS (CI): m/z 484 ($M+1$).

$[(\text{L5})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

72 mg (0,15 mmol) 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilpirid-2-ilmetil)metil-amin 1,5 ml acetonitrilben készített oldatához 55 mg (0,15 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,5 ml metanolban lévő oldatát adjuk. Az oldatot etil-acetátos fürdőbe helyezzük, és 3 nap múlva sötétvörös kristályok alakjában 96 mg (0,12 mmol) $[(\text{L5})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ terméket kapunk (kitermelés: 82%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,94 (s, 6H), 4,39 (d, 2H, $J=18,7$ Hz), 4,51 (d, 2H, $J=19,0$ Hz), 6,40 (s, 1H), 7,21 (d, 2H, $J=8,1$ Hz), (t, 2H, $J=6,2$ Hz), 7,91 (m, 4H), 8,14 (d, 2H, $J=8,1$ Hz), 8,91 (d, 2H, $J=4,8$ Hz), 9,48 (s, 2H).

Elemanalízis a $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Fe}_1\text{N}_6\text{O}_{12}$ összegképlet alapján:

	C%	H%	N%
számított:	44,69	3,62	10,78
mért:	44,28	3,69	10,63

6. vegyület

1-[di(2-Pirid-2-il)metil]-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklonán (L6)

n-BuLi hexánban készített 80 ml 2,5 mol/l koncentrációjú

(0,2 mol) oldatához -80 °C és -60 °C közötti hőmérsékleten 100 ml dietil-éterben 31,6 g (0,2 mol) 2-piridil-bromidot adunk. A szuszpenziót 1 órán át keverjük, és a hőmérsékletet hagyjuk -45 °C-ra növekedni. Az elegyhez ezt követően 30 perc alatt 100 ml dietil-éterben 21,42 g (0,2 mol) 2-piridinkarboxaldehidet adunk. A sűrű szuszpenzióhoz továbbá 200 ml tetrahidrofuránt adunk, és az elegyet 1,5 órán át -40 °C és -30 °C közötti hőmérsékleten keverjük, majd hagyjuk -10 °C hőmérsékletre melegedni. Az elegyet 200 ml vízhez öntjük, 2 mol/l koncentrációjú sósavoldattal pH=1-2 érték eléréséig megsavanyítjuk, majd a fázisokat elválasztjuk. A vizes fázist 2 x 100 ml dietil-éterrel extraháljuk, majd telített vizes Na₂CO₃-oldattal pH=8 érték eléréséig semlegesítjük. A vizes fázist 3 x 100 ml metilén-dikloriddal extraháljuk. Vízmentes Na₂SO₄ felett végzett szárítás és az oldószer elpárologtatása után barna olajat kapunk. 118 °C hőmérsékleten és 26,7 Pa nyomáson lefolytatott vákuumdesztillálással sárga olajként 19,42 g (104,4 mmol) di(2-piridil)metanolot kapunk (kitermelés: 52%).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ: 5,88 (s, 2H), 7,11-7,19 (m, 2H), 7,47-7,67 (m, 4H), 8,50-8,54 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50,3 MHz) δ: 75,0 (d), 121,0 (d), 122,5 (d), 136,8 (d), 1448,1 (d), 160,7 (s).

100 ml acetonitrilben lévő 8,73 g (46,94 mmol) di(2-piridil)metanolhoz 0 °C hőmérsékleten 1,5 óra alatt 14,77 g (56,32 mmol) PPh₃ 80 ml szén-tetrakloridban készített oldatát adjuk. Az oldatot éjszakán át állni hagyjuk. 10 ml metanol hozzáadása és 15 perc időtartamú keverés után az elegyet vákuumban 50 ml névleges térfogatra betöményítjük. A maradékhoz 100 ml vi-

zet adunk, és az elegyet pH=1 érték eléréséig 2 mol/l koncentrációjú sósavoldattal megsavanyítjuk, 2 alkalommal 100 ml kloroformmal mossuk, a vizes fázist K₂CO₃-tal semlegesítjük, majd 4 x 75 ml dietil-éterrel extraháljuk. Szárítás és az oldószer elpárologtatása után halványbarna szilárd anyagként 5,41 g 2-[klór-(2-piridil)metil]piridint kapunk (kitermelés: 56%). Analitikailag tiszta anyagot szilícium-dioxidon dietil-éterrel lefolytatott oszlopkromatográfiás eljárással kapunk.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ: 6,20 (s, 1H), 7,14-7,20 (m, 2H), 7,60-7,73 (m, 4H), 8,51-8,54 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 50,3 MHz) δ: 62,84 (d), 121,3 (d), 121,5 (d), 135,7 (d), 147,7 (d), 156,9 (s).

Elemanalízis a C₁₁H₉ClN₂ összegképlet alapján:

	C%	H%	Cl %	N %
számított:	64,56	4,43	17,32	13,69
mért:	64,48	4,45	17,29	13,49

170 mg (0,83 mmol) bisz(2-piridil)metil-klorid, 155 mg (0,99 mmol) ismert módon előállított 1,4-dimetil-1,4,7-triazaciklononán [Koek és munkatársai: J. Chem. Soc., Dalton, Trans. **1996**, 353] és 136 mg (0,99 mmol) K₂CO₃ 10 ml acetonitrilben készített oldatát argonatmoszférában 16 órán át visszacsepegő hűtő alatt forraljuk. A reakcióelegyet 20 ml vízhez öntjük, és pH>10 érték eléréséig nátrium-hidroxidot adagolunk hozzá. A vizes oldatot 3 x 15 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az egyesített szerves fázist vízmentes K₂CO₃ felett szárítjuk, majd az oldószert vákuumban eltávolítva halványsárga olajként 250 mg (0,77 mmol) 1-[di(2-piridil)metil]-4,7-dimetil-1,4,7-triazonánt kapunk (kitermelés: 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2,28 (s, 6H), 2,60 (m, 4H), 2,79 (s, 4H), 2,81 (m, 4H), 5,07 (s, 1H), 7,06 (dt, 2H, $J=5,1\text{ Hz}$, $J=3,3\text{ Hz}$), 7,57 (m, 4H), 8,47 (d, 2H, $J=4,8\text{ Hz}$);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ : 46,40 (q), 53,96 (t), 56,93 (t), 56,97 (t), 77,70 (d), 121,67 (d), 123,48 (d), 135,96 (d), 148,79 (d), 161,22 (s);

HRMS $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5$ összegképletre számított: 325,227, mért: 325,227.

$[(\text{L6})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

78 mg (0,24 mmol) 1-[di(2-piridil)metil]-4,7-dimetil-1,4,7-triazociklonán 2 ml acetonitrilben lévő oldatához 95 mg (0,26 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 ml metanolban készített oldatát adjuk. Az oldatot etil-acetátos fürdőbe helyezzük, és 1 éjszaka után sötétvörös kristályokként 0,2 mmol $[(\text{L6})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ terméket kapunk (kitermelés: 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz) δ : 2,73 (s, 6H), 2,86 (m, 6H), 2,96 (m, 6H), 6,09 (s, 1H), 7,33 (m, 2H), 7,79 (d, 2H, $J=7,7\text{ Hz}$), 7,88 (dt, 2H, $J=7,7\text{ Hz}$, $J=1,1\text{ Hz}$), 8,99 (d, 2H, $J=5,5\text{ Hz}$);

Elemanalízis a $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_8$ összegképlet alapján:

	C%	H%	N%
számított:	40,60	4,87	13,53
mért:	40,56	4,85	13,43

7. vegyület

1-[1,1-di(2-Piridil)]etil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklonán (L7)

300 mg (0,92 mmol) 1-[di(2-piridil)]metil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklonán dietil-éter és THF 30 ml 1:1 térfogatarányú elegyében lévő oldatát $-80\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre hűtjük, és terc-butil-



lítium pentánban készített 0,65 ml 1,5 mol/l koncentrációjú oldatát (0,97 mmol) adjuk hozzá. 20 perc időtartamig -80 °C hőmérsékleten végzett keverés után 60 µl (0,96 mmol) metil-jodid hozzáadását követően az oldatot éjszakán át hagyjuk szobahőmérsékletre melegedni. Az oldószer eltávolítása után 30 ml kloroformot adunk a maradékhoz, a kapott oldatot 20 ml telített vizes NaHCO₃-oldattal és 20 ml sóoldattal mossuk, majd vízmentes Na₂SO₄ felett szárítjuk. Az oldószer elpárologtatása útján halvány narancsszínű szilárd anyagként 300 mg (0,88 mmol) 1-[1,1-di(2-piridil)]etil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklonánt kapunk (kitermelés: 96%), amelyet további tisztítás nélkül használunk fel.

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ: 14,1 (q), 45,4 (q), 50,0 (t), 55,3 (t), 56,6 (t), 60,3 (s), 122,6 (d), 123,8 (d), 136,8 (d), 148,8 (d), 162,6 (s); MS (EI): 339 (M⁺).

[(L7)Fe(CH₃CN)](ClO₄)₂

112 mg (0,33 mmol) 1-[1,1-di(2-pirid-2-il)]etil-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciklonán 6 ml acetonitrilben lévő oldatához 143 mg (0,39 mmol) Fe(ClO₄)₂·6H₂O-t adunk. Az oldatot etil-acetátos fürdőbe helyezzük, és 1 éjszaka után apró vörös kristályok alakjában 90 mg (0,14 mmol) [(L7)Fe(CH₃CN)](ClO₄)₂ terméket kapunk (kitermelés: 43%).

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz) δ: 2,24 (s, 3H), 2,67 (m, 6H), 2,70 (s, 6H), 2,97 (m, 6H), 7,33 (m, 2H), 7,63 (m, 2H), 7,90 (m, 2H), 9,01 (d, 2H, J=5,5 Hz).

8. vegyület

2,2,4,4-tetrakisz(Pirid-2-il)-3-azapentán (L8)

MeMgBr dietil-éterben készített 1 ml 3 mol/l koncentrációjú oldatát nitrogénatmoszféra alatt és erélyes keverés közben 300 mg (0,749 mmol) 1,3,3-trisz(2-piridil)-3H-imidazo[1.5-a]piridin-4-ium (TPIP) 20 ml vízmentes toluolban lévő oldatához csepegtetjük [TPIP: M. Renz és munkatársai: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1998**, 1635]. 2 óra múlva az elegyhez 2 ml telített NH₄Cl-oldatot adunk, és az oldószert elpárologtatjuk. A maradékot 10 ml metilén-dikloridban oldjuk, és az oldatot 10 ml 2 mol/l koncentrációjú NaOH-oldattal mossuk. Vízmentes MgSO₄ felett végzett szárítást követően az oldószert elpárologtatjuk, a maradékot 1 ml metilén-dikloridban oldjuk, majd éjszakán át pentánatmoszféra alatt tartjuk. Ily módon színtelen kristályok alakjában 209 mg L8 terméket kapunk (kitermelés: 73%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ: 1,48 (s, 6H), 5,96 (széles 1H, N-H), 7,08 (ddd, J=1,7, 4,8, 6,6 Hz, 4H, 2-H), 7,56 (dt, J=1,8, 8,1 Hz, 4H, 3-H), 7,61 (ddd, J=1,1, 1,7, 8,1 Hz, 4H, 4-H), 8,55 (ddd, J=1,1, 1,7, 4,8 Hz, 4H, 1-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ: 26,3 (q, C-7), 65,6 (q, C-6), 121,5 (d, C-2), 122,3 (d, C-4), 136,4 (d, C-3), 148,5 (d, C-1), 168,7 (s, C-5). FAB MS m/z (%): 382 (57) (M+1), 303 (M-Py) 183 (dipiridiletíl).

11. vegyület

1,1-bisz(Pirid-2-il)-N,N-bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin (L9)

Dipiridilmetil-amin előállítása

120 ml piridinhez 25,5 g (0,138 mol Aldrich gyártmányú) dipiridilketont és 20 g hidroxil-amin-hidrokloridot adunk. Az elegyet keverjük és 4 órán át visszacsepegő hűtő alatt forral-



juk, majd hagyjuk 20 °C hőmérsékletre lehűlni, ezt követően vákuumban végzett bepárlással betöményítjük. A maradékot 1 l jeges vízhez öntjük, ezt követően keverés közben csapadék képződik. 15 perc múlva a csapadékot szűrjük, majd 60 °C hőmérsékleten vákuumban szárítjuk (a szárítás szigorúan véve nem szükséges, minthogy a csapadékot nedvesen is használhatjuk a következő lépésben). A kapott terméket a következő lépésben további tisztítás nélkül használjuk.

A fenti terméket egy 2 l térfogatú lombikban 250 ml etanolban oldjuk, majd 400 ml tömény ammóniaoldatot, 250 ml vizet és 10 g ammónium-acetátot adunk hozzá. Az elegyet mechanikus keverővel végzett keverés közben 90 °C hőmérsékletre melegítjük. A kevert elegyhez 1 óra alatt kis részletekben 37,5 g cinkport adunk. Az adagolás befejezését követően a keverést további 3 órán át folytatjuk. Szilícium-dioxidon ammónia/butanol 70:30 térfogatarányú elegyével lefolytatott TLC eljárás teljes konverziót mutat. Az elegyet hagyjuk 20 °C hőmérsékletre hűlni, celiten szűrjük, majd betöményítjük. A maradékhoz 100 ml 20 tömeg%-os NaOH-oldatot adunk, és az elegyet dietil-éterrel 3 alkalommal extraháljuk. (A vizes fázisnak erősen lúgos kémhatásúnak kell lenni, bizonyos esetekben jó kitermelés eléréséhez több alkalommal végzett extrakcióra van szükség. Dietil-éter helyett előnyös metilén-diklorid alkalmazása, minthogy az extrahálás hatásosabb.) A dietil-éteres fázisokat egyesítjük, telített NaCl-oldattal mossuk, vízmentes Na₂SO₄ felett szárítjuk, majd szűrve és bepárolva halványsárga olajként 21 g terméket kapunk (a tiszta anyagra vonatkoztatott kitermelés: 81,8%).

^1H -NMR (CDCl_3) (ppm): 2,50 (bs, 2H, NH_2), 5,30 (s, 1H, $\text{Py}2\text{C-H}$), 7,05 (m, 2H, Py-H), 7,37 (m, 2H, Py-H), 7,58 (m, 2H, Py-H), 8,51 (m, 2H, Py-H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 62,6, 122,0, 122,3, 136,9, 149,4 és 163,0.

N2Py-diacetát

3,5 g NaOH 3 ml vízben készített hűtött oldatához 4,2 ml klórecetsavat adunk. Az oldathoz ezt követően 6 ml vízben 3,7 g (20 mmol) dipiridilmetánt adunk. A reakcióelegyet keverjük, és a reakció lefolyását TLC eljárással követjük (ennek során ammónia és metanol 30:70 térfogatarányú elegyét használjuk). 5 nap múlva még mindig megfigyelhető kiindulási termék, ezért az időben elosztva néhány részletben lúgos kémhatású anyaggal elősemlegesítve ismét klórecetsavat adunk a reakcióelegyhez, amíg a TLC vizsgálat szerint az összes kiindulási anyag elfogy. A reakcióelegy feldolgozását követően a termék, (a termék szerves fázisba extrahálásához szükséges) trietil-amin és glikolát elegyét kapjuk. A terméket további tisztítás nélkül használjuk fel.

1,1-bisz(Pirid-2-il)-N,N'-bisz(benzimidazol-2-ilmetilénil)-metil-amin

2,5 g fentiek szerint kapott elegyhez 1,4 g o-fenilén-diamint adunk, és a kapott elegyet $195\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű olajfürdőbe helyezzük. 25 perc múlva az elegyet hagyjuk lehűlni, metilén-dikloridban felvesszük és ammóniával mossuk. A metilén-dikloridos fázist bepárolva sötétvörös olajat kapunk. Szilícium-dioxidon metilén-diklorid/metanol eluálószerrel lefolytatott

gradienselúciós kromatográfiás eljárással 0,56 g terméket kapunk.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (ppm): 4,0 (s, 4H, CH_2), 5,30 (s, 1H, $\text{Py}2\text{C-H}$), 7,06 (m, 2H, Py-H), 7,21 (m, 4H, Ar-CH), 7,39 (m, 2H, Py-H), 7,50 (m, 2H, Py-H), 7,60 (m, 4H, Ar-CH), 8,48 (m, 2H, Py-H).

^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 49,3, 72,5, 115,2, 115,6, 122,6, 122,7, 123,0, 124,5, 137,3, 137,9, 138,3, 141,1, 149,1, 152,2 és 158,7.

16. és 17. vegyület

2,6-bisz[Metoxi-bisz(pirid-2-il)metil]piridin (L10) és 2,6-bisz[hidroxi-bisz(pirid-2-il)metil]piridin (L11) ligandumokat a szakirodalomban ismertetett eljárással állítunk elő [M. E. de Vries, B. L. Feringa és munkatársai: Chem. Comm. 1997, 1549].

Kísérleti körülmények

10 mmol/l koncentrációjú karbonátpuffert tartalmazó (10-es pH-jú), 0,6 g/l lineáris alkilbenzolszulfonátot (NaLAS) tartalmazó vagy attól mentes vizes oldatba vagy 10 mmol/l koncentrációjú borátpuffert tartalmazó (8-as pH-jú), 0,6 g/l NaLAS-tartalmú vagy attól mentes vizes oldatba paradicsommal és szójaolajjal szennyezett (6 x 6 cm méretű) szövetmintákat helyezünk, majd 30 percen át 30 °C hőmérsékleten keverést végzünk. Egy második kísérletsorozatban ugyanezen vizsgálatokat végezzük el 10 $\mu\text{mol/l}$ koncentrációjú 1.-7. vegyület jelenlétében vagy Mn-, Fe-, Co- vagy Cu-perklorátsóval együtt alkalmazott 20 $\mu\text{mol/l}$ koncentrációjú L9, L10 vagy L11 ligandum jelenlétében.

A szövetmintákon a méréseket közvetlenül mosás után (1. táblázat) vagy környezeti viszonyok között, sötétben, 24 órán át folytatott tárolás után (2. táblázat) végezzük.

A mosás után a szövetmintákat vízzel öblítjük, 30 °C hőmérsékleten szárítjuk, majd közvetlenül szárítás után Linotype-Hell típusú pásztázó üzemmódú berendezéssel (gyártó cég: Linotype) mérjük azok színváltozását. A (fehérítést is magában foglaló) színváltozást ΔE értéként fejezzük ki. A mosott és mosatlan szövetminták mért színekülönbségét (ΔE) a következő módon definiáljuk:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

amely összefüggésben ΔL a szürkességi fok különbsége a mosott és mosatlan szövetminták között, míg Δa és Δb a vörös és sárga színek komponens különbsége a mosott és mosatlan szövetminták között. A színmérésre vonatkozóan a Commission International de l'Eclairage (CIE) intézet ajánlására hivatkozunk [Recommendation on Uniform Colour Spaces, colour difference equations, psychometric colour terms, supplement no. 2 to CIE Publication, no. 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paris, 1978].

A kapott vizsgálati eredményeket az 1. és 2. táblázat foglalja össze.

A táblázatokban alkalmazott jelölések:

- * - katalizátor nélkül
- +LAS - LAS adalékkal
- LAS - LAS adalék nélkül

1. táblázat

Különböző vegyületek paradicsomfoltra kifejtett fehérítő hatása ΔE értékekben kifejezve

vegyület	pH=8(-LAS)	pH=8(+LAS)	pH=10(-LAS)	pH=10(+LAS)
*	1	2	1	3
1.	1	12	1	4
2.	6	15	2	6
3.	2	12	3	5
4.	16	16	16	16
5.	18	16	6	11
6.	1	6	1	7
7.	2	10	2	11
8.	3	16	5	19
9.	3	13	5	15
10.	3	9	3	4
11.	13	12	13	18
12.	17	14	8	17
13.	14	11	6	5
14.	11	6	4	8
15.	13	8	8	13

2. táblázat

Paradicsomfoltra kifejtett fehérítő hatás ΔE értékekben kifejezve sötétben, 24 óra időtartamig végzett tárolás után

vegyület	pH=8(-LAS)	pH=8(+LAS)	pH=10(-LAS)	pH=10(+LAS)
*	2	4	2	4
16.	2	15	3	15
17.	5	12	8	13



Szabadalmi igénypontok

1. Fehérítőszer, amely vizes közegben légköri oxigént és átmenetifémekkel komplexet képező ligandumot tartalmaz, ahol a komplex katalizálja szubsztrátum légköri oxigén útján bekövetkező fehérítését, a vizes közeg lényegileg mentes peroxid-fehérítőszerrel vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszerrel, és a ligandum (A1) általános képletű,



amely képletben:

M jelentése Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) és W(IV)-(V)-(VI) közül választott fématom;

X jelentése egy, két és három elemi töltésszámú anionok és a fématomot egy-, két- vagy háromfogú elrendezésben koordinálni képes semleges molekulák közül választott koordináló egység;

Y' jelentése koordinálatlan ellenion;

a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

k értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

n értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;

m értéke 0 vagy 1-től 20-ig terjedő egész szám; és

L jelentése (I) általános képletű ligandum vagy protonált vagy deprotonált analógja, amely képletben

Z1 jelentése az egyes előfordulásokban egymástól függetlenül a következők közül választott koordináló csoport: hidroxilcsoport, aminocsoport, -NHR vagy -N(R)₂

általános képletű csoport, ahol R 1-6 szénatomos alkilcsoportot jelent, karboxilátcsoport, amidocsoport, -NH-C(NH)NH₂ képletű csoport, hidroxifenilcsoport, heterociklusos gyűrű, amely adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített, heteroaromás gyűrű, amely adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített, ahol a heteroaromás gyűrű piridin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol vagy tiazol molekulából van származtatva;

Q1 és Q3 jelentése egymástól függetlenül (a) általános képletű csoport, ahol $5 \geq a+b+c \geq 1$; a értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; b értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; c értéke 0-tól 5-ig terjedő szám; és n értéke 0 vagy 1, előnyösen 0;

Y jelentése egymástól függetlenül -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(O)- vagy -P(O)- képletű csoport, arilén-, alkilén-, heteroarilén- vagy heterocikloalkiléncsoport, -(G)P- vagy -(G)N- általános képletű csoport, ahol G jelentése hidrogénatom vagy alkil-, aril-, arilalkil- vagy cikloalkilcsoport, amely csoportok adott esetben E funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesítettek;

R5, R6, R7 és R8 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, hidroxilcsoport, -R és -OR általános képletű csoport, ahol R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterocikloalkil-, aril-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-csoport, és R adott esetben E funk-

ciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített;
vagy

- R5 és R6 együtt és/vagy R7 és R8 együtt oxigénatomot jelent; vagy R5 és R7 együtt és/vagy egymástól függetlenül R6 és R8 vagy R5 és R8 és/vagy R6 és R7 együtt 1-6 szénatomos alkilénecsopott alkot, amely adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsopotttal, fluor-, klór-, bróm- vagy jódatommal helyettesített;
- E jelentése egymástól függetlenül a következők közül választott funkciós csoport: fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COO^-(Na^+, K^+)$, $-C(O)NH_2$, $-SH$, $-P(O)(OH)_2$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-SO_3^-(Na^+, K^+)$ képletű csoport vagy $-OR'$, $-NHR'$, $-N(R')_2$, $-N(R')_3^+$, $-C(O)R'$, $-OC(O)R'$, $-COOR'$, $-C(O)NHR'$, $-C(O)N(R')_2$, $-R'$, $-SR'$, $-P(R')_2$, $-P(O)(R')_2$, $-P(O)(OR')_2$, $-S(O)_2R'$, $-NHC(O)R'$ és $-N(R')C(O)R'$ általános képletű csoport és heteroarilcsopott közül választott funkciós csoport, ahol R' jelentése cikloalkil-, aril-, arilalkil- vagy alkilcsopott, amely adott esetben fluor-, klór-, bróm- vagy jódatommal vagy $-NH_3^+$, $-SO_3H$, $-SO_3^-(Na^+, K^+)$, $-COOH$, $-COO^-(Na^+, K^+)$, $-P(O)(OH)_2$ vagy $-P(O)[O^-(Na^+, K^+)]_2$ képletű csoporttal helyettesített;
- T jelentése hidrogénatom, hidroxilcsopott, halogénatom, $-R$ és $-OR$ általános képletű csoport közül választott koordinálatlan csoport, ahol R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterocikloalkil-, aril-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-csoport, és R adott esetben E



funkciós csoporttal egy- vagy többszörösen helyettesített;

U jelentése vagy koordinálatlan csoport, amely megegyezik T fenti jelentésével, vagy (II), (III) vagy (IV) általános képletű koordináló csoport, amely képletekben

Q2 és Q4 jelentése egymástól függetlenül megegyezik Q1 és Q3 megadott jelentésével;

Q jelentése -N(T)- általános képletű csoport, ahol T jelentése a fentiekben megadott, vagy adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy pirdin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol molekulából származtatott, adott esetben helyettesített heteroaromás gyűrű;

Z2 jelentése egymástól függetlenül megegyezik Z1 jelentésével;

Z3 jelentése egymástól függetlenül megegyezik az -N(T)- általános képletű csoport jelentésével, ahol T jelentése a fentiekben megadott;

Z4 jelentése a következők közül választott koordináló vagy koordinálatlan csoport: hidrogénatom, hidroxilcsoport, halogénatom, -NH-C(NH)NH₂ képletű csoport, -R és -OR általános képletű csoport, ahol R jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, heterocikloalkil-, aril-, heteroaril- vagy karbonilszármazék-csoport, és R adott esetben E funkciós csoporttal

egy- vagy többszörösen helyettesített, vagy Z4 jelentése (IIa) általános képletű csoport; és
j értéke 1-től 4-ig terjedő szám.

2. Az 1. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol a közeg pH-értéke a 6-11, előnyösen a 8-10 pH-tartományban van.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol a közeg átmenetifémmel komplexet képező szertől lényegileg mentes.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol a közeg felületaktív anyagot is tartalmaz.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol a közeg szerkezetképző anyagot is tartalmaz.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, amely a ligandum és egy átmenetifém előzőleg képzett komplexét tartalmazza.

7. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, amelyben a ligandum a vízben jelen lévő átmenetifémmel komplexet képező szabad ligandumként van jelen.

8. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, amelyben a ligandum a szubsztrátumban jelen lévő átmenetifémmel komplexet képező szabad ligandumként van jelen.

9. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, amely szabad ligandumként vagy átmenetifémmel helyettesíthető fém-ligandum komplexként jelen lévő ligandumot és átmenetifém-forrást tartalmaz.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Z1, Z2 és Z4 jelentése egymástól függetlenül adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piridin, pirimidin,

pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol közül választott molekulából származtatott, adott esetben helyettesített heteroaromás gyűrű.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Z1, Z2 és Z4 jelentése egymástól függetlenül adott esetben helyettesített pirid-2-ilcsoport, adott esetben helyettesített imidazol-2-ilcsoport, adott esetben helyettesített imidazol-4-ilcsoport, adott esetben helyettesített pirazol-1-ilcsoport és adott esetben helyettesített kinolin-2-ilcsoport közül választott csoport.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Z1, Z2 és Z4 jelentése adott esetben helyettesített pirid-2-ilcsoport.

13. Az 1-12. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Z1, Z2 és Z4 adott esetben 1-4 szénatomos alkilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport, heteroarilcsoport, metoxycsoport, hidroxilcsoport, nitrocsoport, aminocsoport, karboxilcsoport, halogénatom és karbonilcsoport közül választott helyettesítővel helyettesített.

14. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Z1, Z2 és Z4 közül egy vagy több helyettesítő metilcsoporttal helyettesített.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol a Z1 helyettesítő jelentésében álló csoportok azonosak.

16. Az 1-15. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol R5, R6, R7 és R8 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, hidroxil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, halogén-(0-

-20 szénatomos alkil)-csoport, nitrozocsoport, formil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, karboxil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport és észtereikből és sóikból származtatott csoportok, karbamoil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, szulfo-(0-20 szénatomos alkil)-csoport és észtereikből és sóikból származtatott csoportok, amino-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, szulfamoil-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, aril-(0-20 szénatomos alkil)-csoport, 0-20 szénatomos alkilcsoport, alkoxi-(0-8 szénatomos alkil)-csoport, karbonil-(0-6 szénatomos alkoxi)-csoport vagy 0-20 szénatomos alkilamidcsoport.

17. Az 1-16. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Q1 jelentése kovalens kötés vagy 1-4 szénatomos alkiléncsoport, előnyösen kovalens kötés, metilén- vagy etilén-csoport, előnyösebben kovalens kötés.

18. Az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol Q3 jelentése az egyes előfordulásokban kovalens kötés vagy 1-4 szénatomos alkiléncsoport, előnyösen kovalens kötés.

19. Az 1-18. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol T jelentése hidrogénatom, hidroxil-, metil-, etil-, benzil- vagy metoxicssoport.

20. Az 1-19. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol U jelentése (II) általános képletű koordináló csoport.

21. A 20. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol Z2 jelentése adott esetben helyettesített heterociklusos gyűrű vagy piridin, pirimidin, pirazin, pirazol, imidazol, benzimidazol, kinolin, kinoxalin, triazol, izokinolin, karbazol, indol, izoindol, oxazol és tiazol közül választott molekulából származtatott, adott esetben helyettesített heteroaromás gyűrű, előnyösen adott

•

és

-CH₂-CH₂-CH₂- képletű csoport.

24. A 23. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol L jelentése (A) képletű ligandum, amely képletben Py jelentése pirid-2-ilcsoport.

25. Az 1-19. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol U jelentése (III) általános képletű koordináló csoport, amely képletben j értéke 1 vagy 2, előnyösen 1.

26. A 25. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol az egyes Q2 helyettesítők jelentése $-(CH_2)_n-$ általános képletű csoport, amely képletben n értéke 2-től 4-ig terjedő szám, és az egyes Z3 helyettesítők jelentése $-N(R)-$ általános képletű csoport, amely képletben R jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport.

27. A 26. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol L jelentése (B) vagy (C) képletű ligandum, ahol Py jelentése pirid-2-ilcsoport.

28. Az 1-19. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, ahol U jelentése (IV) általános képletű koordináló csoport.

29. A 28. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol Q jelentése $-N(T)-$ általános képletű csoport - amely képletben T jelentése hidrogénatom, metilcsoport vagy benzilcsoport - vagy piridindilcsoport.

30. A 29. igénypont szerinti fehérítőszer, ahol L jelentése (D) képletű vagy (E) vagy (F) általános képletű ligandum, ahol Py jelentése pirid-2-ilcsoport, és $-Q-$ jelentése piridin-2,6-diilcsoport.

31. Az 1-30. igénypontok bármelyike szerinti fehérítőszer, amely az L ligandum és MX_n általános képletű fémsó elegyét tartalmazza, ahol n értéke 1-től 5-ig terjedő szám, előnyösen 1-től 3-ig terjedő szám.

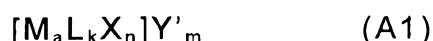
32. L ligandum az 1-31. igénypontok bármelyike szerint meghatározva, azzal a megkötéssel, hogy U jelentése T koor-

dinálatlan csoport vagy (II) vagy (III) általános képletű koordináló csoport, és ha U jelentése (II) általános képletű koordináló csoport, és Z1, Z2 és Z4 jelentése helyettesítetlen pirid-2-ilcsoport, akkor T jelentése hidrogénatomtól, metilcsoporttól vagy benzilcsoporttól eltérő.

33. Ligandum, amely

1,1-bisz(pirid-2-il)-N-metil-N-(pirid-2-ilmetil)metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(6-metilpirid-2-ilmetil)metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(5-karboximetilmetilpirid-2-ilmetil)-metil-amin,
 1,1-bisz(pirid-2-il)-N,N-bisz(benzimidazol-2-ilmetil)metil-amin
 és
 2,6-bisz(pirid-2-ilmetil)-1,1,7,7-tetrakis(pirid-2-il)-2,6-diazaheptán
 vagy (B) vagy (C) képletű vegyület - amely képletben Py jelentése pirid-2-ilcsoport - közül van választva.

34. (A1) általános képletű átmenetifém-komplex,



amely képletben:

M jelentése Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) és W(IV)-(V)-(VI) közül választott fématom;

X jelentése egy, két és három elemi töltésszámú anionok és a fématomot egy-, két- vagy háromfogú elrendezésben koordinálni képes semleges molekulák közül választott koordináló egység;

Y' jelentése koordinálatlan ellenion;

- a értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;
- k értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;
- n értéke 1-től 10-ig terjedő egész szám;
- m értéke 0 vagy 1-től 20-ig terjedő egész szám; és
- L jelentése a 34. vagy 35. igénypont szerinti ligandum vagy protonált vagy deprotonált analógja.

35. Eljárás szubsztrátum fehéritésére, amelynek során a szubsztrátumot vizes közeggel kezeljük, **azzal jellemezve**, hogy a szubsztrátumhoz a vizes közegben átmenetifémmel komplexet képező ligandumot alkalmazunk, amely komplex katalizálja a szubsztrátum légköri oxigénnel lejátszódó fehéritését, ahol a ligandum az 1-33. igénypontok bármelyike szerint meghatározott.

36. A 35. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a közegben lévő fehéritő anyagok tömegekvivalens alapján számított túlnyomó része a légköri oxigénből származik.

37. A 35. vagy 36. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a közeg peroxi-fehéritőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszerrel lényegileg mentes.

38. A 35-37. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a vizes közeget keverjük.

39. A 35-38. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a 2-5. igénypontok bármelyike szerinti közeget alkalmazzuk.

40. Ligandum alkalmazása, amely peroxi-fehéritőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehéritőrendszerrel lényegileg mentes vizes közegben szubsztrátum katalitikus fehéritőszereként átmenetifémmel komplexet képez, amely komplex

katalizálja a szubsztrátum légköri oxigénnel lejátszódó fehérítését, ahol a ligandum az 1-33. igénypontok bármelyike szerint meghatározott.

41. Eljárás textília kezelésére, **azzal jellemezve**, hogy a textíliát átmenetifémmel komplexet képező ligandummal érintkeztetjük, a komplex útján a textíliának légköri oxigénnel a kezelést követően lejátszódó fehérítését katalizáljuk, ahol a ligandum az 1-33. igénypontok bármelyike szerint meghatározott.

42. A 41. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kezelés során a textíliát száraz alakban érintkeztetjük a ligandummal.

43. A 42. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a kezelés során a textíliát a ligandumot tartalmazó folyadékkal érintkeztetjük, majd megszáritjuk.

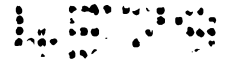
44. A 43. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként vizes folyadékot alkalmazunk.

45. A 44. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként textíliára ráporlasztandó kezelőfolyadékot alkalmazunk.

46. A 44. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként mosodai tisztításhoz használt mosólúgot alkalmazunk.

47. A 43. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként nemvizes folyadékot alkalmazunk.

48. A 47. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként vegytisztító folyadékot alkalmazunk.



49. A 47. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy folyadékként porlasztással felhordandó aeroszolos folyadékot alkalmazunk.

50. A 43-49. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy peroxi-fehérítőszertől vagy peroxialapú vagy peroxiképző fehérítőrendszerrel lényegileg mentes folyadékot alkalmazunk.

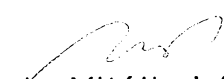
51. Száraz textília, amely arra felhordva vagy leválasztva az 1-33. igénypontok bármelyike szerinti, a textíliának légköri oxidáció útján lejátszódó fehérítését katalizáló ligandumot tartalmaz.

UNILEVER N.V.

helyett a meghatalmazott:

DANUBIA

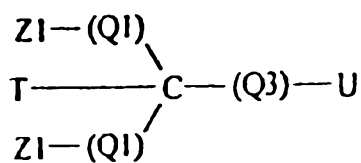
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


dr. Vitális László

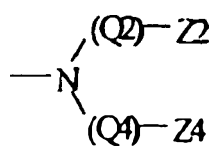
szabadalmi ügyvivő

+ 1 rajt oldal

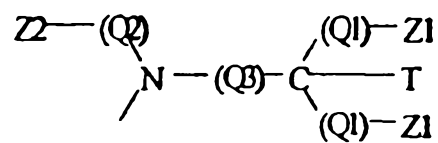

02/02/14



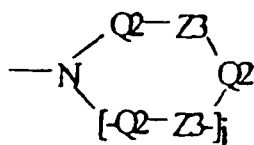
(I)



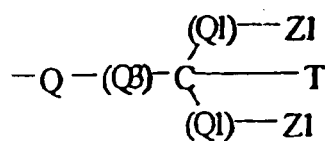
(II)



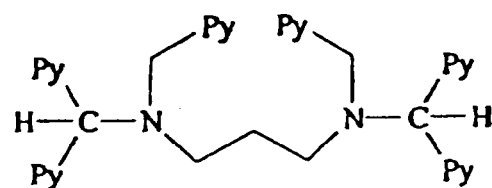
(II-a)



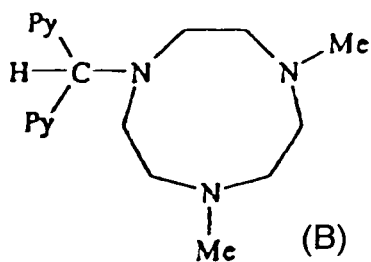
(III)



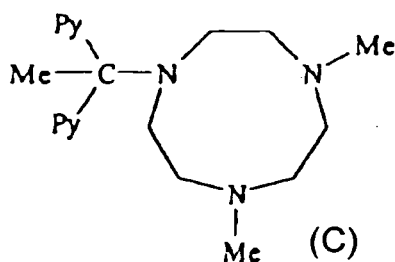
(IV)



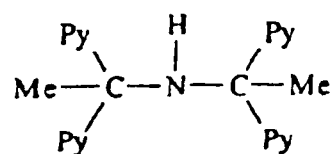
(A)



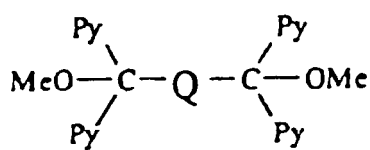
(B)



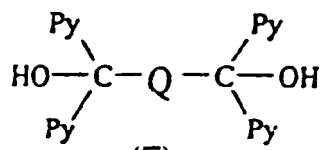
(C)



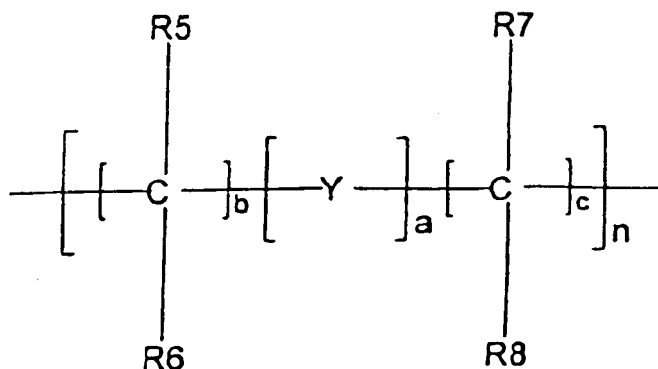
(D)



(E)



(F)



(a)