

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816489.2

[51] Int. Cl.

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/16 (2006.01)

C07D 213/68 (2006.01)

C07D 213/74 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306017C

[22] 申请日 2003.7.3 [21] 申请号 03816489.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.11 [33] EP [31] 02405591.5

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007121 2003.7.3

[87] 国际公布 WO2004/007657 英 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.11

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 G·施林罗夫 T·维普雷希特

F·巴赫曼 J·丹纳赫尔

M·-J·迪布斯 M·哈岑坎普

U·海恩茨 M·弗赖 A·施奈德

[56] 参考文献

EP - 1217056A 2002.6.26

FR - 2677766A 1992.12.18

US - 4960895A 1990.10.2

WO - 0146368A 2001.6.28

审查员 陈伊诺

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

权利要求书 14 页 说明书 47 页

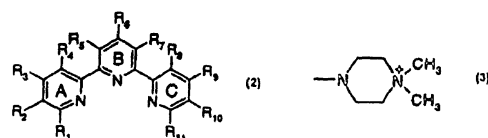
[54] 发明名称

金属络合物化合物作为氧化催化剂的用途

[57] 摘要

式(1) ($[L_n Me_m X_p]^z Y_q$) 的金属络合物作为氧化反应催化剂的用途, 其中 Me 是锰, 钛, 铁, 钴, 镍或铜, X 是配位或桥接基团, n 和 m 彼此独立地为 1-8 的整数, p 是 0-32 的整数, z 是金属配合物的电荷, Y 是反离子, $q = z/(Y \text{ 的电荷})$ 和 L 是式(2)的配体, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地为氢; 未取代或取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基或芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3 R_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下都是氢、阳离子或未取代或取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基或芳基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2 R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢或未取代或取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基或芳基; $-NR_{14} R_{15}$; $-(C_1 - C_6 \text{ 亚烷基}) - NR_{14} R_{15}$; $-N^+ R_{14} R_{15} R_{16}$; $-(C_1 - C_6 \text{ 亚烷基}) - N^+ R_{14} R_{15} R_{16}$; $-N(R_{13}) - (C_1 - C_6 \text{ 亚烷基}) - NR_{14} R_{15}$; $-N[(C_1 - C_6$

亚烷基) $-NR_{14} R_{15}]_2$; $-N(R_{13}) - (C_1 - C_6 \text{ 亚烷基}) - N^+ R_{14} R_{15} R_{16}$, $-N[(C_1 - C_6 \text{ 亚烷基}) - N^+ R_{14} R_{15} R_{16}]_2$; $-N(R_{13}) - N - R_{14} R_{15}$ 或 $-N(R_{13}) - N^+ R_{14} R_{15} R_{16}$, 其中 R_{13} 定义如上, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或取代的 $C_1 - C_{18}$ 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成未取代或取代的 5-、6- 或 7-元环, 该环可以任选包含有另外的杂原子; 前提是, (i) 取代基 $R_1 - R_{11}$ 中至少有一个包含不直接连接到 3 个吡啶 A、B 或 C 中的一个上的季氮原子, 和(ii) 当 Me 是锰(II), $R_1 - R_5$ 和 $R_7 - R_{11}$ 是氢, R_6 是式(III)时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- , 以及式(1)新的金属络合物化合物, 式(2)的新配体以及它们的原料。



1. 式(1)的金属络合物化合物作为氧化反应催化剂的用途,



其中Me是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

X是配位或桥接基团,

n和m彼此独立地为1-8的整数,

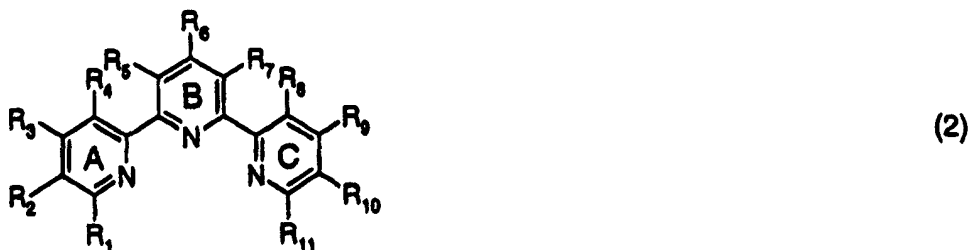
p是0-32的整数,

z是金属络合物的电荷,

Y是反离子,

$q=z/(Y\text{的电荷})$, 和

L是式(2)的配体,



其中:

R_6 为-OH,

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地为氢; 未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下都是氢、阳离子或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成未取代或取代的5-、6-或7-元环, 该环可以任选包含有另外的杂原子;

前提是,

(i) 取代基 R_1 - R_5 和 R_7 - R_{11} 中至少有一个含季氮原子, 其不直接连接到3个吡啶环A、B或C中的一个。

2. 根据权利要求1的用途, 其中, Me是以氧化态II、III、IV或V存在的锰。

3. 根据权利要求1的用途, 其中, Me是以氧化态II、III或IV存在的铁。

4. 根据权利要求1、2和3任一项的用途, 其中, X是 CH_3CN 、 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 HOO^- 、 O_2^{2-} 、 O^{2-} 、 $\text{R}_{17}\text{COO}^-$ 、 R_{17}O^- 、 LMeO^- 和 LMeOO^- , 其中 R_{17} 是氢、 $-\text{SO}_2\text{C}_1-\text{C}_4$ 烷基或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, 且L和Me定义如权利要求1。

5. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中, Y是 $\text{R}_{17}\text{COO}^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、柠檬酸根、酒石酸根或草酸根, 其中, R_{17} 是氢, 或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基。

6. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中n是1-4的整数。

7. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中m是1或2的整数。

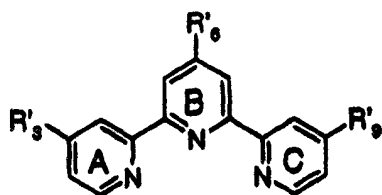
8. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中p是0-4的整数。

9. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中z是8-到8+的整数。

10. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中芳基是苯基或者萘基, 其是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代。

11. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中 R_{14} 和 R_{15} 和连接它们的氮原子一起形成的5-、6-或7-元环为未取代的或被 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或azepane环, 其中氮原子可以任选被季化。

12. 根据权利要求1的用途, 其中配体L是下式(3)的化合物



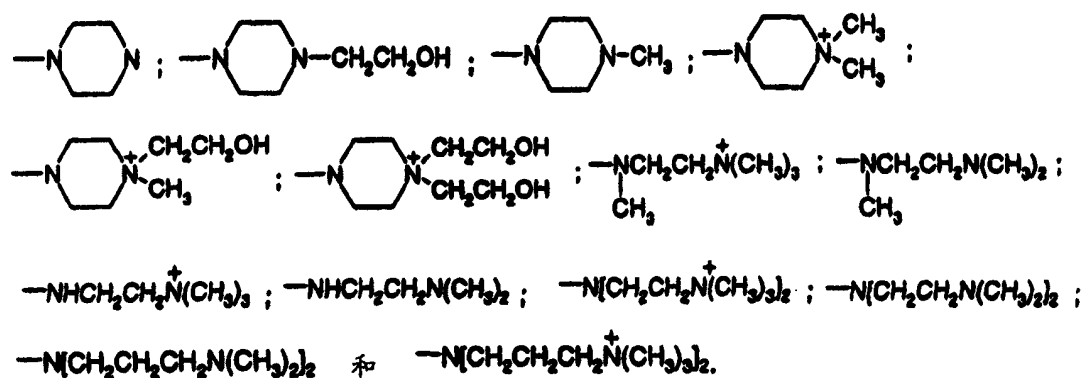
(3)

其中,

R'_6 为 $-OH$,

R'_3 和 R'_9 为 C_1-C_{12} 烷基; 未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中, R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢、 C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基, 或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1-C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或 azepane 环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化, 和 R'_3 和 R'_9 可以另外是氢。

13. 根据权利要求12的用途, 其中 R'_6 为 $-OH$, R'_3 和 R'_9 为:



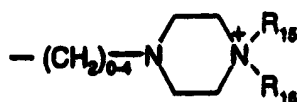
和

R'_3 和 R'_9 可以另外是氢。

14. 根据权利要求 12 的用途, 其中

R'_6 为 $-\text{OH}$,

R'_3 和 R'_9 彼此独立地为未取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、卤素、苯基、或羟基取代的苯基; 氰基; 硝基; $-\text{COOR}_{12}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苯基; $-\text{SR}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ 或 $-\text{OR}_{13}$, 其中, R_{13} 在每一种情况下均为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苯基; $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH-NH}_2$; 氨基; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N -单-或 N , N -二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氨基, 其中氮原子可以被季化; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N -单-或 N , N -二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基- $\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, 其中 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 或未取代的或者被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、卤素、苯基、或羟基取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或 azepane 环, 其是未取代的或被至少一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或被至少一个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N -单-或 N , N -二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基- $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, 其中 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 或未取代的或者被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、卤素、苯基、或羟基取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或 azepane 环, 其是未取代的或被至少一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或被至少一个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 或下式的基团:



其中, R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基, 或未取代的或者被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、苯基、或羟基取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或 azepane 环, 其是未取代的或被至少一个 C_1 - C_4 烷基或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化, 且所述环可以被取代, 其中, R'_3 和 R'_9 也可以是氢。

15. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中, 取代基 R_1 - R_5 和 R_7 - R_{11} 中至少有一个是以下基团中的一个: $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的取代或未取代的 5-、6-或 7-元环; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基和 R_{16} 为氢, 或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, 且 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代, 并且可以包含另外的杂原子, 其中至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

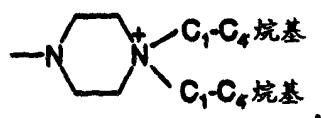
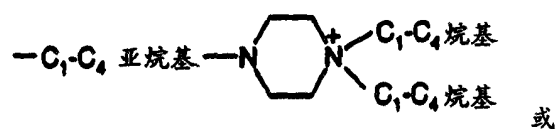
16. 根据权利要求 12 的用途, 其中 R'_3 和/或 R'_9 是以下基团中的一个: $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的取代或未取代的 5-、6-或 7-元环; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基和 R_{16} 为氢, 或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 其是

未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 并且可以包含另外的杂原子, 其中, 至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

17. 根据权利要求 1-3 任一项的用途, 其中, 取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 中至少有一个是以下基团中的一个: $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 如权利要求 1 中所定义, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 或取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 并且可以包含另外的杂原子; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 如权利要求 1 中所定义和 R_{16} 为氢, 或取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的未取代的或取代的 5-、6-或 7-元环, 其中, 不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

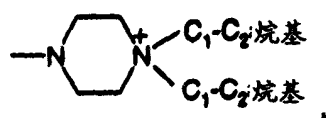
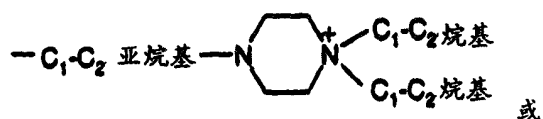
18. 根据权利要求 12 的用途, 其中取代基 R_3 和/或 R_9 是以下基团中的一个: $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 如权利要求 1 中所定义, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 或取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 并且可以包含另外的杂原子; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 如权利要求 1 中所定义, 和 R_{16} 为氢, 或取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的取代的或未取代的 5-、6-或 7-元环, 其中, 不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

19. 根据权利要求 17 或 18 的用途, 其中取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 中至少有一个是以下基团中的一个:



其中，未支化的或支化的亚烷基可以被取代，且其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代，和其中哌嗪环也可以被取代。

20. 根据权利要求 19 的用途，其中取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 中至少有一个是以下基团中的一个：



其中，未支化的或支化的亚烷基可以被取代，且其中烷基可以彼此独立地被取代，和其中哌嗪环也可以被取代。

21. 根据权利要求 1 的用途，其中式 (1) 的金属络合物化合物用于洗涤、清洗、杀菌或漂白剂。

22. 根据权利要求 21 的用途，其中式 (1) 的金属络合物化合物在洗涤、清洗、杀菌或漂白剂中原位形成。

23. 根据权利要求 1-3 任一项的用途，其中式 (1) 的金属络合物化合物与过氧化物一起用于漂白纺织材料上的色斑或污斑，或用于防止洗涤过程中泳移性染料的再沉淀，或用于清洁硬表面。

24. 根据权利要求 1-3 任一项的用途，其中根据权利要求 1 的式 (1) 的金属络合物化合物用作造纸中用于漂白的与过氧化化合物的反应的催化剂。

25. 根据权利要求 1-3 任一项的用途，其中根据权利要求 1 的式 (1)

的金属络合物化合物用作废水处理的催化剂。

26. 根据权利要求1-3任一项的用途, 其中根据权利要求1的式(1)的金属络合物化合物用作纤维素去木质化的催化剂。

27. 根据权利要求1的用途, 其中式(1)的锰络合物与式(1)的铁络合物的混合物用于防止泳移性染料再沉淀, 同时漂白纺织材料上的色斑或污斑。

28. 根据权利要求27的用途, 其中, 使用式(1)的锰络合物与式(1')的铁络合物的混合物, 所述式(1')相应于式(1)但不包含季氮原子。

29. 式(1a)金属络合物化合物:



其中Me是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

X是配位或桥接基团,

n和m彼此独立地为1-8的整数,

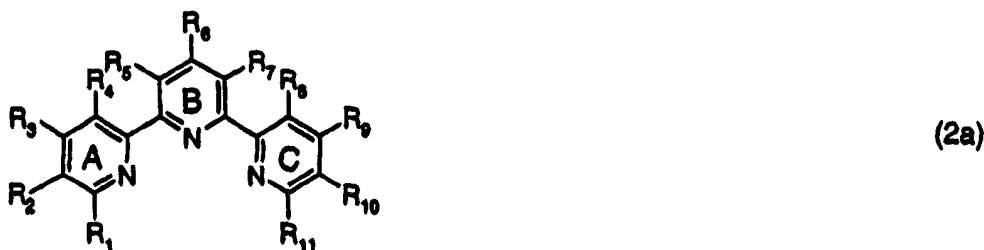
p是0-32的整数,

z是金属络合物的电荷,

Y是反离子,

$q = z / (Y \text{ 的电荷})$, 和

L是式(2a)的配体,



其中: R_6 为 $-OH$,

和 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地为未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下都是氢、阳离子或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-$

C_6 亚烷基) $-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 亚烷基) $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, $-N[(C_1-C_6$ 亚烷基) $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下都是氢或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成未取代或取代的5-、6-或7-元环, 该环可以任选包含有另外的杂原子; 或者为氢、或未取代或取代的芳基;

前提是,

(i) 取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 中至少有一个包含不直接连接到3个吡啶环A、B或C之一上的季氮原子。

30. 根据权利要求29的金属络合物化合物, 其中, Me是以氧化态II、III、IV或V存在的锰。

31. 根据权利要求29的金属络合物化合物, 其中, Me是以氧化态II、III或IV存在的铁。

32. 根据权利要求30或31的金属络合物化合物, 其中, 配体L是下式(3)的化合物:



其中:

R'_6 为-OH, 和

R'_3 和 R'_9 如权利要求12中所定义。

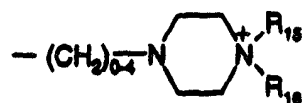
33. 根据权利要求29的金属络合物化合物, 配体L是下式(2b)的化合物:



其中:

R_6 为-OH, 和

R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 彼此独立地为氰基；卤素；硝基； $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$ ，其中 R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基； $-SR_{13}$ ， $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$ ，其中， R_{13} 在每一种情况下均为氢，或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基； $-NR_{14}R_{15}$ ； $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-NR_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ， $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基，且 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或azepane环，其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代，其中氮原子可以被季化；或以下基团：

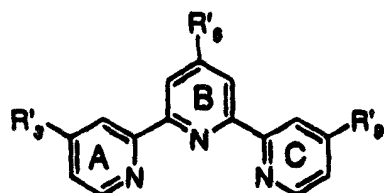


其中， R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基、或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基，且所述环可以被取代；或者为氢、或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基；

前提是，

(i) 取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 中至少有一个包含不直接连接到3个吡啶环A、B或C之一上的季氮原子。

34. 根据权利要求 32 的金属络合物化合物，其中配体 L 是下式 (3) 的化合物：

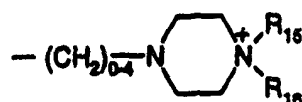


(3)

其中:

R'_6 为 $-OH$, 并且

R'_3 和 R'_4 为氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 C_1-C_{12} 烷基、或未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢, C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; $-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢, C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; 并且 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基, 或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、吗啉或azepane环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 或以下基团:



其中, R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢, 未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基, 或未取代的或者被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化、苯

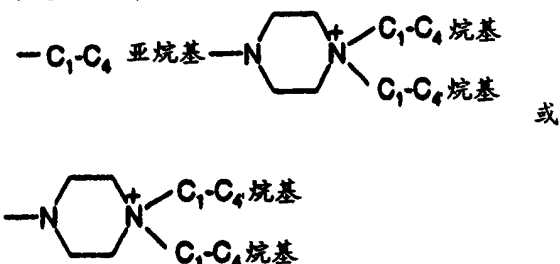
基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基，且所述环可以被取代；和 R'_3 和 R'_9 ，是另外的氢、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N -单或 N,N -二- C_1 - C_4 烷基氨基、 N -苯基氨基、 N -萘基氨基，其中氨基可以被季化、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基。

35. 根据权利要求 32 的金属络合物化合物，其中取代基 R'_3 和 R'_9 中至少有一个是以下基团中的一个： $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ； $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基， R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢，或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的取代或未取代的 5-、6-或 7-元环；或 $-NR_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基和 R_{16} 为氢，或取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基， R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环，其是未取代或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代，并且可以包含另外的杂原子，其中，至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

36. 根据权利要求 32 的金属络合物化合物，其中取代基 R'_3 和 R'_9 中至少有一个是以下基团中的一个：

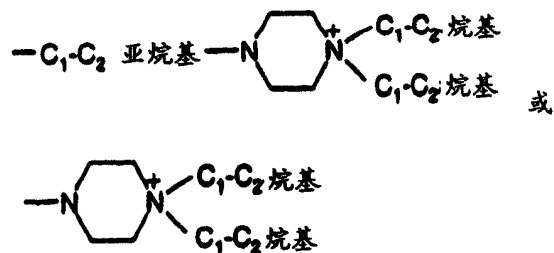
$-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ； $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基， R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢，或取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或芳基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环，其是未取代或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代，并且可以包含另外的杂原子；或 $-NR_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_4 烷基或苯基和 R_{16} 为氢，或取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或芳基， R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的未取代的或取代的 5-、6-或 7-元环，其中，不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子被季化。

37. 根据权利要求 32 的金属络合物化合物, 其中取代基 R'_3 和 R'_4 中至少有一个是以下基团中的一个:



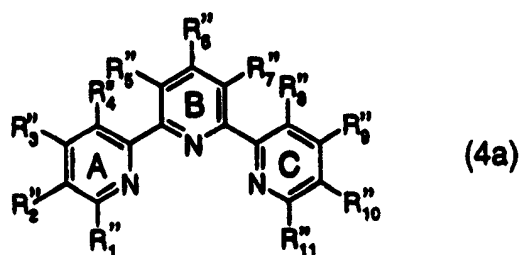
其中, 未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 且其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代, 和其中哌嗪环也可以被取代。

38. 根据权利要求 32 的金属络合物化合物, 其中取代基 R'_3 和 R'_4 中至少有一个是以下基团中的一个:



其中, 未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 且其中烷基可以彼此独立地被取代, 和其中哌嗪环可以被取代。

39. 根据权利要求 29 的金属络合物化合物, 其中配体 L 是下式 (4a) 的化合物:



其中, R''_6 是 $-OH$ 并且 $R''_1-R''_5$ 和 $R''_7-R''_{11}$ 具有对于权利要求 29 中的取代基 R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 所表明的定义, 其中季氮原子除外, 并且前提是: 取代基 $R''_1-R''_5$ 和 R''_7 中至少有一个包含不直接连接到两个吡啶环 A 和

/或 B 之一上的可季化的氮原子。

40. 一种洗涤、清洗、杀菌或漂白剂，其包含：

I) 0-50%的A) 阴离子表面活性剂和/或B) 非离子表面活性剂，

II) 0-70%的C) 助洗剂物质，

III) 1-99%的D) 过氧化物，和

IV) E) 式(1)的金属络合物化合物，其在液体中的量使得当 0.5 - 20 克/升的洗涤、清洗、杀菌和漂白剂加入到液体中时，其浓度为 0.5-50 毫克/升液体，

各种情况下，百分比均为以试剂的总重量计的重量百分比。

41. 一种固体制剂，其包括：

a) 1 - 99重量%的根据权利要求29的金属络合物化合物，

b) 1 - 99重量%的粘合剂，

c) 0 - 20重量%的包封物质，

d) 0 - 20重量%的另外的添加剂，和

e) 0 - 20重量%的水。

42. 根据权利要求 41 的固体制剂，其呈小球状或颗粒状。

金属络合物化合物作为氧化催化剂的用途

本发明涉及具有三联吡啶配体并包含至少一个季铵化氮原子的金属络合物化合物作为氧化催化剂的用途。本发明还涉及含有这种金属络合物化合物的制剂、新的金属络合物化合物以及新的配体。

金属络合物化合物尤其用于改善过氧化物的作用，例如在纺织材料的处理中，同时对纤维和染色不造成任何明显的损害。

含过氧化物的漂白剂用于洗涤和清洗过程已经有一段时间了。它们在90℃及以上的液体温度具有优良的作用，但是它们的性能随着温度的降低会明显降低。众所周知，各种过渡金属离子以适当的盐形式加入，或者以含有这种阳离子的配位化合物的形式加入，活化了H₂O₂。用这种方法可以增加H₂O₂、释放H₂O₂的前体或其他过氧化物等的漂白作用，它们在较低温度下的漂白作用不能令人满意。从实用的观点来看，特别重要的是过渡金属离子和配体的组合，其过氧化物活化作用对于基材来说显示出增加的氧化倾向，而不仅仅是类过氧化氢酶歧化。后一活化，在目前的情况下是相当不希望的，它甚至可能会损害在低温下漂白作用不足的H₂O₂及其衍生物的漂白作用。

就具有有效漂白作用的H₂O₂活化而言，目前认为，与各种配体，尤其是与1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷以及任选含氧桥配体形成的锰配合物的单核和多核变体尤其有效。这种催化剂在实际条件下具有足够的稳定性，并且带有Mnⁿ⁺，包含有生态可接受的金属阳离子，，但是不幸的是，它们的使用会对染料和纤维造成相当的损害。

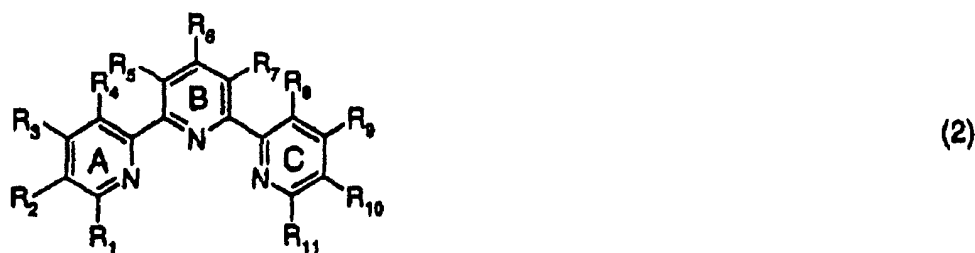
因此，本发明的目的在于提供改进的用于氧化过程的金属络合物催化剂，它们满足上述需求，尤其是会在极宽的使用领域中改善过氧化物化合物的作用，而不导致任何明显的损害。

因此，本发明涉及式(1)的金属络合物作为氧化反应催化剂的用途，



其中Me是锰、钛、铁、钴、镍或铜，

X是配位或桥接基团，
 n和m彼此独立地为1-8的整数，
 p是0-32的整数，
 z是金属络合物的电荷，
 Y是反离子，
 $q = z / (Y \text{ 的电荷})$ ，和
 L是式(2)的配体，

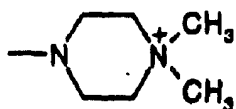


其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地为氢；未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基；氰基；卤素；硝基； $-COOR_{12}$ 或 $-SO_2R_{12}$ ，其中 R_{12} 在所有情况下都是氢、阳离子或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基； $-SR_{13}$ ， $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$ ，其中 R_{13} 在所有情况下都是氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基； $-NR_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ， $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ； $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 定义如上，和 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或未取代或取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成未取代或取代的5-、6-或7-元环，该环可以任选包含有另外的杂原子；

前提是，

(i) 取代基 R_1 - R_{11} 中至少一个含有季氮原子，该季氮原子不直接连接到3个吡啶环A、B或C中的一个上，和

(ii) 当Me是锰(II)， R_1 - R_5 和 R_7 - R_{11} 是氢， R_6 是下式的基团时，Y既不是 I^- 也不是 Cl^- ，



提到的 C_1-C_{18} 烷基通常是例如直链或支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基或者直链或支链戊基、己基、庚基或辛基。优选 C_1-C_{12} 烷基,尤其是 C_1-C_6 烷基,优选 C_1-C_4 烷基。提到的烷基可以是未取代的或者被例如羟基、 C_1-C_4 烷氧基、磺基或者被硫酸根合取代,尤其是被羟基取代。优选相应的未取代的烷基。特别优选甲基和乙基,尤其是甲基。

通常可以被考虑的芳基的实例是苯基或者萘基,其是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1-C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基(其中氨基可以被季化)、苯基、苯氧基或者萘氧基取代。优选的取代基是 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基和羟基。特别优选相应的苯基。

提到的 C_1-C_6 亚烷基通常是例如直链或支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、正亚丙基或正亚丁基。提到的亚烷基可以是未取代的或例如被羟基或 C_1-C_4 烷氧基取代。

卤素通常优选氯、溴或氟,特别优选氯。

通常可以被考虑的阳离子的实例是碱金属阳离子,如锂、钾,尤其是钠,碱土金属阳离子,如镁和钙,以及铵基阳离子。优选相应的碱金属阳离子,尤其是钠。

用作Me的适当的金属离子是例如氧化态为II-V的锰、氧化态为III和IV的钛、氧化态为I-IV的铁、氧化态为I-III的钴、氧化态为I-III的镍以及氧化态为I-III的铜,特别优选锰,尤其是氧化态为II-IV的锰,优选其氧化态为II。同样使人感兴趣的还有钛IV、铁II-IV、钴II-III、镍II-III和铜II-III,尤其是铁II-IV。

对于基团X来说,可以考虑例如 CH_3CN 、 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 HOO^- 、 O_2^{2-} 、 O^{2-} 、 $R_{17}COO^-$ 、 $R_{17}O^-$ 、 $LMeO^-$ 和 $LMeOO^-$,其中 R_{17} 是氢、 $-SO_3C_1-C_4$ 烷基或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基,和 C_1-C_{18} 烷基、芳基、L和Me具有上文和下文给出的定义和优选含义。 R_{17} 尤其优选氢、 C_1-C_4 烷基、磺苯基或苯基,尤其是氢。

作为反离子Y,可以考虑,例如 $R_{17}COO^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $R_{17}SO_3^-$ 、 $R_{17}SO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ,其中, R_{17} 是氢或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, R_{17} 作为 C_1-C_{18} 烷基或芳基具有上文和下文给出的

定义和优选含义。R₁₇尤其优选氢、C₁-C₄烷基、苯基或磺苯基，尤其是氢或4-磺苯基。因此，反离子Y的电荷优选为1-或2-，尤其是1-。Y也可以是惯常的有机反离子，如柠檬酸根、草酸根或酒石酸根。

n优选为1-4的整数，优选1或2，尤其是1。

m优选为1或2的整数，尤其是1。

p优选为0-4的整数，尤其是2。

z优选为8-到8+的整数，尤其是4-到4+，特别是0-4+。z更特别地优选为0。

q优选为0-8的整数，尤其是0-4，尤其优选0。

R₁₂优选为氢、阳离子、C₁-C₁₂烷基或未取代的或如上所述被取代的苯基。R₁₂特别优选为氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵基阳离子、C₁-C₄烷基或苯基，更特别地为氢或碱金属阳离子、碱土金属阳离子或铵基阳离子。

R₁₃优选为氢、C₁-C₁₂烷基、或未取代的或如上所述被取代的苯基。R₁₃特别优选为氢、C₁-C₄烷基或苯基，更特别地为氢或C₁-C₄烷基，优选氢。可以提到的式-OR₁₃基团的实例包括羟基和C₁-C₄烷氧基，如甲氧基，特别是乙氧基。

当R₁₄和R₁₅和连接它们的氮原子一起形成5-、6-或7-元环时，该环优选为未取代的或被C₁-C₄烷基取代的吡咯烷，哌啶，哌嗪，吗啉，或azepane环，其中氨基可以任选被季化，优选不直接连接到3个吡啶环A、B或C之一上的氮原子被季化。哌嗪环可以被一个或两个未取代的C₁-C₄烷基和/或取代的C₁-C₄烷基取代，比如取代在不连接到苯基的氮原子上。另外，R₁₄、R₁₅和R₁₆优选是氢、未取代的或被羟基取代的C₁-C₁₂烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基。特别优选氢、未取代的或被羟基取代的C₁-C₄烷基或苯基，特别是氢或未取代的或被羟基取代的C₁-C₄烷基，优选氢。

优选其中R₆不是氢的式(2)配体。

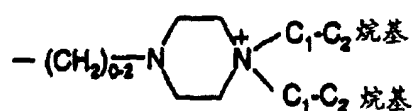
R₆优选为C₁-C₁₂烷基；未取代的或被C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二-C₁-C₄烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基；氰基；卤素；硝基；-COOR₁₂或-SO₃R₁₂，其中，R₁₂在每一种情况下均为氢、阳离子、C₁-C₁₂烷基或未取

代的或者如上所述被取代的苯基； $-\text{SR}_{13}$ ， $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ 或 $-\text{OR}_{13}$ ，其中， R_{13} 在每一种情况下均为氢， $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基； $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{亚烷基})-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ； $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ； $-\text{N}(\text{R}_{13})-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{亚烷基})-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ； $-\text{N}(\text{R}_{13})-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{亚烷基})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ； $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{N}-\text{R}_{14}\text{R}_{15}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ，其中 R_{13} 可以具有上述意义中的一种，且 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢，未取代或被羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷，哌啶，哌嗪，吗啉或azepane环，其未取代或被至少一个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代，其中氮原子可以被季化。

R_6 特别优选为未取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基；氰基；硝基； $-\text{COOR}_{12}$ 或 $-\text{SO}_2\text{R}_{12}$ ，其中， R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苯基； $-\text{SR}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ 或 $-\text{OR}_{13}$ ，其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或苯基； $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ；氨基；未取代的或在烷基部分被羟基取代的N-单-或N,N-二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氨基，其中氮原子，尤其是不连接到三个吡啶环A、B或C之一上的氮原子，可以被季化；未取代的或在烷基部分被羟基取代的N-单-或N,N-二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基- $\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ，其中 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、未取代或被羟基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或azepane环，其未取代或被至少一个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代，其中氮原子可以被季化；未取代的或在烷基部分被羟基取代的N-单-或N,N-二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基- $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ，其中 R_{14} 和 R_{15} 可以具有以上意义中的一种意义。

R_6 尤其优选为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基；羟基；未取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、苯基或羟基取代的苯基；胍；氨基；未取代的或在烷基部分被羟基取代的N-单-或N,N-二- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氨基，其中氮原子，尤其是不连接到三个吡啶环A、B或C之一上的氮原子，可以被季化；或者未取代的或被一个或两个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的吡咯烷、哌啶、吗啉或azepane环，其中氮原子可以被季化。

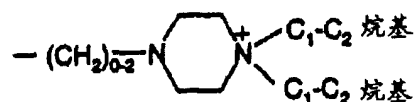
同样非常特别优选的基团 R_6 是：



其中, 所述环和两个烷基可以另外被取代。

作为基团 R_6 , 特别重要的是 C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 胍; 氨基; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N -单-或 N, N -二- C_1-C_4 烷氨基, 其中氮原子, 尤其是不连接到三个吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子, 可以被季化; 或者未取代的或被至少一个 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或 azepane 环, 其中氮原子可以被季化。

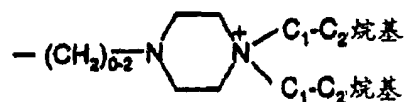
进一步特别重要的 R_6 的实例是以下基团:



其中, 所述环和两个烷基可以另外被取代。

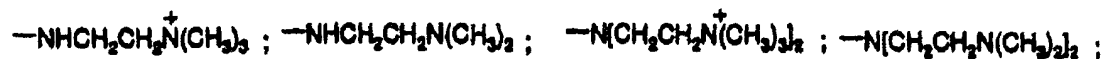
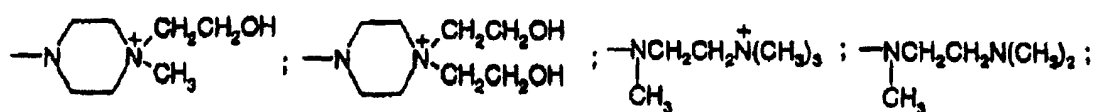
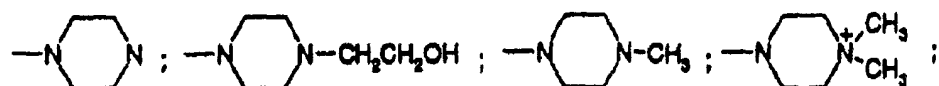
作为基团 R_6 , 尤其重要的是 C_1-C_4 烷氧基; 羟基; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N -单-或 N, N -二- C_1-C_4 烷氨基, 其中氮原子, 尤其是不连接到三个吡啶环 A、B 或 C 之一上的氮原子, 可以被季化; 或者未取代的或被至少一个 C_1-C_4 烷基取代的吡咯烷、哌啶、吗啉或 azepane 环, 其中氨基可以被季化。

进一步尤其重要的 R_6 的实例是以下基团:



其中, 所述环和两个烷基可以另外被取代。

作为基团 R_6 的实例, 特别可以提到以下基团:



在这里，羟基是特别令人感兴趣的。

以上对于 R_6 给出的优选含义也适用于 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} ，但是，这些基团可以另外是氢。

根据本发明的一个实施方案， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 是氢， R_6 是具有以上所示定义与优选含义的基团，除了氢以外。

根据本发明的另一个实施方案， R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 是氢， R_3 、 R_6 和 R_9 是具有以上对于 R_6 所示定义与优选含义的基团，除了氢以外。

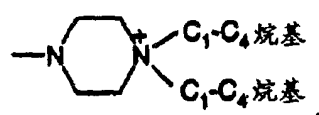
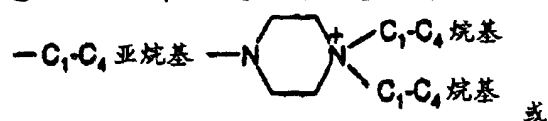
在同样优选的式 (1) 金属络合物化合物作为氧化催化剂的用途中，取代基 R_1 - R_{11} 中至少有一个（优选 R_3 、 R_6 和/或 R_9 ）是以下基团中的一个： $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ； $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 定义如上， R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 优选彼此独立地为氢或取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的取代或取代的 5-、6-或 7-元环，其可含有另外的杂原子；或 $-NR_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ ，其中 R_{13} 和 R_{16} 定义如上， R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环，其是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代，并且可包含另外的杂原子，其中，至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一的氮原子被季化。

在同样更优选的式 (1) 金属络合物化合物作为氧化催化剂的用途中，取代基 R_1 - R_{11} 中至少有一个（优选 R_3 、 R_6 和/或 R_9 ）是以下基团中的一个： $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ； $-N[(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ； $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ，其中 R_{13} 是氢、取代的或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基， R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或取代的或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基，或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环，环是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代，并且可以包含另外的杂原子；或 $-NR_{14}R_{15}$ ； $-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N(R_{13})-(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$ ； $-N[(C_1-C_4 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$ ； $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ ，其中 R_{13} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、取代或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基， R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的、未取代的或取代的 5-、6-或 7-元环，其中，至

少一个不连接到吡啶环A、B或C之一的氮原子被季化。

在同样特别优选的式(1)金属络合物化合物的用途中,取代基 R_1-R_{11} 中至少有一个(优选 R_3 、 R_6 和/或 R_9)是以下基团中的一个: $-(C_1-C_4$ 亚烷基) $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 亚烷基) $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6$ 亚烷基) $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 定义如上, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或取代的或未取代的 C_1-C_{12} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成5-、6-或7-元环, 环可以是未取代的或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 并且可以包含另外的杂原子; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6$ 亚烷基) $-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6$ 亚烷基) $-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6$ 亚烷基) $-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{13} 和 R_{16} 定义如上, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的、未取代的或取代的5-、6-或7-元环, 其中不连接到吡啶环A、B或C之一的氮原子被季化。

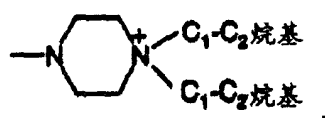
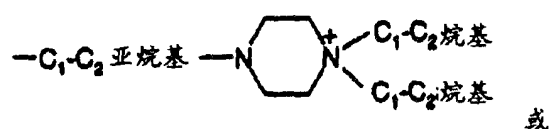
在同样重要的式(1)金属络合物化合物的用途中,取代基 R_1-R_{11} 中至少有一个(优选 R_3 、 R_6 和/或 R_9)是以下基团:



其中,未支化的或支化的亚烷基可以被取代,并且,其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代。

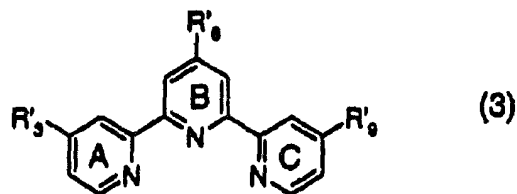
哌嗪环也可以被取代。

在同样尤其重要的式(1)金属络合物化合物的用途中,取代基 R_1-R_{11} 中至少有一个(优选 R_3 、 R_6 和/或 R_9)是以下基团:



其中, 未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 并且其中烷基可以彼此独立地被取代。哌嗪环也可以被取代。

优选的配体 L 是下式 (3) 的配体:



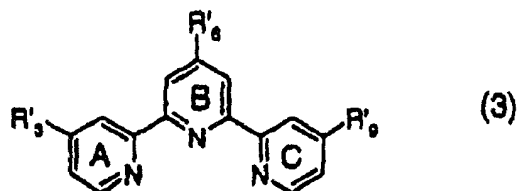
其中, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 具有以上对于 R_6 所表明的定义和优选含义, 其中 R'_3 和 R'_9 另外可以是氢, 同样, 前提是:

(i) 取代基 R'_3 、 R'_6 和/或 R'_9 中至少有一个含有季化氮原子, 该季氮原子不直接连接到 3 个吡啶环 A、B 或 C 之一, 和

(ii) 当 Me 是锰 (II), R'_3 和 R'_9 是氢, R'_6 是下式的基团时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- ,



更优选作为配体 L 的是下式 (3) 的那些:



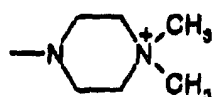
其中, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 具有以上对于 R_6 所表明的定义和优选含义, 其中 R'_3 和 R'_9 另外可以是氢, 前提是:

(i) 取代基 R'_3 、 R'_6 和/或 R'_9 中至少有一个是以下基团:

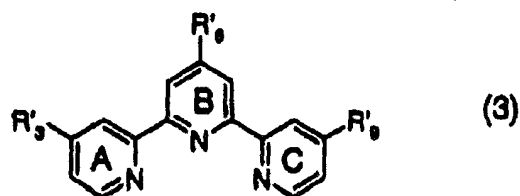
$-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 定义如上, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或取代的或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的、取代的或未取代的 5-、6-或 7-元环; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-$

$\text{NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, 其中 R_{13} 和 R_{16} 定义如上, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 其可以是未取代或被至少一个未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基和/或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代并且可以包含另外的杂原子, 其中至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一的氮原子被季化, 和

(ii) 当 Me 是锰(II), R'_3 和 R'_5 是氢, R'_6 是下式的基团时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- ,

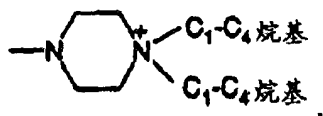
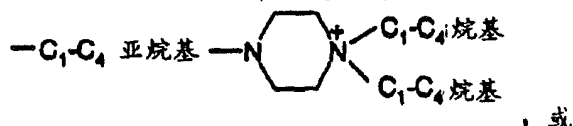


甚至更优选作为配体 L 的是下式 (3) 的那些:



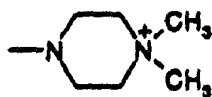
其中, R'_3 、 R'_6 和 R'_5 具有以上对于 R_6 所表明的定义和优选含义, 其中 R'_3 和 R'_5 另外可以是氢, 前提是:

(i) 取代基 R'_3 、 R'_6 和/或 R'_5 中至少有一个是以下基团之一:

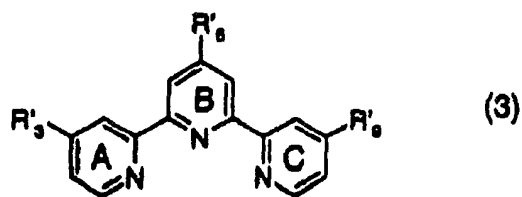


其中未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 并且其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代, 以及其中哌嗪环也可以被取代, 和

(ii) 当 Me 是锰(II), R'_3 和 R'_5 是氢, R'_6 是下式的基团时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- ,

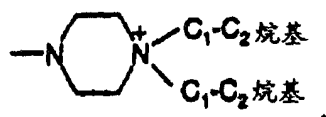
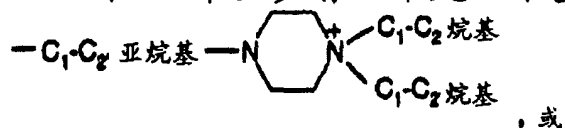


尤其优选作为配体 L 的是下式 (3) 的那些:



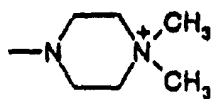
其中, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 具有以上对于 R_6 所表明的定义和优选含义, 其中 R'_3 和 R'_9 另外可以是氢, 前提是:

(i) 取代基 R'_3 、 R'_6 和 R'_9 中至少有一个是以下基团之一:



其中未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 并且其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代, 且其中哌嗪环也可以被取代, 和

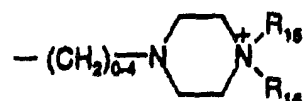
(ii) 当 Me 是锰 (II), R'_3 和 R'_9 是氢, R'_6 是下式的基团时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- ,



R'_3 、 R'_6 和 R'_9 优选彼此独立地为未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、卤素、苯基或羟基取代的苯基; 氰基; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_2R_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 C_1-C_4 烷基或苯基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1-C_4 烷基或苯基; $-N(CH_3)NH_2$ 或 $-NH-NH_2$; 氨基; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N-单-或 N, N-二- C_1-C_4 烷基, 其中氮原子, 尤其是不连接到三个吡啶环 A、B 或 C 之一的氮原子, 可以被季化; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的 N-单-或 N, N-二- C_1-C_4 烷基- $N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基或未取代的或如上所述被取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌

嗪, 吗啉或azepane环, 其是未取代或被至少一个 C_1-C_4 烷基或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 未取代的或在烷基部分被羟基取代的N-单-或N,N-二- C_1-C_4 烷基- $NR_{14}R_{15}$, 其中 R_{14} 和 R_{15} 可以具有以上所述的意义。

尤其是, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 可以各自为下式的基团:

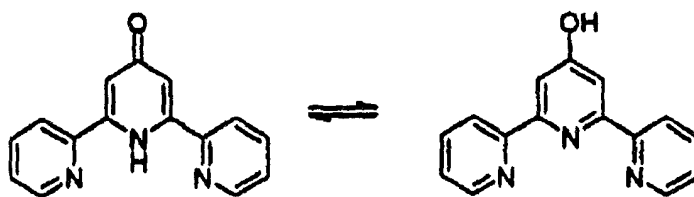


其中, R_{15} 和 R_{16} 定义如上, 且所述环可以被取代。 R'_3 和 R'_9 也可以是氢。

优选其中存在一个季化氮原子的化合物。还优选其中存在 2 或 3 个季化氮原子的化合物。特别优选其中所有的季化氮原子都不直接连接到吡啶环 A、B 或 C 之一的化合物。

式(1)的金属络合物化合物可以类似于已知的方法获得。它们可以按本身已知的方法制备, 通过使至少一种式(2)的配体以希望的摩尔比与金属化合物(尤其是金属盐, 如氯化物)反应形成相应的金属络合物。反应例如在溶剂(如水或低级醇, 如乙醇)中进行, 温度例如是 10-60℃, 尤其是室温。

被羟基取代的式(2)的配体也可以被描述成具有根据下图的吡啶酮结构的化合物:

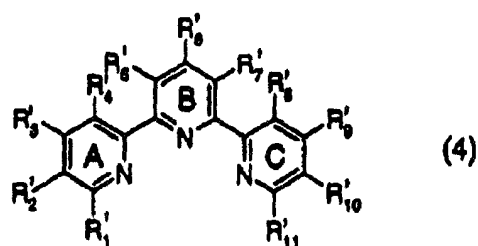


三联吡啶-4'-酮结构

三联吡啶-4'-醇结构

因此, 一般来说, 羟基取代的三联吡啶也可以被理解为包括具有相应吡啶酮结构的那些化合物。

式(2)的配体可按照本身已知的方法制备。为此, 例如, 可以使不含季氮原子的下式(4)的化合物:



其中, $R'_1-R'_{11}$ 具有以上对于取代基 R_1-R_{11} 所表明的定义和优选含义, 其中季氮原子除外, 并且前提是: 取代基 $R'_1-R'_{11}$ 中至少有一个含有卤素、 NO_2 或 OR_{12} , 其中 R_{12} 是 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 或甲苯磺酸根,

与相应化学计量的式 (5) 化合物反应:

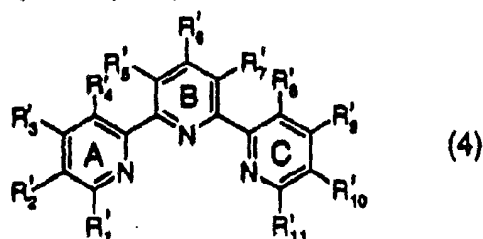


其中, R 具有 R_1-R_{11} 意义之一, 前提是它包含不直接连接到三个吡啶环 A、B 或 C 之一的可季化的氮原子。化合物 (5) 的化学计量取决于式 (4) 化合物中存在的卤素、 NO_2 或 OR_{12} (其中 R_{12} 定义如上) 的数目。优选式 (4) 的化合物含有 1、2 或 3 个这类基团。

下一步中, 利用已知的季化剂, 例如尤其是碘甲烷或硫酸二甲酯, 将化合物 (4) 和 (5) 的反应产物季化, 从而存在至少一个季氮原子。

现已发现, 在三联吡啶结构上, 为了加速胺对卤化物的取代, 也可以使用催化量的非过渡金属盐, 如锌 (II) 盐, 这将大大简化反应过程和后处理。

本发明还涉及式 (4) 的化合物:



其中,

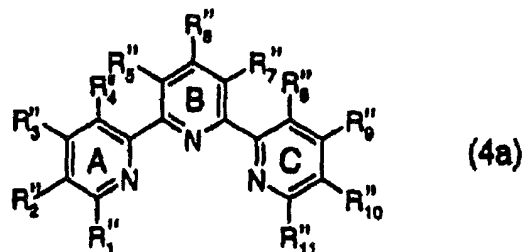
$R'_1-R'_{11}$ 可以具有对于取代基 R_1-R_{11} 所表明的定义和优选含义, 其中季氮原子除外, 并且前提是:

(i) 取代基 $R'_1-R'_{11}$ 中至少有一个是卤素、 NO_2 或 OR_{12} , 其中 R_{12} 是 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 或甲苯磺酸根, 和

(ii) 取代基 $R'_1-R'_{11}$ 既不是卤素、 NO_2 也不是 R_{12} , 其中 R_{12} 定义如

(i).

本发明也涉及式(4a)的化合物, 其为式(4)化合物与式(5)化合物的反应产物:



其中, $R''_1-R''_{11}$ 可以具有对于取代基 R_1-R_{11} 所表明的定义和优选含义, 其中季氮原子除外, 并且前提是: 取代基 $R''_1-R''_7$ 中至少有一个含不直接连接到两个吡啶环 A 和/或 B 之一的可季化的氮原子。

式(4)的化合物可以通过本身已知的方法制备。这些方法参见:

K. T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 56, 4815-4816,

E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405-1409,

E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855-867,

G. Lowe 等, J. Med. Chem., 1999, 42, 999-1006,

E. C. Constable, P. Harveson, D. R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615-3623,

R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117-122,

T. Sammakia, T. B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974-978, 和

J. Limburg 等, Science 1999, 283, 1524-1527.

本发明还涉及新的式(1a)金属络合物化合物:



其中 Me 是锰、钛、铁、钴、镍或铜,

X 是配位或桥接基团,

n 和 m 彼此独立地为 1-8 的整数,

p是0-32的整数,
z是金属络合物的电荷,
Y是反离子,
 $q=z/(Y\text{的电荷})$, 和
L是式(2a)的配体,



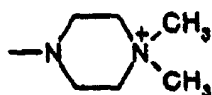
其中:

R_6 为取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中 R_{12} 在所有情况下都是氢、阳离子或取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在所有情况下都是氢或取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6\text{亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, $-N[(C_1-C_6\text{亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 定义如上, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或取代的或未取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成取代或未取代的可任选含有另外的杂原子的5-、6-或7-元环; 和 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地是如以上对于 R_6 的定义、或氢、或取代或未取代的芳基;

前提是,

(i) 取代基 R_1-R_{11} 中至少有一个含不直接连接到3个吡啶环A、B或C之一的季氮原子, 和

(ii) 当Me是锰, R_1-R_5 和 R_7-R_{11} 是氢, R_6 是下式的基团时, Y既不是 I^- 也不是 Cl^- ,



以上对于式(1)化合物给出的定义和优选含义也适用于式(1a)的

金属络合物化合物。

式(1a)的金属络合物化合物的配体 L 尤其是下式(3)的化合物:



其中:

R'_6 为 C_1 - C_{12} 烷基; 未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的 N-单或 N, N-二- C_1 - C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基、苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; 氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中, R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基; $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}]_2$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 可以具有上述意义中的一种, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、未取代或被羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或 azepane 环, 环是未取代或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化, 和

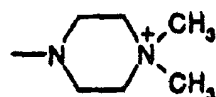
R'_3 和 R'_9 定义如上或者为氢, 前提是:

(i) R'_3 、 R'_6 和 R'_9 中至少有一个是以下基团:

$-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$; $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 定义如上, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢或取代的或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基或芳基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成可以包含另外的杂原子的、取代的或未取代的 5-、6-或 7-元环; 或 $-NR_{14}R_{15}$; $-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-NR_{14}R_{15}$; $-N[(C_1-C_6 \text{ 亚烷基})-$

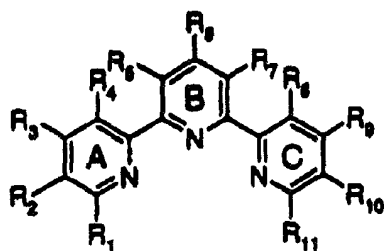
$\text{NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$; $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, 其中 R_{13} 和 R_{16} 定义如上, R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 环可以是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代并且可以包含另外的杂原子, 其中, 至少一个不连接到吡啶环 A、B 或 C 之一的氮原子被季化, 和

(ii) 当 Me 是锰(II), R'_3 和 R'_9 是氢, R'_6 是下式的基团时, Y 既不是 I^- 也不是 Cl^- ,



以上对于 R'_6 、 R'_3 和 R'_9 给出的定义和优选含义在这里也适用。

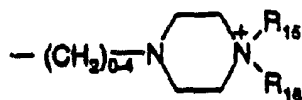
本发明也涉及式 (2b) 的新配体:



(2b)

其中:

R_6 是氰基; 卤素; 硝基; $-\text{COOR}_{12}$ 或 $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$, 其中 R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基; $-\text{SR}_{13}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ 或 $-\text{OR}_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢或未取代或取代的 C_1-C_{18} 烷基或芳基; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})-(\text{CH}_2)_{1-6}-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$; $-\text{N}(\text{R}_{13})-(\text{CH}_2)_{1-6}-\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{13})-\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, 其中 R_{13} 可以具有上述意义中的一种, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、未取代或被羟基取代的 C_1-C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或 azepane 环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1-C_4 烷基和/或取代的 C_1-C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 或以下基团:



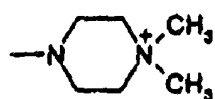
其中, R_{15} 和 R_{16} 具有上述意义, 且环可以被取代, 和

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地如以上对于 R_6 的定义、或为氢或取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或芳基;

前提是,

(i) 取代基 R_1 - R_{11} 中至少有一个含不直接连接到3个吡啶环A、B或C之一的季氮原子, 和

(ii) 当Me是锰, R_1 - R_5 和 R_7 - R_{11} 是氢, R_6 是下式的基团时, Y既不是 I^- 也不是 Cl^- ,



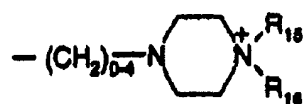
以上对于式(2)配体给出的定义和优选含义在这里也适用。

优选式(3)的配体:



其中:

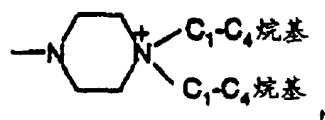
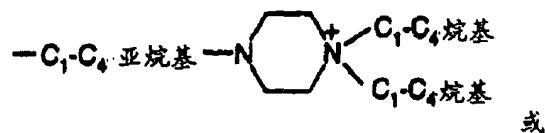
R'_6 是氰基; 卤素; 硝基; $-COOR_{12}$ 或 $-SO_3R_{12}$, 其中, R_{12} 在每一种情况下均为氢、阳离子、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、卤素、氰基、硝基、羧基、磺基、羟基、氨基、未取代或在烷基部分被羟基取代的N-单或N,N-二- C_1 - C_4 烷基氨基、N-苯基氨基、N-萘基氨基, 其中氨基可以被季化, 苯基、苯氧基或者萘氧基取代的苯基; $-SR_{13}$ 、 $-SO_2R_{13}$ 或 $-OR_{13}$, 其中 R_{13} 在每一种情况下均为氢、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基; $-NR_{14}R_{15}$; $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$; $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-NR_{14}R_{15}$; $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, $-N(R_{13})-NR_{14}R_{15}$ 或 $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, 其中 R_{13} 可以具有上述意义中的一种, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 彼此独立地为氢、未取代或被羟基取代的 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基, 或 R_{14} 和 R_{15} 与连接它们的氮原子一起形成吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉或azepane环, 其是未取代或被至少一个未取代的 C_1 - C_4 烷基和/或取代的 C_1 - C_4 烷基取代, 其中氮原子可以被季化; 或以下基团:



其中, R_{15} 和 R_{16} 具有上述意义, 优选 C_1 - C_4 烷基, 且所述环可以被取代, 和

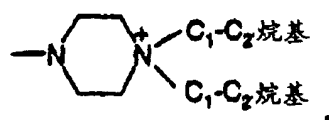
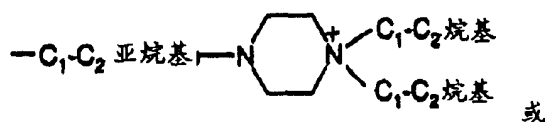
R'_3 和 R'_9 定义如上或是氢、 C_1 - C_{12} 烷基或未取代的或者如上所述被取代的苯基。以上对式(3)金属络合物的配体中 R'_6 、 R'_3 和 R'_9 给出的定义、前提条件和优选含义在这里也适用。

在特别优选的式(3)配体中, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 具有以上给出的含义, 且 R'_3 、 R'_6 和 R'_9 中至少有一个是如下基团:



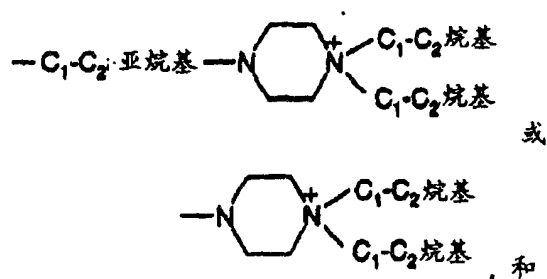
其中, 未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 且其中独立地未支化的或支化的烷基可以被取代, 或其中哌嗪环也可以被取代。

在非常特别优选的式(3)配体中, R'_3 、 R'_6 和 R'_9 具有以上给出的含义, 且 R'_3 、 R'_6 和 R'_9 中至少有一个是如下基团:



其中, 未支化的或支化的亚烷基可以被取代, 且其中未支化的烷基可以彼此独立地被取代, 以及其中哌嗪环也可以被取代。

在甚至更特别优选的式(3)配体中, R'_3 和/或 R'_9 均为如下基团:



R'是OH。

式(1)的金属络合物化合物优选和过氧化物一起使用。在这方面可以提到的实例包括以下用途：

- a) 在洗涤过程中漂白纺织材料上的色斑或污斑；
- b) 防止泳移性染料在纺织材料的洗涤过程中发生再沉淀；
- c) 清洗硬表面，特别是墙面砖或铺地砖；
- d) 在具有抗菌作用的洗涤和清洗液中使用；
- e) 作为漂白纺织品的预处理剂；
- f) 作为有机合成领域选择性氧化反应的催化剂；
- g) 作为废水处理的催化剂。

另外的用途涉及到式(1)的金属络合物化合物作为催化剂的用途，所述催化剂用于造纸领域漂白过程中与过氧化物的反应。这特别涉及到分别将纤维素去木质化以漂白纸浆，这可以根据惯常的方法进行。使人感兴趣的还有将式(1)的金属络合物化合物作为催化剂用于在废的染色纸的漂白过程中与过氧化物的反应。

优选漂白纺织材料上的色斑或污斑，防止洗涤过程中泳移性染料的再沉淀，或者清洁硬表面，尤其是壁砖或地砖。在这种情况下，优选的金属是锰和/或铁。

应该强调一下，所述金属络合物化合物不会对纤维和染色产生任何明显的损害，例如在纺织材料的漂白过程中。

用于阻止泳移性染料在洗液中进行再沉淀的方法通常是通过向含有含过氧化物的洗涤剂的洗液中，加入一种或多种式(1)的金属络合物化合物进行的，加入的量为每升洗液0.1 - 200毫克，优选1 - 75毫克，尤其是3 - 50毫克。

或者，可以加入已经包含有一种或两种金属络合物化合物的洗涤

剂。很清楚，在这种以及其他的应用中，式(1)的金属络合物化合物可以选择性地原位形成，金属盐(如锰(II)盐如氯化锰(II)，和/或铁(II)盐如氯化亚铁(II))与配体以希望的摩尔比加入。

本发明也涉及用于防止泳移性染料再沉淀、同时漂白纺织材料上的色斑或污斑的联合过程。为了达到上述目的，使用式(1)金属络合物的混合物，尤其是式(1)的锰络合物与式(1)的铁络合物的混合物。特别优选式(1)的锰络合物与式(1')的铁络合物的混合物，其中，式(1')相应于式(1)，但不含季化的氮原子。用于防止泳移性染料在洗液中进行再沉淀的方法通常通过向包含有含过氧化物的洗涤剂的洗液中加入式(1)的季化锰络合物与式(1')的非季化铁络合物的混合物进行，其中混合物的加入量为每升洗液0.1-200毫克，优选1-75毫克，尤其是3-50毫克。或者，也可以使用其中已经存在有适当的金属络合物混合物的试剂。很清楚，在这种以及其他的应用中，式(1)的金属络合物化合物可以选择性地原位形成，金属盐(如锰(II)盐，如氯化锰(II)；和/或铁(II)盐，如氯化亚铁(II))与配体以希望的摩尔比加入。

本发明涉及式(1)的锰络合物与式(1')的铁络合物的混合物。式(1')的化合物相应于式(1)的化合物，但不存在季化的氮原子。

本发明也涉及洗涤、清洗、杀菌或漂白剂，其包含：

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

II) 0-70%、优选0-50%的C)助洗剂物质，

III) 1-99%、优选1-50%的D)过氧化物或形成过氧化物的物质，和

IV) E)式(1)的金属络合物化合物，其在所述液体中的量使得当0.5-20克/升的所述洗涤、清洗、杀菌和漂白剂加入到液体中时，其浓度为0.5-50毫克/升液体，优选1-30毫克/升液体。

本发明也涉及洗涤、清洗、杀菌或漂白剂，其包含：

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

II) 0-70%、优选0-50%的C)助洗剂物质，

III) 0-10%、优选0-5%的膦酸盐或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐)，

IV) 1-99%，优选1-50%的D)过氧化物或形成过氧化物的物质，和

V) E) 式(1)的金属络合物化合物, 其在所述液体中的量使得当0.5 - 20克/升的所述洗涤、清洗、杀菌和漂白剂加入到液体中时, 其浓度为0.5-50毫克/升液体, 优选1-30毫克/升液体。

上述百分比在所有情况下都是基于试剂的总重量计的重量百分比。所述试剂优选包含0.005 - 2%的式(1)的金属络合物化合物, 尤其是0.01 - 1%, 优选0.05 - 1%。

当本发明的试剂包括组分A)和/或B)时, 其量优选为1-50%, 尤其是1-30%。

当本发明的试剂包括膦酸盐或氨基亚烷基-聚(亚烷基膦酸盐)时, 其量优选为1-3%, 尤其是0.1-3%。

当本发明的试剂包括组分C)时, 其量优选为1-70%, 尤其是1-50%。特别优选5 - 50%, 尤其是10 - 50%。

相应的洗涤、清洗、杀菌或漂白方法通常通过使用包含有过氧化物和每升液体0.1 - 200毫克的一种或多种式(1)化合物的水溶液进行。所述液体优选每升液体包含1 - 30毫克式(1)的化合物。

本发明的试剂可以是例如含过氧化物的完全洗涤剂或单独的漂白添加剂。漂白添加剂用于在用无漂白剂的洗涤剂洗涤衣物之前, 在单独的液体中除去纺织品上的有色污斑。漂白添加剂的使用形式也可以是和无漂白剂的洗涤剂在一起的液体。

颗粒的制备可以通过例如首先将含有除D)和E)以外的所有上列组分的水悬浮液喷雾干燥来制备原粉, 然后加入干燥的组分D)和E)并将所有的组分混合在一起。也可以将组分E)加入到包含组分A)、B)和C)的水悬浮液中, 然后进行喷雾干燥, 之后将组分D)与干燥物质混合在一起。

还可以从包含有组分A)和C), 但是不包含或者只包含少许组分B)的水悬浮液开始。在将悬浮液喷雾干燥后, 使组分E)与组分B)混合, 然后加入组分D)并将其在干燥状态下混合在一起。

此外还可以将所有的组分在干燥状态下混合在一起。

阴离子表面活性剂A)可以是例如硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活性剂或其混合物。优选的硫酸盐是在烷基中含有12 - 22个碳原子的那些, 其任选与其中烷基具有10 - 20个碳原子的烷基乙氧基硫酸盐联合使用。

优选的磺酸盐是例如在烷基中含有9-15个碳原子的烷基苯磺酸盐。在阴离子表面活性剂的情况下,阳离子优选为碱金属阳离子,尤其是钠。

阴离子表面活性剂组分可以是例如烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烯烴磺酸盐、烷烴磺酸盐、脂肪酸盐、烷基或烯基醚羧酸盐或 α -磺基脂肪酸盐或其酯。优选的是在烷基中含有10-20个碳原子的烷基苯磺酸盐、含有8-18个碳原子的烷基硫酸盐、含有8-18个碳原子的烷基醚硫酸盐和衍生自棕榈油或牛脂并含有8-18个碳原子的脂肪酸盐。加入到烷基醚硫酸盐中的环氧乙烷的平均摩尔数优选为1-20、优选1-10。所述盐优选衍生自碱金属如钠和钾,尤其是钠。特别优选的羧酸盐是式 $R-CO(R_1)CH_2COOM_1$ 的碱金属肌氨酸盐,其中R是在烷基或烯基中含有9-17个碳原子的烷基或烯基, R_1 是 C_1-C_4 烷基, M_1 是碱金属,尤其是钠。

非离子表面活性剂组分可以是例如伯和仲醇乙氧基化物,尤其是每摩尔醇用平均1-20摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 C_8-C_{20} 脂族醇,更特别是每摩尔醇用平均1-10摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 $C_{10}-C_{15}$ 伯和仲脂族醇。非乙氧基化的非离子型表面活性剂包括烷基多糖苷、甘油单醚和聚羟基酰胺(葡糖酰胺)。

阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的总量优选为5-50重量%,优选5-40重量%,更优选5-30重量%。关于这些表面活性剂,优选其下限为10重量%。

优选的羧酸盐是式 $R_{19}-CO-N(R_{20})-CH_2COOM'^1$ 的碱金属肌氨酸盐,其中 R_{19} 是在烷基或烯基中含有8-18个碳原子的烷基或烯基, R_{20} 是 C_1-C_4 烷基, M'^1 是碱金属。

非离子型表面活性剂B)可以是,例如3-8摩尔的环氧乙烷与1摩尔含有9-15个碳原子的伯醇的缩合产物。

作为助洗剂物质C),可以考虑例如碱金属磷酸盐,尤其是三聚磷酸盐;碳酸盐或碳酸氢盐,尤其是它们的钠盐;硅酸盐;硅铝酸盐;多羧酸盐;多羧酸;有机膦酸盐;氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)或那些化合物的混合物。

特别适当的硅酸盐是式 $NaHSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 的晶体层状硅酸钠盐,其中t是1.9-4的数,p是0-20的数。

在硅铝酸盐中，优选以名称Zeolithe A、B、X和HS市售的那些，以及含有两种或多种那些组分的混合物。优选Zeolithe A。

在多羧酸盐中，优选多羟基羧酸盐，特别是柠檬酸盐和丙烯酸盐以及其与马来酸酐的共聚物。优选的多羧酸是氮川三乙酸、乙二胺四乙酸和亚乙基-二胺丁二酸二盐，其呈消旋形式或对映体纯(S,S)形式。

特别适当的的膦酸盐或氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)是1-羟乙烷-1,1-二磷酸的碱金属盐、氮川三(亚甲基膦酸)、乙二胺四亚甲基膦酸、六亚甲基二胺-N,N,N',N'-四甲烷膦酸和二乙三胺五亚甲基膦酸，及其盐。

适当的过氧化物组分包括例如在文献中已知的和可商购的、在通用的洗涤温度例如5-95℃下可漂白纺织品的有机和无机过氧化物(如过氧化钠)。

特别地，有机过氧化物是例如具有含至少3个、优选6-20个碳原子的烷基链的单过氧化物或多过氧化物；特别令人感兴趣的是具有6-12个碳原子的二过氧二羧酸盐，如二过氧过乙酸盐、二过氧过癸二酸盐、二过氧邻苯二甲酸盐和/或二过氧十二烷基二酸盐，特别是它们相应的游离酸。

特别优选的是单或者多过氧化物，尤其是有机过酸或它们的盐，如苯二甲酰基亚氨基过氧己酸、过氧苯甲酸、二过氧十二烷二酸、二过氧壬烷二酸、二过氧癸二酸、二过氧邻苯二甲酸或它们的盐。

过氧化物的量优选为0.5-30重量%，优选1-20重量%，更优选1-15重量%。在使用过氧化物的情况下，下限优选为2重量%，尤其是5重量%。

但是，优选使用无机过氧化物，例如过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐和/或过硅酸盐。很清楚，也可以使用无机和/或有机过氧化物的混合物。过氧化物可以呈多种结晶形态并具有不同的水含量，为了改善它们的储存稳定性，它们也可以与其他的无机或有机化合物一起使用。

过氧化物加入到所述试剂中时，优选通过例如，使用螺杆计量装置和/或流化床混合器将各组分混合。

除了本发明的组合之外，所述试剂可以包括一种或多种光学增亮剂，例如以下类型：二(三嗪基氨基芪二磺酸)，二(三唑基芪二磺酸)，

二苯乙烯基-联苯或二苯并呋喃基联苯，二苯并恶唑基衍生物，二苯并咪唑基衍生物或香豆素衍生物或吡唑啉衍生物。

使用的洗涤剂通常将包含一种或多种助剂如污垢悬浮剂，例如羧甲基纤维素钠；用于调节pH值的盐，例如碱或碱土金属硅酸盐；泡沫调节剂，例如皂；用于调节喷雾干燥和粒化性能的盐，例如硫酸钠；香料；以及，如果适当的话，还有抗静电剂和柔软剂；如蒙脱石粘土；光漂白剂；颜料；和/或遮蔽剂。当然，这些组分应该对于使用的任何漂白体系稳定。这种助剂的存在量可以是，例如，以洗涤剂的总重量计0.1-20重量%，优选0.5-10重量%，尤其是0.5-5重量%。

此外，洗涤剂可以任选包含酶。酶可以加入到洗涤剂中用于去污。酶通常改善蛋白质基或淀粉基污斑的性能，如由血液、奶、草或果汁形成的污斑。优选的酶是纤维素酶、蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶。优选的酶是纤维素酶和蛋白酶，尤其是蛋白酶。纤维素酶是作用于纤维素及其衍生物上并将其水解为葡萄糖、纤维二糖、纤维低聚糖的酶。纤维素酶除去污垢并具有缓和触摸时粗糙感的作用。将可使用的酶的实例包括但是不限于以下所述：

在US-B-6,242,405第14栏，21-32行中所给的蛋白酶；

在US-B-6,242,405第14栏，33-46行中所给的脂肪酶；

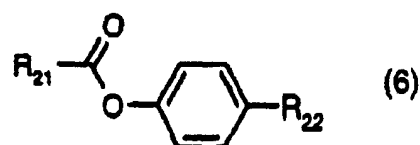
在US-B-6,242,405第14栏，47-56行中所给的淀粉酶；和

在US-B-6,242,405，第14栏，57-64行中所给的纤维素酶。

酶可以任选存在于洗涤剂中。当使用时，酶的存在量通常是以洗涤剂的总重量计，0.01-5重量%，优选0.05-5重量%，更优选0.1-4重量%。

除了式(1)的漂白催化剂之外，也可以使用另外的通称为漂白活化活性成分的过渡金属盐或络合物和/或通用的漂白活化剂，即在过水解条件下产生未取代或取代的具有1-10个碳原子、尤其是2-4个碳原子的过苯羧酸和/或过氧羧酸。适当的漂白活化剂包括在开始时提到的惯常的漂白活化剂，即，带有具有所示碳原子数的O-和/或N-酰基基团、和/或未取代或取代的苯甲酰基的化合物。优选多酰化的亚烷基二胺，尤其是四乙酰基乙二胺(TAED)，酰化甘脲，尤其是四乙酰基甘脲(TAGU)，N,N-二乙酰基-N,N-二甲基脲(DDU)，酰化三嗪衍生物，尤其是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT)，下式(6)的化

合物:



其中R₂₁是磺酸盐基团、羧基或羧酸盐基团；R₂₂是直链或支链(C₇-C₁₅)烷基，尤其是称为SNOBS、SLOBS和DOBA的活化剂；酰化多元醇，尤其是甘油三乙酸酯、乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰基-2,5-二氢呋喃，以及乙酰化的山梨糖醇和甘露糖醇和酰化的糖衍生物，尤其是五乙酰基葡萄糖(PAG)、蔗糖多乙酸酯(SUPA)、五乙酰基果糖、四乙酰基木糖和八乙酰基乳糖以及乙酰化的、任选N-烷基化的葡糖胺和葡糖酸内酯。也可以使用由德国专利申请DE-A-4443177公知的通用的漂白活化剂的组合。也可以考虑把与过氧化物形成过亚胺酸的腈化合物作为漂白活化剂。

本发明试剂的另外优选的添加剂是染料固定剂和/或在织物的洗涤过程中防止由洗涤液中已经在洗涤条件下从织物上释放出来的染料引起的粘污的聚合物。这种聚合物优选聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑或聚乙烯基吡啶-N-氧化物，它们可能已经通过引入阴离子或阳离子取代基进行了改性，特别是那些分子量为5000-60000，更特别是10000-50000的聚合物。以洗涤剂的总重量计，这种聚合物通常的用量是0.01-5重量%，优选0.05-5重量%，特别是0.1-2重量%。优选的聚合物是在WO-A-02/02865中给出的那些(尤其参见第1页最后1段和第2页第1段)。

洗涤剂组合物可以呈各种各样的物理形态，包括粉末、颗粒、片剂和液态。其实例是通用的粉末重荷洗涤剂，紧密型和超紧密型重荷洗涤剂和片剂如重荷洗涤片剂。一种重要的物理形态是所谓的适合于加到洗衣机中的浓缩颗粒形式。

重要的还有所谓的紧密型(或超紧密型)洗涤剂。在洗涤剂制造领域中，近来有朝着向生产含有增加量活性物质的紧密型洗涤剂的方向发展的趋势。为了使洗涤过程中的能量消耗最小化，紧密型洗涤剂需要在低至40℃的温度或甚至在室温，如25℃下有效操作。这种洗涤剂通常只包含少量的填充剂或加工助剂如硫酸钠或氯化钠。这种填充剂

的量,以洗涤剂的总重量计通常是0-10重量%,优选0-5重量%,尤其是0-1重量%。这种洗涤剂,其体积密度通常是650-1000克/升,优选700-1000克/升,尤其是750-1000克/升。

洗涤剂也可以以片剂的形式存在。与片剂相关的特性是容易分配、操作方便。片剂是最紧密递送的固体洗涤剂,其体积密度为例如,0.9-1.3千克/升。为了能够快速崩解,洗衣用的洗涤片剂通常包含特殊的崩解剂:

- 泡腾剂,如碳酸盐/碳酸氢盐/柠檬酸;
- 膨润剂,如纤维素、羧甲基纤维素、交联的聚(N-乙烯基吡咯烷酮);
- 快速溶解物质,如乙酸钠(钾)或柠檬酸钠(钾);
- 快速溶解的水溶性刚性涂层,如二羧酸。

片剂也可以包含任何上述崩解剂的组合。

洗涤剂也可以配制成包括5-50%,优选10-35%水的水成液形式,或者包含不超过5%、优选0-1重量%水的非水成液洗涤剂。非水成液洗涤剂组合物可以包含其他的溶剂作为载体。适当的是低分子量的伯或仲醇,如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。一元醇优选用于溶解表面活性剂,但是也可以使用多元醇,如包含2-约6个碳原子及2-约6个羟基的多元醇(如,1,3-丙二醇、乙二醇、甘油和1,2-丙二醇)。组合物可以包含5%-90%,通常为10%-50%的这种载体。洗涤剂也可以以所谓的"单元液体剂量"形式存在。

本发明还涉及颗粒,其含有本发明的催化剂,并适合于引入到粉末或颗粒状洗涤、清洗或漂白剂中。这种颗粒优选包括:

- a) 1-99重量%,优选1-40重量%,尤其是1-30重量%的式(1)的金属络合物,尤其是式(1a)的金属络合物,
- b) 1-99重量%,优选10-99重量%,尤其是20-80重量%的粘合剂,
- c) 0-20重量%,尤其是1-20重量%的密封物质,
- d) 0-20重量%的另外的添加剂,和
- e) 0-20重量%的水。

作为粘合剂(b),可以考虑阴离子分散剂、非离子分散剂、水溶性的、可分散在水中或可在水中乳化的聚合物和蜡。

使用的阴离子分散剂是,例如,市售的用于染料、颜料等的水溶

性阴离子分散剂。尤其是可以考虑以下产物：芳族磺酸与甲醛的缩合产物，芳族磺酸与未取代的或氯化的二苯撑或二苯醚和任选的甲醛的缩合产物，(单/二)烷基萘磺酸盐，聚合的有机磺酸的钠盐，聚合的烷基萘磺酸的钠盐，聚合的烷基苯磺酸的钠盐，烷基聚乙二醇醚硫酸钠，多烷基化的多核芳基磺酸盐，芳基磺酸和羟芳基磺酸的亚甲基连接的缩合产物，二烷基磺基丁二酸的钠盐，烷基二甘醇醚硫酸钠，聚萘甲烷磺酸钠，木素磺酸盐或氧代木质磺酸盐或杂环多磺酸。

特别适当的阴离子分散剂是萘磺酸与甲醛的缩合产物，聚合的有机磺酸的钠盐，(单/二)-烷基萘磺酸盐，多烷基化的多核芳基磺酸盐，聚烷基苯磺酸的钠盐，木素磺酸盐，氧代木质磺酸盐和萘磺酸与多氯甲基联苯的缩合产物。

适当的非离子分散剂尤其是熔点优选为至少35℃的可乳化的、可分散的或可溶的化合物，例如以下化合物：

1. 具有8-22个碳原子的脂肪醇，尤其是鲸蜡醇；
2. 优选，2-80摩尔的环氧烷烃（尤其是环氧乙烷）与具有8-22个碳原子的高级不饱和或饱和一元醇、脂肪酸、脂肪胺或脂肪酰胺或者与苯甲醇、苯酚、苄基酚或烷基酚（其中烷基具有至少4个碳原子）的加成产物，其中一些环氧乙烷单元可以已经被取代的环氧化物（如氧化苯乙烯和/或环氧丙烷）替代；
3. 环氧烷烃，尤其是环氧丙烷的缩合产物（嵌段聚合物）；
4. 环氧乙烷/环氧丙烷与二胺，尤其是乙二胺的加成物；
5. 具有8-22个碳原子的脂肪酸和具有至少一个羟基-低级烷基或低级烷氧基-低级烷基的伯或仲胺的反应产物，或这种含羟烷基-基团的反应产物的环氧烷烃加成产物；
6. 优选具有长链酯基的脱水山梨糖醇酯，或乙氧基化山梨糖醇酯，如具有4-10个环氧乙烷单元的聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯，或具有4-20个环氧乙烷单元的脱水山梨糖醇三油酸酯；
7. 环氧丙烷与具有3-6个碳原子的三-到六-氢脂族醇，如甘油或季戊四醇的加成产物；和
8. 脂肪醇聚二醇混合醚，尤其是3-30摩尔的环氧乙烷和3-30摩尔的环氧丙烷与具有8-22个碳原子的脂肪单醇的加成产物。

特别适合的非离子分散剂是式(7)的表面活性剂:



其中:

R_{23} 是 C_8-C_{22} 烷基或 C_8-C_{18} 烯基;

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

"亚烷基"是具有2-4个碳原子的亚烷基;

n 是1-60的数。

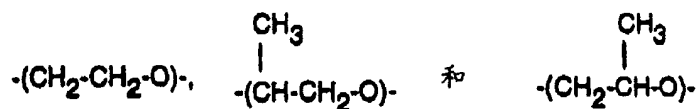
式(7)中的取代基 R_{23} 和 R_{24} , 有利地均为具有8-22个碳原子的不饱和或优选饱和脂肪一元醇的烃基。该烃基可以是直链或支链的。 R_{23} 和 R_{24} 优选彼此独立地为具有9-14个碳原子的烷基。

可以考虑的脂肪族饱和一元醇包括天然醇, 如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬脂醇; 以及合成醇, 如2-乙基己醇、1, 1, 3, 3-四甲基丁醇、辛-2-醇、异壬醇、三甲基己醇、三甲基壬醇、癸醇、 C_9-C_{11} 氧代醇、十三醇、异十三烷基醇和具有8-22个碳原子的直链伯醇(Alfol)。这种Alfol的实例是Alfol(8-10)、Alfol(9-11)、Alfol(10-14)、Alfol(12-13)和Alfol(16-18)。(“Alfol”是注册商标)。

不饱和脂肪族一元醇是例如十二烯基醇、十六烯基醇和油醇。

醇基可以单独存在或以两种或多种组分的混合物形式存在, 如源自于大豆脂肪酸、棕榈仁脂肪酸或牛脂油的烷基和/或烯基的混合物形式。

(亚烷基-O)链优选为下式的二价基团:



环脂族基团的实例是环庚基、环辛基, 并优选环己基。

作为可以考虑的非离子分散剂, 优选下式的表面活性剂:



其中:

R_{25} 是 C_8-C_{22} 烷基;

R_{26} 是氢或 C_1-C_4 烷基;

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 和 Y_4 彼此独立地为氢、甲基或乙基;

n_2 是0-8的数;

n_3 是2-40的数。

另外重要的是相当于下式的非离子分散剂:



其中:

R_{27} 是 C_9-C_{14} 烷基;

R_{28} 是 C_1-C_4 烷基;

Y_5 、 Y_6 、 Y_7 和 Y_8 彼此独立地为氢、甲基或乙基,基团 Y_5 、 Y_6 中的一个和基团 Y_7 、 Y_8 中的一个总是氢;

n_4 和 n_5 彼此独立地为4-8的整数。

式(7)-(9)的非离子分散剂可以混合物的形式使用。例如,作为表面活性剂混合物,可以考虑式(7)的非端基封端的脂肪醇乙氧基化物,如其中 R_{23} 是 C_8-C_{22} 烷基, R_{24} 为氢,亚烷基-O链为基团 $-(CH_2-CH_2-O)-$ 的式(7)的化合物,和式(9)的端基封端的脂肪醇乙氧基化物。

式(7)、(8)和(9)的非离子分散剂的实例包括 $C_{10}-C_{13}$ 脂肪醇,如 C_{11} -氧醇,与3-10摩尔环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的反应产物,或1摩尔 C_{13} 脂肪醇与6摩尔环氧乙烷及1摩尔环氧丁烷的反应产物,对于加成产物来说,可以各自用 C_1-C_4 烷基,优选甲基或丁基封端。

这种分散剂可以单独使用或以两种或多种分散剂的混合物形式使用。

本发明的颗粒除了阴离子或非离子分散剂之外,可以包括作为粘合剂的水溶性有机聚合物或者用该聚合物来代替所述阴离子或非离子分散剂。这种聚合物可以单独使用或以两种或多种聚合物的混合物形式使用。

可以考虑的水溶性聚合物是例如聚乙二醇,环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物,明胶,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚乙烯吡咯烷酮,乙烯基吡咯烷酮,醋酸乙烯酯,聚乙烯基咪唑,聚乙烯吡啶-N-氧化物,

乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物，乙烯基吡咯烷酮与乙烯基咪唑的共聚物，聚(乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)，乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺的共聚物，乙烯基吡咯烷酮/二甲基氨基丙基丙烯酰胺的共聚物，乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的季化共聚物，乙烯基己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的三元共聚物，乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酰胺丙基-三甲基氯化铵的共聚物，己内酰胺/乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的三元共聚物，苯乙烯和丙烯酸的共聚物，聚羧酸，聚丙烯酰胺，羧甲基纤维素，羟甲基纤维素，聚乙烯醇，聚醋酸乙烯酯，水解聚醋酸乙烯酯，丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸的共聚物，马来酸与不饱和烃的共聚物，以及所述聚合物的混合聚合产物。

在那些有机聚合物当中，特别优选聚乙二醇，羧甲基纤维素，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，明胶，水解聚醋酸乙烯酯，乙烯基吡咯烷酮和醋酸乙烯酯的共聚物，以及聚丙烯酸酯，丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸的共聚物，和聚甲基丙烯酸酯。

适当的可在水是中乳化或可分散在水中的粘合剂也包括石蜡。

包封封物质(c)主要包括水溶性的和可分散在水中的聚合物和蜡。在那些物质当中，特别优选聚乙二醇，聚酰胺，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，明胶，水解聚醋酸乙烯酯，乙烯基吡咯烷酮和醋酸乙烯酯的共聚物，以及聚丙烯酸酯，石蜡烃，脂肪酸，丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸的共聚物，和聚甲基丙烯酸酯。

可以考虑的另外的添加剂(d)是例如润湿剂、除尘剂、不溶于水或可溶于水的染料或颜料，以及溶解加速剂、光学增亮剂和多价螯合剂。

本发明颗粒的制备从例如，以下所述开始进行：

a) 溶液或悬浮液的连续干燥/成型步骤，或

b) 熔融态的活性成分悬浮液的连续成型和固化。

a) 首先，将阴离子或非离子分散剂和/或聚合物以及，如果适当的话，另外的添加剂溶于水中并搅拌，如果希望的话，还使用加热，直到得到均匀溶液。然后，将本发明的催化剂溶解或悬浮在所得水溶液中。以溶液的总重量计，溶液的固体含量应该优选为至少30重量%，尤其是40-50重量%。溶液的粘度优选低于200mPas。

然后，把这样制备的包括本发明催化剂的水溶液进行干燥步骤，

其中，除去除剩余量之外所有的水，与此同时形成固体颗粒(颗粒)。已知的方法适合于由水溶液制备颗粒。原则上，连续法和间歇法都是适合的。优选连续法，特别是喷雾干燥和流化床机械粉碎法。

特别适合的是喷雾干燥法，其中活性成分溶液被喷雾到具有循环热空气的舱室中。例如使用一元或二元喷嘴进行溶液的雾化或者通过快速转动盘的旋转作用引起溶液雾化。为了提高粒径，可以将喷雾干燥法与具有固体核的液体颗粒的进一步聚结组合起来，它们在形成舱室不可分割的一部分的流化床中组合(所谓的流体喷雾)。必要时，通过通用的喷雾干燥法得到的微粒(<100微米)可以在从废气流中分离出来之后，不经另外的处理，作为核直接送到喷雾干燥机的喷雾器雾化锥中，以便于活性成分的液滴聚结。

在粒化步骤过程中，水可以从包括本发明的催化剂、粘合剂和另外的添加剂的溶液中快速脱除。很明显，在雾化锥中形成的液滴将进行聚结，或者具有固体颗粒的液滴将发生聚结。

必要时，在喷雾干燥机中形成的颗粒通过连续法，例如通过筛分操作而除去。粉末和过粗颗粒或者直接循环到所述方法(没有再溶解)中或者溶于液体活性成分制剂中并随后再一次被粒化。

根据a)的另一种制备方法是，其中，将聚合物与水混合，然后将催化剂溶解/悬浮在聚合物溶液中，从而形成水相，本发明的催化剂均匀分布在该相中。同时或随后，为了形成稳定的分散液，在分散液稳定剂的存在下，将水相分散在与水不溶混的液体中。之后，通过蒸馏从分散液中除去水，形成基本上干燥的颗粒。在那些颗粒中，催化剂均匀分布在聚合母体中。

本发明的颗粒耐磨，粉尘低，可倾注并且容易计量。它们可以以希望的本发明催化剂的浓度，直接加入到制剂如洗涤剂制剂中。

当要对洗涤剂中颗粒的有色外观进行抑制时，可以，例如将颗粒嵌入发白的可熔物质液滴("水溶性蜡")中，或者将白色颜料(如 TiO_2)加入到颗粒制剂中，或者优选将颗粒包封封在由例如EP-A-0323407所述的水溶性蜡组成的熔融物中，将白色固体加入到熔融物中以加强包膜的掩蔽效应。

b)在熔融-颗粒化之前，用单独的步骤将本发明的催化剂干燥，并且，必要时，在研磨中干磨，以使所有的固体颗粒大小均<50微米。干

燥在惯常用于此目的的设备中进行，例如在桨式干燥机、真空室或冷冻干燥器中进行。

将细颗粒催化剂悬浮在熔融的载体中并均质化。在成型步骤中由悬浮液产生希望的颗粒并同时进行熔融物的固化。根据希望的颗粒尺寸，选择适当的熔融-粒化方法。原则上，可用于制造粒径为0.1-4毫米颗粒的任何方法均是适合的。这样的方法有液滴法（在冷却带上固化或者在自由下落的过程中在冷空气中固化），熔融造粒法（冷却介质气体/液体），和用连续粉碎步骤形成碎片的方法，对粒化设备进行连续或间断操作。

当在洗涤剂中要对从熔融物制备的颗粒的有色外观进行抑制时，除了催化剂之外，还可以将白色或有色颜料悬浮在熔融物中，其在固化后，赋予颗粒希望色彩的外观（如二氧化钛）。

如果希望的话，可以将颗粒覆盖或者包封在包封物质中。适合于这种包封的方法包括惯用方法以及，用由如EP-A-0323407中所述的水溶性蜡组成的熔融物将颗粒包封，凝聚，复合凝聚并进行表面聚合。

包封物质(c)包括如水溶性的、可分散在水中的或者可在水中乳化的聚合物和蜡。

另外的添加剂(d)包括例如润湿剂、除尘剂、不溶于水或可溶于水的染料或颜料，以及溶解促进剂、光学增亮剂和多价螯合剂。

令人惊奇的是，式(1)的金属络合物化合物还对墙壁或者铺地砖上存在的有色污斑显示出明显改善的漂白催化作用。

因此，式(1)的金属络合物化合物作为催化剂用于与硬表面，特别是墙壁砖或者铺地砖清洗液中过氧化化合物的反应，这种用途是特别令人感兴趣的。

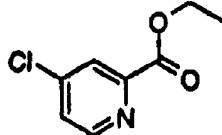
式(1)的金属络合物化合物和过氧化化合物一起，还具有优良的抗菌作用。因此，式(1)的金属络合物化合物用于消灭细菌或者用于防止细菌侵袭的用途也是使人感兴趣的。

式(1)的金属络合物化合物还显著适合于有机合成领域的选择性氧化，特别是有机分子（如烯烃）氧化形成环氧化物。这种选择性转化反应在工艺化学中是特别需要的。因此，本发明还涉及式(1)的金属络合物化合物在有机合成领域的选择性氧化中的用途。

以下实施例用来举例说明本发明，而不是将本发明局限于此。

除非另有陈述，份数和百分比均以重量计。除非另有陈述，温度均为摄氏温度。

实施例1: 4-氯吡啶-2-羧酸乙酯

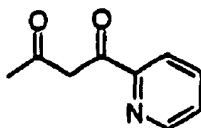


a) 步骤1: 在搅拌下, 将10.0毫升(0.130摩尔)N,N-二甲基甲酰胺在40℃下滴加到295毫升(4.06摩尔)亚硫酸氯中。随后在半小时内加入100克(0.812摩尔)吡啶甲酸。将混合物小心地升温到70℃, 并在此温度下搅拌24小时, 形成的气体通过装入氢氧化钠溶液的洗瓶排放。将混合物蒸发, 并再用甲苯共蒸发3次, 每次用100毫升甲苯, 用溶剂稀释到440毫升, 并将溶液导入120毫升绝对乙醇和120毫升甲苯的混合物中。将混合物浓缩到约一半体积, 冷却到4℃, 吸滤, 并用甲苯洗涤固体。得到4-氯吡啶-2-羧酸乙酯盐酸盐, 淡棕色吸湿性粉末。

b) 步骤2: 把在步骤1中得到的盐酸盐置于300毫升乙酸乙酯和200毫升去离子水中, 并用4N氢氧化钠溶液使其变为中性。相分离之后, 用乙酸乙酯对水相萃取两次以上, 每次用200毫升乙酸乙酯。将有机相合并, 经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩。得到4-氯吡啶-2-羧酸乙酯, 棕色油状物, 如果需要的话可以通过蒸馏纯化。

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

实施例2: 1-吡啶-2-基丁烷-1, 3-二酮



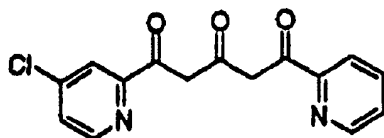
将8.71克(150毫摩尔)干燥丙酮和100毫升无水四氢呋喃的溶液在氩气下加入到20.42克(300毫摩尔)处于300毫升无水四氢呋喃中的乙醇钠溶液中。随后在20分钟内滴加22.68克(150毫摩尔)吡啶-2-羧酸乙酯的100毫升无水四氢呋喃溶液。混合物在室温下搅拌15小时, 在沸点下搅拌4小时。混合物在旋转蒸发器上蒸发, 与150毫升水混合, 并用冰醋酸使其变为中性。用乙醚将其萃取两次, 合并有机萃取液, 并干

燥(硫酸钠),在旋转蒸发器上蒸发,得到1-吡啶-2-基丁烷-1,3-二酮,橙色油。

¹H-NMR

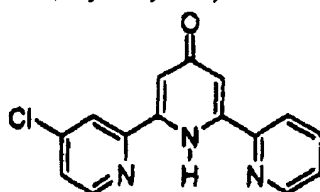
(360 MHz, CDCl₃) for 烯醇互变异构体: 15.8-15.5 (br s, OH); 8.60-8.55 (dm, 1H); 8.20-7.95 (dm, 1H); 7.79-7.71 (tm, 1H); 7.35-7.29 (m, 1H); 6.74 (s, 1H); 2.15 (s, 3H). 酮互变异构体: CH₂ group at 4.20 ppm (烯醇型/酮型的比例 = 87:13).

实施例3: 1-(4-氯吡啶-2-基)-5-吡啶-2-基戊烷-1,3,5-三酮



在沸点下,在两个小时内,将21.3克(131毫摩尔)1-吡啶-2-基丁烷-1,3-二酮和36.3克(196毫摩尔)4-氯吡啶-2-羧酸乙酯在100毫升无水四氢呋喃中的混合物滴加到10.43克氯化钠(261毫摩尔,约60%的分散液)处于200毫升无水四氢呋喃中的溶液中。将混合物在70℃下再搅拌2小时,在旋转蒸发器上蒸发,随后在4℃下小心地加入200毫升水。用5N盐酸将混合物变为中性,滤出1-(4-氯吡啶-2-基)-5-吡啶-2-基戊烷-1,3,5-三酮,微黄的绿色固体。将干燥的、微溶产物在不进行任何特殊纯化步骤的情况下用于进一步的过程。

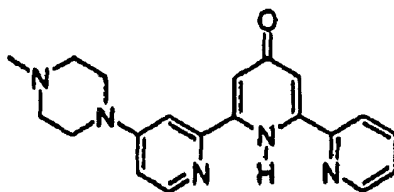
实施例4: 4-氯-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮



将110毫升浓度为25%的氢氧化铵溶液加入到处于100毫升异丙醇中的如上所述得到的1-(4-氯吡啶-2-基)-5-吡啶-2-基戊烷-1,3,5-三酮中,并将混合物回流沸腾4.5小时。在室温下,用6N盐酸把pH值调到5,并将混合物过滤。残余物通过硅胶过滤(洗脱剂:氯仿/甲醇/氢氧化铵溶液=4:1:0.1)并蒸发。用丙酮重结晶后,得到4-氯-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮,灰色固体,不经任何特殊的纯化步骤即进行进一步的过程。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 8.72-8.63 (m, 2H); 8.62-8.53 (m, 2H); 7.98 (ddd, 1H, $J=7.7, 7.7, 1.8$ Hz); 7.87 (d, 1H, $J=2.2$ Hz); 7.83 (d, 1H, $J=2.2$ Hz); 7.59 (dd, 1H, $J=5.4, 2.2$ Hz); 7.43-7.51 (m, 1H); 2.07 (s, 1H).

实施例5: 4-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4'-酮(配体L1)

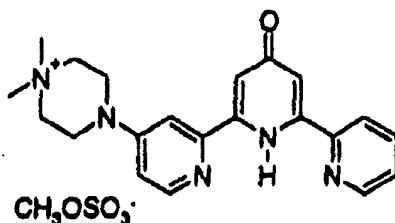


将5.22克(18.4毫摩尔)4-氯-1'-H-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4'-酮、18.36克(184毫摩尔, 20.4毫升)1-甲基哌嗪、125毫克(0.92毫摩尔, 0.05当量)氯化锌(II)在80毫升2-甲基-2-丁醇中的混合物回流沸腾30小时。把混合物在旋转蒸发器上蒸干。加入100毫升水并用浓盐酸把混合物变为中性。用氯仿将混合物萃取4次, 合并有机萃取液并干燥(硫酸钠), 得到粗产物, 随后用乙腈重结晶, 得到4-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4'-酮, 白色固体。

$^1\text{H-NMR}$

(360 MHz, CDCl_3): 8.69 (d, 1H, 4.5 Hz); 8.32 (d, 1H, $J=5.9$ Hz); 7.92-7.74 (m, 2H); 7.37-7.30 (m, 1H); 7.20 (d, 1H, $J=2.3$ Hz); 7.01 (s, 1H); 6.98 (s, 1H); 6.71-6.63 (m, 1H); 3.45-3.35 (tm, 4H); 2.58-2.48 (tm, 4H); 2.32 (s, 3H).

实施例6: 1, 1-二甲基-4-(4'-氧代-1', 4'-二氢-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4-基)哌嗪-1-鎓基甲氧硫酸盐(配体L2)



将0.33毫升(3.5毫摩尔, 442毫克)硫酸二甲酯滴加到1.22克(3.5毫摩尔)4-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4'-酮在60毫升丙酮中形成的悬浮液中。17小时后, 滤出粗产物并洗涤(丙酮或二氯甲烷), 随后用甲醇重结晶。得到1, 1-二甲基-4-(4'-氧代-1', 4'-二氢-[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4-基)哌嗪-1-鎓基甲氧硫酸盐, 白色固

体。

$C_{22}H_{27}N_5O_5S \cdot 0.09 H_2O$, 475.17; 计算值 C 55.61 H 5.77 N 14.74 S 6.75 H_2O 0.34; 实测值 C 55.56 H 5.85 N 14.63 S 6.75 H_2O 0.33. 1H -NMR (360 MHz, D_2O): 8.31 (d, 1H, $J=4.1$ Hz); 7.76 (dd, 1H, $J=7.7$); 7.64 (d, 1H, $J=7.7$ Hz); 7.58 (d, 1H, $J=5.4$ Hz); 7.22 (dd, 1H, $J=7.2$, 5.0 Hz), 6.71 (s, 1H); 6.48 (dm, 1H); 6.46-6.39 (dm, 1H); 6.34 (dm, 1H); 3.67 (s, 3H); 3.48 (br s, 8 H); 3.19 (s, 6H).

实施例7: 1,1-二甲基-4-(4'-氧代-1',4'-二氢-[2,2';6',2'']三联吡啶-4-基)哌嗪-1-鎓基metho硫酸盐的锰(II)络合物

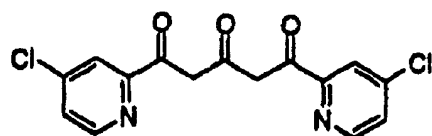
将37.6毫克(0.19毫摩尔)氯化锰(II)四水合物在4毫升甲醇中形成的溶液加入到1,1-二甲基-4-(4'-氧代-1',4'-二氢-[2,2';6',2'']三联吡啶-4-基)哌嗪-1-鎓基metho硫酸盐在4毫升甲醇的悬浮液中。随后将混合物在旋转蒸发器上蒸发(30℃, 最终压力20毫巴)。得到式 $C_{22}H_{27}Cl_2MnN_5O_5S \cdot 0.38H_2O$ 的锰络合物(FW=606.24), 黄色粉末;

计算值: C 43.59, H 4.62, N 11.55, S 5.29, Cl 11.70, Mn 9.06, H_2O 1.13;

实测值: C 43.54, H 4.50, N 11.73, S 5.07, Cl 11.69, Mn 9.06, H_2O 1.14.

该锰络合物也可以通过在水中反应随后将溶液浓缩, 或者通过冷冻干燥而无任何质量损失地得到)。

实施例8: 1,5-二(4-氯吡啶-2-基)戊烷-1,3,5-三酮

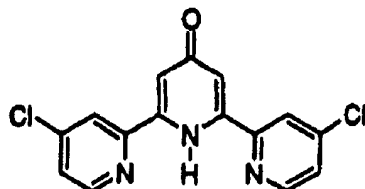


将处于100毫升无水四氢呋喃中的4克氢氧化钠(0.1摩尔, 约60%的分散液)置于氮保护气氛下的反应器中。在<56℃下, 在两个小时内滴加18.5克(0.1摩尔)4-氯吡啶-2-羧酸乙酯和2.32克(0.04摩尔)干燥丙酮的75毫升THF溶液。然后, 将红色悬浮液小心地倾入到900毫升水中。用6N HCl使其变为中性, 在旋转蒸发器上蒸出四氢呋喃, 滤出形成的黄色到淡棕色的1,5-二(4-氯吡啶-2-基)戊烷-1,3,5-三酮。干燥的微溶产物不经任何特殊的纯化步骤就进行进一步的过程。

IR (cm⁻¹): 1619 (m); 1564 (s);

1546 (s); 1440 (m); 1374 (s); 1156 (m); 822 (w).

实施例9: 4, 4''-二氯-1' H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮

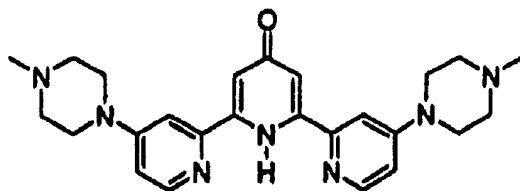


将38.5克(0.114摩尔)1,5-二(4-氯吡啶-2-基)戊烷-1,3,5-三酮悬浮在1.25升2-丙醇中。在60℃-70℃下,在5.5小时内,总共加入230毫升25%(w/w)的氨溶液。将混合物冷却到4℃,滤出形成的苍白色4,4''-二氯-1' H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮。

¹H-NMR (360 MHz,

DMSO-d₆): 8.65 (d, 2H, J=5.4 Hz); 8.57 (d, 2H, J=2.2 Hz); 7.82 (s, 2H); 7.59 (dd, 2H, J=5.4, 2.2 Hz).

实施例10: 4, 4''-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1' H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮(配体L3)

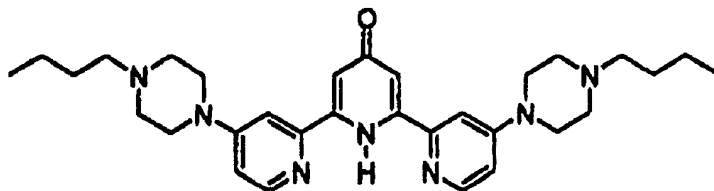


将10.89克(34.2毫摩尔)4,4''-二氯-1' H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮、68.6克(685毫摩尔, 76.1毫升)1-甲基哌嗪和233毫克(1.71毫摩尔, 0.05当量)氯化锌(II)在200毫升2-甲基-2-丁醇中的混合物回流沸腾24小时。把混合物在旋转蒸发器上蒸干。粗产物用乙酸乙酯/甲醇(33:1, v/v)重结晶。将其吸收在中100毫升水中,用4N氢氧化钠溶液调节pH值=8-9,滤出淡棕色的4,4''-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1' H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮。

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 8.32 (d, 2H, J=5.9 Hz);

7.18 (dm, 2H); 6.93 (s, 2H); 6.66 (dd, 2H; J=5.9, 2.3 Hz); 3.41-3.32 (tm, 8H); 2.55-2.44 (tm, 8H); 2.29 (s, 6H).

实施例10a: 4, 4''-二-(4-丁基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮

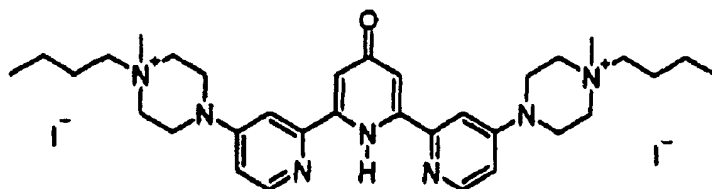


将1.12克(3.52毫摩尔)4, 4''-二氯-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮、10.0克(70毫摩尔)1-丁基哌嗪、24毫克(0.18毫摩尔)氯化锌(II)在20毫升2-甲基-2-丁醇中的混合物回流18小时。之后,将溶液通过旋转蒸发器浓缩。粗产物用甲醇/水混合物重结晶。得到微黄的4, 4''-二-(4-丁基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 8.31

(d, 2H, $J=5.9$ Hz); 7.18 (sm, 2H); 6.94 (s, 2H); 6.65 (dd, 2H, $J=5.9, 1.8$ Hz); 3.39-3.31 (tm, 8H); 2.55-2.47 (tm, 8H); 2.36-2.28 (tm, 4H); 1.5-1.38 (m, 4H); 1.36-1.22 (m, 4H); 0.87 (t, $J=7.2$ Hz, 6H).

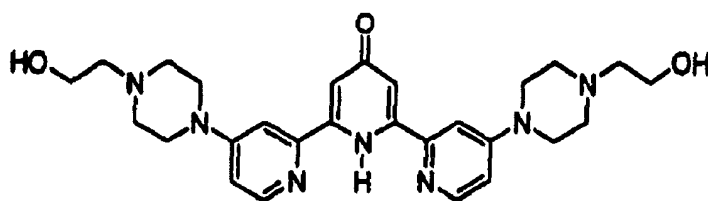
实施例10b: 4, 4''-二-(4-丁基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮的双重季化



将0.124毫升(1.99毫摩尔)碘甲烷滴加到568毫克(0.994毫摩尔)4, 4''-二-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮的18毫升乙腈悬浮液中。溶液在室温下搅拌16小时。滤出得到的苍白色产物($\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{I}_2\text{N}_7\text{O}$)并洗涤(用乙腈)。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 7.48 (d, 2H, $J=6.8$ Hz); 6.88 (sm, 2H); 6.75 (s, 2H); 6.69-6.61 (dm, 2H); 3.84 (m, 4H); 3.71 (m, 4H); 3.37 (m, 8H); 3.17 (m, 4H); 2.88 (s, 6H); 1.44 (m, 4H); 1.40 (m, 4H); 0.58 (t, 6H, 7.2 Hz).

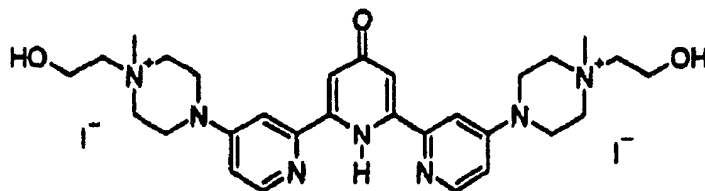
实施例10c: 4, 4''-二-[4-(2-羟基乙基)-哌嗪-1-基]-1'-H-[2, 2'; 6', 2''] 三联吡啶-4'-酮



将3.18克(10毫摩尔)4,4''-二氯-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮、5.21克(40毫摩尔)1-(2-羟基乙基)咪唑和30毫克氯化锌(II)在300毫升氯苯中的混合物回流18小时。之后,将溶液通过旋转蒸发器浓缩。粗产物分别用40毫升水和30毫升甲醇重结晶。得到苍白色的4,4''-二-[4-(2-羟基乙基)-咪唑-1-基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO- D_6): 8.28 (dm, 2H); 8.08 (m, 2H); 7.75 (m, 2H); 6.92 (m, 2H); 3.64 (m, 4H); 3.44 (m, 8H); 2.57 (m, 8H); 2.52 (m, 4H).

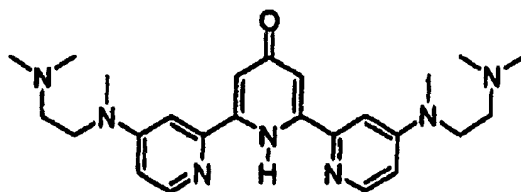
实施例10d: 4,4''-二-[4-(2-羟基乙基)-咪唑-1-基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮的双重季化



将0.181毫升(3毫摩尔)碘甲烷滴加到758毫克(约1.5毫摩尔)4,4''-二(4-甲基咪唑-1-基)-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮在20毫升乙腈中的悬浮液中。溶液在室温下搅拌16小时。滤出得到的苍白色产物($\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{I}_2\text{N}_7\text{O}_3$)并洗涤(用乙腈)。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $\text{D}_2\text{O}+\text{DCI}$): 8.37 (d, 2H, $J=7.2$ Hz); 8.17 (s, 2H); 7.99 (m, 2H); 7.39 (dm, 2H); 3.90-3.65 (m, H); 3.45-3.20 (m, 12H); 2.57 (m, 14H); 2.52 (m, 4H).

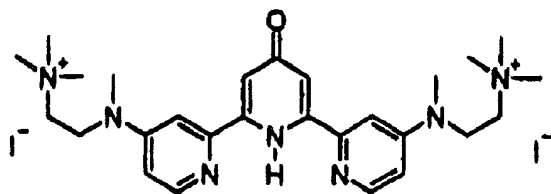
实施例10e: 4,4''-二-[(2-二甲氨基-乙基)-甲基氨基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮



将1.70克(5.34毫摩尔)4,4''-二氯-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮、13.8毫升(106毫摩尔)N,N,N'-三亚甲基二胺和36毫克氯化锌(II)在300毫升氯苯中的混合物回流2.5天。之后,将溶液通过旋转蒸发器浓缩。粗产物分别用40毫升水和30毫升甲醇重结晶。得到苍白色的4,4''-二-[(2-二甲氨基-乙基)-甲基氨基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 7.95 (d, 2H, 6.7 Hz); 6.98 (d, 2H, $J=1.8$ Hz); 6.90 (s, 2H); 6.71 (dd, 2H, $J=6.7, 1.8$ Hz); 3.72 (m, 4H); 3.14-3.0 (m, 10H); 2.70 (s, 12H).

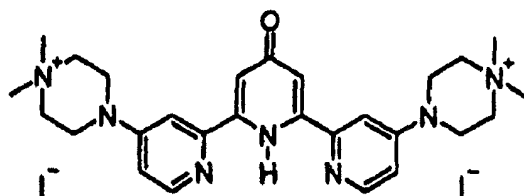
实施例10f: 4,4''-二-[(2-二甲氨基-乙基)-甲基氨基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮的双重季化



将0.036毫升(0.6毫摩尔)碘甲烷的4毫升乙腈溶液滴加到135毫克(0.3毫摩尔)4,4''-二-[(2-二甲氨基-乙基)-甲基氨基]-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮在4毫升乙腈中的悬浮液中。溶液在室温下搅拌16小时。滤出得到的苍白色产物($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{I}_2\text{N}_7\text{O}$)并洗涤(用乙腈)。

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, D_2O): 8.14 (d, 2H, 6.3 Hz); 7.09 (d, 2H, $J=2.2$ Hz); 6.97 (s, 2H); 6.74 (dd, 2H, $J=6.3, 2.2$ Hz); 3.95 (tm, 4H); 3.54 (tm, 4H); 3.20 (s, 18H); 3.06 (s, 6H).

实施例11: 4,4''-二-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮与碘甲烷的双重季铵化(配体L4)

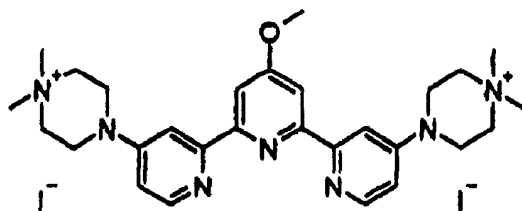


将8.7毫升(19.9克, 140毫摩尔)碘甲烷滴加到3.12克(7毫摩尔)4,4''-二(4-甲基吡啶-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮在150毫升乙腈中的悬浮液中。混合物在室温下搅拌5小时,过滤并对所得的双重季化的苍白色4,4''-二(4-甲基吡啶-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮($C_{27}H_{37}I_2N_7O$)进行洗涤(乙腈)。

1H -NMR (360 MHz, D_2O):

7.73 (d, 2H, $J=5.9$ Hz); 6.88 (s, 2H); 6.63-6.54 (dm, 2H); 6.45 (s, 2H); 3.69-3.43 (dm, 16H); 3.20 (s, 12H).

实施例11a: 4,4''-二(4-甲基吡啶-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮与碘甲烷的三重甲基化作用(配体L4a)

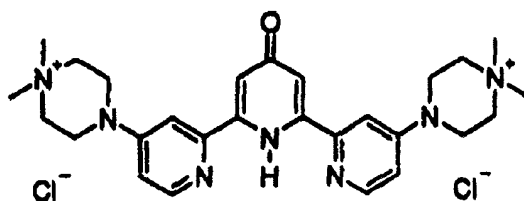


将156毫克(0.35毫摩尔)4,4''-二(4-甲基吡啶-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮在4℃下加入到总共约30毫克氢氧化钠(约0.75毫摩尔,在矿物油中的浓度为60%)在3毫升无水N,N-二甲基甲酰胺中的悬浮液中。混合物在此温度下再搅拌20分钟,用1小时升温到室温,并再次冷却。随后滴加66微升(1.05毫摩尔)碘甲烷,将混合物在冷却下搅拌20分钟,在室温下搅拌30分钟。混合物在再一次冷却之后,加入2毫升水,滤出白色的4,4''-二(4-甲基吡啶-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮的三重甲基化物,化学式为 $C_{28}H_{39}I_3N_7O$ 。

^{13}C -NMR (40 MHz, $DMSO-d_6$): 167.2; 156.8; 155.8;

154.7; 149.8; 109.4; 106.4; 105.6; 59.9; 55.5; 50.4; 40.0.

实施例12: L4的阴离子交换(配体L5)



将0.96克(1.32毫摩尔)已经用碘甲烷双重季化的4,4"-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮溶于10毫升稀HCl(pH值=6)中。溶液通过离子交换柱洗脱(100克DOWEX 1x8, 200-400目, 氯化物形式)并用旋转蒸发器蒸发。

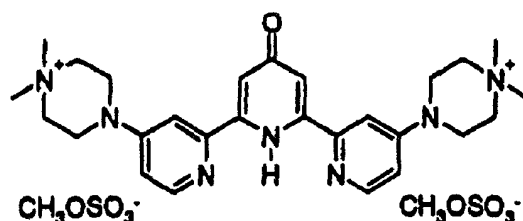
$C_{27}H_{37}Cl_2N_7O \cdot 1.8HCl \cdot 2H_2O$,

计算值: C 50.03, H 6.66, N 15.13, Cl 20.78;

实测值: C 50.47, H 6.67, N 14.90, Cl 20.4 (I含量<0.3)。

1H -NMR (400 MHz, D_2O): 8.17 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 7.59 (s, 2H); 7.46 (s, 2H); 7.15 (dm, 2H, $J=7$ Hz); 4.14 (br s, 8H); 3.71 (br s, 8H); 3.30 (s, 12H)。

实施例13: 4,4"-二-(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮与硫酸二甲酯的双重季铵化(配体L6)



将2.66毫升(27.92毫摩尔)硫酸二甲酯滴加到6.22克(13.96毫摩尔)4,4"-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮在250毫升丙酮中的悬浮液中。20小时后,滤出双重季化的苍白色4,4"-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-酮并洗涤(丙酮)。

$C_{29}H_{43}N_7O_9S_2 \cdot 0.39 H_2O$,

704.86; 计算值 C 49.42 H 6.26 N 13.91 S 9.10 H_2O 1.00; 实测值 C 49.30 H 6.19 N 13.85

S 8.99 H_2O 1.00. 1H -NMR (380 MHz, D_2O): 8.08 (d, $J=5.9$ Hz, 2H); 7.18 (dm, 2H); 6.79 (dd, $J=5.9, 2.3$ Hz); 6.74 (s, 2H); 3.77-3.68 (m, 8H); 3.65 (s, 6H); 3.59-3.50 (m, 8H)。

实施例14: 双重季化的4,4"-二(4-甲基哌嗪-1-基)-1'-H-

[2, 2'; 6', 2'']三联吡啶-4'-酮的锰(II)络合物

将119毫克(0.6毫摩尔)的氯化锰(II)四水合物在11毫升甲醇中的溶液加入到419毫克(0.6毫摩尔)配体 $C_{29}H_{13}N_7O_2S_2$ 的悬浮液中。随后将混合物在旋转蒸发器上蒸发(30℃, 最终压力20毫巴)。得到式 $C_{29}H_{13}Cl_2MnN_7O_2S_2 \cdot 2.22H_2O$ 的锰络合物(FW 863.67), 黄色粉末;

计算值: C 40.33, H 5.54, N 11.35, S 7.43, Cl 8.21, Mn 6.36, H_2O 4.63;

测量值: C 41.10, H 5.35, N 11.77, S 7.18, Cl 8.36, Mn 5.91, H_2O 4.64。

应用实施例

应用实施例1: (在洗涤剂中的漂白作用)

在80毫升洗液中处理7.5克白色棉织物和2.5克有茶污渍的棉织物。所述液体中包含浓度为7.5克/升的标准洗涤剂(IEC 60456 A*)。过氧化氢浓度为8.6毫摩尔/升。催化剂浓度(氯化锰(II)四水合物与所述配体的1:1络合物, 在甲醇或水溶液中制备)为20微摩尔/升。洗涤过程在LINITEST设备的钢制烧杯中, 在40℃下进行30分钟。为了评价漂白结果, 用分光光度法测定, 与不加入催化剂所得到的值相比较时, 所述处理所引起的污斑光亮度DY(根据CIE的光亮度差异)的增加。

用于对比目的的下表1所列式(10)的锰络合物是下式的化合物:

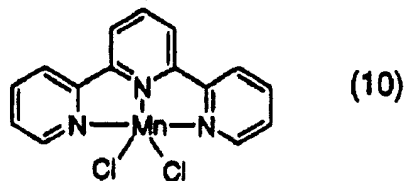


表1

与配体形成的Mn络合物	DY增加
L1(实施例5)	5.9
L2(实施例6)	8.6
L3(实施例10)	5.6
L4(实施例11)	9.7
L5(实施例12)	10.0
L6(实施例13)	10.1
三联吡啶(10)	1.4

从上表1可以看出, 具有季氮官能团的本发明的配体比相应的母体化合物具有好得多漂白作用。所有的络合物均明显优于三联吡啶参比系统。

应用实施例2(纤维素的催化漂白)

将20克纤维素[TMP-CT CSF129, 参考号P-178635(ISO 57.4)]浸于1升水中65小时, 然后用混合器搅拌2分钟, 得到糊状纸浆。将含有50克这样制备的纸浆(在180毫升水中), 100 μ M Dequest 2041 (多价螯合剂), 8.6mM过氧化氢和5 μ M实施例14的催化剂的漂白液在40℃下保持30分钟。同时, 计量加入1N氢氧化钠溶液, 用这种方式使得pH值保持在10.0。然后进行过滤和空气干燥。之后测定已经被压缩成直径为10厘米的环形片样品的光亮度Y(根据CIE, 反射光谱法)。结果总结在下表2中。

表2

试样	光亮度Y
未处理的	61.9
催化漂白的	62.9

应用实施例2a(去木质作用)

将5g(干重)卡帕值为26.4的针叶树纤维素和71毫升碳酸盐缓冲剂(0.4%的碳酸氢钠和0.5%的碳酸钠)放进塑料袋中。加入13.3毫升30%的H₂O₂溶液和13.6ppm实施例14的催化剂。将得到的纸浆强烈捏和并置于水浴(40℃)中90分钟。之后, 将纸浆过滤并用热水(60℃)洗涤。然后, 根据标准试验TAPPI T236 om-99(TAPPI=纸浆造纸工业技术协会)测定卡帕值。测定的卡帕值为19.3。在比较实施例中, 用相同的条件但是不含催化剂时得到的卡帕值是21.4。

加入催化剂导致卡帕值降低。

应用实施例3: (作为DTI(染料转印抑制)催化剂的作用)

根据这一应用, 尤其是应该能防止泳移性染料在洗液中的再沉淀。

在80毫升洗液中处理7.5克白色棉织物。该液体包含浓度为7.5克/

升的标准洗涤剂(IEC 60456 A*), 8.6毫摩尔/升过氧化氢和试验用染料Reactive Blue 238溶液。事先通过将等摩尔量的氯化铁(III)水溶液和实施例13的配体L6在甲醇中混合而制备催化剂溶液。这用来将液体中的催化剂浓度设定在50微摩尔/升。洗涤过程在LINITEST设备的钢制烧杯中在40℃下进行30分钟。为了测试催化剂的活性,测定DTI活性。DTI(染料转印抑制)活性定义为以下百分比:

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

其中, Y(W)、Y(A)和Y(E)按次序分别为白色材料、没有加入催化剂进行处理的材料、以及通过加入催化剂进行处理的材料的CIE光量值。a=100%相当于能完全阻止白色材料污损的理想催化剂。

使用SPECTRAFLASH 2000测定样品的反射光谱并根据标准的CIE程序转化为光量值(D65/10)。

根据上述试验方法,得到a=71%的值。

应用实施例4: 使用本发明的催化剂使得经过染色的棉布在洗衣过程中几乎没有另外的染料褪色。当如上所述在应用实施例4中使用时,有色织物在处理5次后,与无催化剂的体系相比,几乎没有染料损失。下表3中给出的值是染料损失的相对百分比,是在相应的最大吸收下以Kubelka-Munk值为基础测定的。

表3

用染料染色的棉布	体系中的染料损失%	
	用MnCl ₂ -L4 (50μm)	无催化剂
VBr 1	1	2
VBI 4	7	4
RBr 17	13	15
DBI 85	19	14

应用实施例5: (用于烯烃环氧化的催化作用)

将35毫克(0.05毫摩尔)配体L6(实施例13), 10毫克(0.04毫摩尔)乙酸锰(II)四水合物和0.32毫摩尔抗坏血酸钠加入到1.09毫升(10毫摩尔)丙烯酸乙酯的0.5毫升乙腈溶液中。混合物在冰浴中冷却, 并在20分钟内向其中滴加30%浓度的过氧化氢溶液(2.27克, 20毫摩尔)。然后, 将混合物在室温下静置16小时, 之后用乙醚稀释, 并进行相分离。有机萃取液经硫酸钠干燥, 过滤和浓缩。通过将环氧化物的次甲基质子在3.38-3.42ppm处的强度与作为参比的残余原料在5.95ppm处的烯烃信号进行对比, 测定形成的环氧化物, 环氧乙烷-2-羧酸乙酯的催化转换数, 为 39 ± 5 。环氧乙烷-2-羧酸乙酯, 环氧化物的信号:

$^1\text{H-NMR}$ (360MHz, CDCl_3) : 2.68-2.89 (m, 2H, CH_2) ; 3.38-3.42 (m, 1H, CH)。不加入配体时, 检测不到环氧化物。

(在这方面还可参见 Berkessel, A. 等人, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 7965-7968)。