[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 77/38 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040711.6

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528937C

[22] 申请日 2004.11.18
[21] 申请号 200480040711.6
[30] 优先权
[32] 2003.11.20 [33] DE [31] 10354259.0
[86] 国际申请 PCT/EP2004/013137 2004.11.18
[87] 国际公布 WO2005/049697 德 2005.6.2
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.20
[73] 专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑
[72] 发明人 克里斯蒂安·奥克斯
埃尔克·弗里茨－朗哈尔斯
[56] 参考文献
US5739246A 1998.4.14
CN1299373A 2001.6.13
US6121404A 2000.9.19
审查员 袁海宾
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

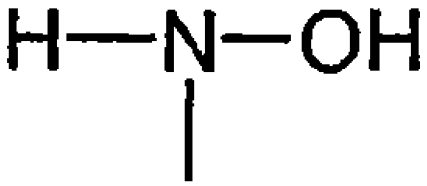
权利要求书 7 页 说明书 70 页

[54] 发明名称

制造具有羰基的有机硅化合物的方法

[57] 摘要

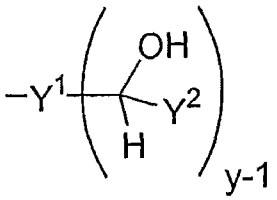
本发明涉及一种制造具有羰基的有机硅化合物的方法，该方法是通过具有甲醇基的有机硅化合物的氧化作用借助于选自以下组中的介质及氧化剂加以实施的：脂族、脂环族、杂环及芳族的含有 NO－、NOH－及的化合物。



1、一种制造具有羰基的有机硅化合物的方法，该方法是通过包含下式单元的具有甲醇基的有机硅化合物的氧化作用实施的，

$$A`_aR_bX_cH_dSiO_{(4-a-b-c-d)/2} \quad (I),$$

其中 A`相同或不同，且代表下式的基团



(II),

Y^1 代表直链或环状、分支或非分支、任选经取代和 / 或被原子 N、O、P、B、Si、S 间隔的两价或更多价有机基，

Y^2 代表氢原子，

$y \geq 2$，取决于基团 Y^1 的化学价，

R 相同或不同，且代表直链或环状、分支或非分支、任选经取代的单价烃基，

X 相同或不同，且代表氯原子、其中 R^1 代表氢原子或任选被醚氧原子取代的具有 1 至 18 个碳原子的烷基的式 $-OR^1$ 的基团、直链或环状、分支或非分支的单价烃基，该烃基任选被 $-C(O)-$、$-C(O)O-$、$-C(O)NR^1-$、$-O-C(O)O-$、$-O-C(O)NR^1-$、$-NR^1-C(O)-NR^1-$、$-NR^1-$、$-(NR^1_2)^+-$、$-O-$、$-S-$、$=N-$单元间隔并且任选被羟基、巯基、胺基、铵基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代，或代表基团 A`，

a 是 0、1 或 2，

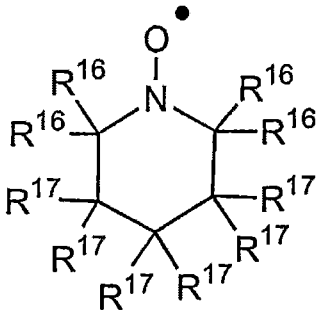
b 是 0、1、2 或 3，

c 是 0、1、2 或 3，及

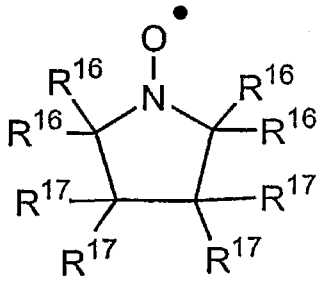
d 是 0、1、2 或 3，

其条件是：a + b + c + d 的和 ≤ 4 且式（I）的有机硅化合物每个分子具有至少一个基团 A`，

该氧化作用是借助于作为介质的下式的硝酰类化合物以及氧化剂实施的



或



(XI) (XII)

其中

R^{16} 相同或不同，且代表苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基，其中

苯基未经取代，或被基团 R^{18} 单取代或多重取代，而芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基是饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且任选被基团 R^{18} 单取代或多重取代，其中

R^{18} 出现一次或更多次，相同或不同，且代表羟基、甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基，

R^{17} 相同或不同，且代表氢原子或羟基、巯基、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、磺酰基、磺酰基的酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基、膦酰氧基的酯或盐，其中

氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、巯基及苯基未经取代，或被基团 R^{12} 单取代或多重取代，及

芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基是饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且任选被基团 R^{12} 单取代或多重取代，

基团[–$CR^{17}R^{17}$–]任选被氧、任选被 C_1–C_5 烷基取代的亚氨基、(羟基)亚氨基、羰基官能团或任选被 R^{12} 单取代或二重取代的亚乙烯基官能团代替，

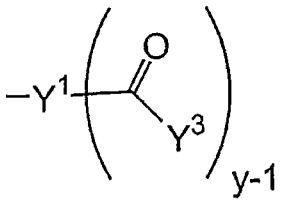
及两个相邻的基团[–$CR^{17}R^{17}$–]任选被基团[–CR^{17}=CR^{17}–]、[–CR^{17}=N–]或[–CR^{17}=N(O)–]代替，

其中 R^{12} 出现一次或更多次，相同或不同，且代表羟基、甲酰基、氰基、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制得包含下式单元的化合物作为所述具有羰基的有机硅化合物

$$A_aR_bX_cH_dSiO_{(4-a-b-c-d)/2} \qquad (III),$$

其中 A 相同或不同，且代表下式的基团



（IV）

Y^3 代表氢原子，及

Y^1、R、X、a、b、c、d 及 y 具有如权利要求 1 中所述的定义，

其条件是：a + b + c + d 的和 ≤4 且式（III）的有机硅化合物每个分子具有至少一个基团 A。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，作为所述具有甲醇基的有机硅化合物使用下式的化合物

$A`_vR_wX_{(3-v-w)}Si$ （I'），

其中 A`、X 及 R 具有如权利要求 1 中所述的定义，

v 是 0、1、2 或 3，

w 是 0、1、2 或 3，

其条件是：每个分子含有至少一个基团 A`。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，作为所述具有甲醇基的有机硅化合物使用下式的化合物

$A`_vR_{3-v}SiO(SiR_2O)_n(SiRA`O)_oSiR_{3-v}A`_v$ （I''），

其中 A`及 R 具有如权利要求 1 中所述的定义，

v 是 0、1、2 或 3，

n 是 0 或 1 至 2000 的整数，

o 是 0 或 1 至 2000 的整数，

其条件是：每个分子含有至少一个基团 A`。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，作为所述具有甲醇基的有机硅化合物使用下式的化合物

$[A`_vR_{3-v}SiO_{1/2}]_s[SiO_{4/2}]$ （I'''），

其中 A`及 R 具有如权利要求 1 中所述的定义，

v 是 0、1、2 或 3，

s 是包括0.2至6的值，其表明每个Q单元[$SiO_{4/2}$]的M单元[$A`_vR_{3-v}SiO_{1/2}$]的数目，

其条件是：每个分子含有至少一个基团A`。

6、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，制得下式的化合物作为所述具有羰基的有机硅化合物

$A_vR_wX_{(3-v-w)}Si$ （III'），

其中A、X及R具有如权利要求2中所述的定义，

v 是0、1、2或3，

w 是0、1、2或3，

其条件是：每个分子含有至少一个基团A。

7、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，制得下式的化合物作为所述具有羰基的有机硅化合物

$A_vR_{3-v}SiO(SiR_2O)_n(SiRAO)_oSiR_{3-v}A_v$ （III"），

其中A及R具有如权利要求2中所述的定义，

v 是0、1、2或3，

n 是0或1至2000的整数，

o 是0或1至2000的整数，

其条件是：每个分子含有至少一个基团A。

8、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，制得下式的化合物作为所述具有羰基的有机硅化合物

$[A_vR_{3-v}SiO_{1/2}]_s[SiO_{4/2}]$ （III'''），

其中 A 及 R 具有如权利要求 2 中所述的定义，

v 是 0、1、2 或 3，

s 是包括 0.2 至 6 的值，其表明每个 Q 单元[$SiO_{4/2}$]的 M 单元[$A_vR_{3-v}SiO_{1/2}$]的数目，

其条件是：每个分子含有至少一个基团 A。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述式（XI）及（XII）的硝酰类化合物经由一个或更多个基团 R^{17} 与聚合物结构相连结。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，使用选自以下组中的化合物作为所述介质：

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基，及

聚合物固定的哌啶基氧基。

11、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，以所用有机硅化合物内包含的甲醇基的摩尔量为基准，所述介质的使用量为 0.01 至 100 摩尔%。

12、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，作为所述氧化剂使用选自以下组中的物质：空气、氧、过氧化氢、有机过氧化物、有机及无机过酸、过酸的衍生物、氯、溴、碘、次卤酸及其盐、卤代酸及其盐、卤酸及其盐、$Fe(CN)_6^{3-}$及 N–氯化合物，它们均任选与酶组合使用。

13、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，以所用有机硅化合物中包含的甲醇基的量为基准，所述氧化剂是 2-电子氧化剂，且其使用量为 0.1 至 125 摩尔%。

14、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，使用金属氧化物或电解电池的正极作为所述氧化剂。

15、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，该方法以连续的方式加以实施。

16、根据权利要求 1 至 15 之一所述的方法制得的具有羰基的有机硅化合物用于表面处理的用途。

17、根据权利要求 1 至 15 之一所述的方法制得的具有羰基的有机硅化合物在化妆品配制品中的用途。

18、根据权利要求 1 至 15 之一所述的方法制得的具有羰基的有机硅化合物作为表面活性剂的用途。

19、根据权利要求 1 至 15 之一所述的方法制得的具有羰基的有机硅化合物作为化学合成用反应性中间产物的用途。

20、根据权利要求 1 至 15 之一所述的方法制得的具有羰基的有机硅化合物作为自由基聚合过程中的自由基转移剂的用途。

制造具有羰基的有机硅化合物的方法

技术领域

本发明涉及制造具有羰基的有机硅化合物的方法及其用途。

背景技术

醛和酮广泛地应用于有机化学中，并且是例如杂环、香料及染料的合成过程中的重要前体。另一方面，虽然醛及酮官能团的反应曲线非常值得关注，但在有机硅化学中仅发挥次要的作用。这是因为缺乏以简单、迅速且产率高的方式制造具有羰基的有机硅化合物的合适的合成途径。

目前仅有三种已知的制造具有醛及酮官能团的硅氧烷的方法：

FR 1,531,637 A 描述了具有嵌段醛或酮官能团的烯烃，例如 1-三甲基甲硅烷氧基-1,3-丁二烯、2-三甲基甲硅烷氧基-4-甲基-1,3-丁二烯或4-三甲基甲硅烷氧基-2-甲基-1,3-丁二烯，在氢化官能的有机硅化合物上的铂催化加成反应，以及随后的用于释放羰基官能团的水解步骤。FR 1,224,081 A 与 US 2,803,637 A 请求保护脂族不饱和缩醛的氢化硅烷化作用及随后的酸性缩醛分解。此处合适的起始反应物例如是丙烯醛二甲基缩醛、丙烯醛二乙基缩醛、甲基丙烯醛二乙酸酯、十一碳烯基二乙基缩醛、十八碳烯基二乙基缩醛、乙烯酮二乙基缩醛、3-环己烯-1-甲醛二乙基缩醛、5-降冰片烯-2-甲醛二乙基缩醛或双环[2.2.2]辛-5-烯-2-甲醛二乙基缩醛。与该方法相同，经过许多步骤，仅以中等产率获得所期望的产品，特别是因为非均质系统，水解步骤缓慢而且通常会产生很多问题。此外，以此方式大规模制得的醛或酮取代基的数量，受到合适缩醛有限的可商购性的强烈限制。

依据 EP 392 948 A1、EP 402 274 A1 及 US 5,021,601 A，具有 1-甲酰乙基或 2-甲酰乙基的聚有机硅氧烷可通过相应的乙烯基官能的有机硅化

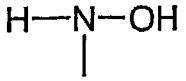
合物的加氢甲酰基化作用制得。DE 36 32 869 A1 中用作中间产物的聚硅氧烷基本上是用同样的方法制得的，其包含被甲酰基取代的三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸二烯衍生基。加氢甲酰基化方法的缺点是烯基的转化仅在高压及高温下进行，而且定量转化的实现非常复杂。此类合成通常是在高压釜中，于 20 至 200 巴的过压及 100 至 150℃的温度下实施的，这需要用于处理气态反应物 CO 及 H_2 的特殊装置及知识。此外，以此方式制得的醛或酮取代基的数量是有限的。

US 2,947,770 A 及 US 5,739,246 A 描述了一种经由烯基官能化的有机硅化合物的臭氧分解以及随后的所形成的臭氧化物的还原裂解以制造羰基官能硅氧烷的方法。该方法特别的缺点是，双键的臭氧分解导致不饱和碳骨架的分解，因此损失至少一个碳单元。此外，在臭氧分解中形成大量的副产品，制造或处理臭氧的费用以及采购少数合适的起始化合物，阻碍该方法应用于大规模生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于制造具有羰基的有机硅化合物的经济且选择性的方法，由该方法还可大规模制造具有敏感的醛基及酮基的有机硅化合物，并且该方法满足在技术上对空间 - 时间产率及普遍可用性持续增长的需求。本发明可实现此目的。

本发明涉及一种借助于介质及氧化剂通过具有甲醇基的有机硅化合物的氧化作用以制造具有羰基的有机硅化合物的方法，所述介质选自以下组中：脂族、脂环族、杂环及芳族的含有 NO–、NOH–及



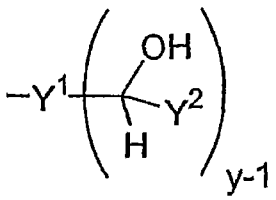
的化合物。

原则上，所有有机硅化合物均适合该氧化作用，其优选具有伯甲醇基或仲甲醇基。

根据本发明的方法中所用的具有甲醇基的有机硅化合物优选为含有下式单元的化合物

$$A`_aR_bX_cH_dSiO_{(4-a-b-c-d)/2} \quad (I),$$

其中 A`可相同或不同，且代表下式的基团



(II),

Y^1 代表直链或环状、分支或非分支、任选经取代和 / 或被原子 N、O、P、B、Si、S 间隔的两价或多价有机基，

Y^2 代表氢原子或直链或环状、分支或非分支、任选经取代和 / 或被原子 N、O、P、B、Si、S 间隔的单价有机基，

y 取决于基团 Y^1 的化学价是 ≥ 2，

R 可相同或不同，且代表直链或环状、分支或非分支、任选经取代的单价烃基，

X 可相同或不同，且代表氯原子、其中 R^1 代表氢原子或可被醚氧原子取代的具有 1 至 18 个碳原子的烷基的式 $-OR^1$ 的基团、直链或环状、分支或非分支的单价烃基，该烃基任选被 $-C(O)-$、$-C(O)O-$、$-C(O)NR^1$、$-O-C(O)O-$、$-O-C(O)NR^1-$、$-NR^1-C(O)-NR^1-$、$-NR^1-$、$-(NR^1_2)^+-$、$-O-$、$-S-$、$=N-$单元间隔并可被羟基、巯基、胺基、铵基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代，或代表基团 A`，

a 是 0、1 或 2，优选为 0 或 1，

b 是 0、1、2 或 3，

c 是 0、1、2 或 3，及

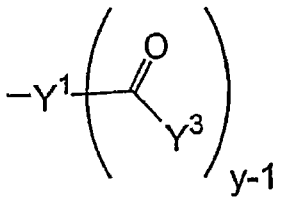
d 是 0、1、2 或 3，优选为 0，

其条件是：a + b + c + d 的和 ≤ 4 且式（I）的有机硅化合物每个分子具有至少一个基团 A`。

根据本发明方法所制具有羰基的有机硅化合物是含有下式单元的化合物

$A_aR_bX_cH_dSiO_{(4-a-b-c-d)/2}$ （III），

其中 A 可相同或不同，且代表下式的基团



（IV）

Y^3 代表氢原子或直链或环状、分支或非分支、任选经取代和 / 或被原子 N、O、P、B、Si、S 间隔的单价有机基，及

Y^1、R、X、a、b、c、d 及 y 具有上述的定义，

其条件是：a + b + c + d 的和 ≤4 且式（III）的有机硅化合物每个分子具有至少一个基团 A。

在根据本发明的方法中所用或制得的有机硅化合物可为硅烷，即其中 a + b + c + d = 4 的式（I）化合物以及硅氧烷或硅氧烷树脂，即包含其中 a + b + c + d ≤ 3 的式（I）单元的化合物，其中在本发明的范畴内，硅氧烷一词应包括高聚、低聚及二聚有机聚硅氧烷。

作为具有甲醇基的有机硅化合物优选使用具有下式者

$A`_vR_wX_{(3-v-w)}Si$ （I'），

$A`_vR_{3-v}SiO(SiR_2O)_n(SiRA`O)_oSiR_{3-v}A`_v$ （I"）及

$[A`_vR_{3-v}SiO_{1/2}]_s[SiO_{4/2}]$ （I'"），

其中 A`、R 及 X 具有上述的定义，

v 是 0、1、2 或 3，优选为 0 或 1，

w 是 0、1、2 或 3，

n 是 0 或 1 至 2000 的整数，

o 是 0 或 1 至 2000 的整数，优选为 0 至 500，

s 可为包括 0.2 至 6 的值，优选为 0.4 至 4，其表明了有机聚硅氧烷树脂中每个 Q 单元[$SiO_{4/2}$]的 M 单元[$A`_vR_{3-v}SiO_{1/2}$]的数目，

其条件是：每个分子含有至少一个基团 A`。

作为具有羰基的有机硅化合物优选制得具有下式者

$$A_vR_wX_{(3-v-w)}Si \qquad (III'),$$

$$A_vR_{3-v}SiO(SiR_2O)_n(SiRAO)_oSiR_{3-v}A_v \qquad (III''),$$

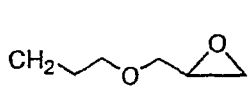
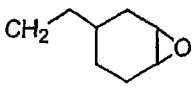
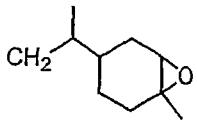
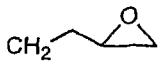
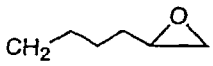
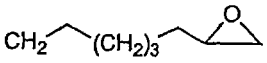
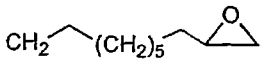
$$[A_vR_{3-v}SiO_{1/2}]_s[SiO_{4/2}] \qquad (III'''),$$

其中 A、R、X、v、w、n、o 及 s 具有上述的定义，

其条件是：每个分子含有至少一个基团 A。

基团 R 的实例是：烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1–正丁基、2–正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基；己基，如正己基；庚基，如正庚基；辛基，如正辛基及异辛基，如 2,2,4–三甲基戊基；壬基，如正壬基；癸基，如正癸基；十二烷基，如正十二烷基；十八烷基，如正十八烷基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基及甲基环己基；烯基，如乙烯基、1–丙烯基及 2–丙烯基；芳基，如苯基、萘基、蒽基及菲基；烷芳基，如邻–、间–、对–甲苯基；二甲苯基及乙苯基；及芳烷基，如苯甲基、α–及 β–苯乙基。

经取代的基团 R 的实例是：卤代烷基，如 3,3,3–三氟正丙基、2,2,2,2',2',2'–六氟异丙基、七氟异丙基；及卤代芳基，如邻–、间–、对–氯苯基；氨基烷基，如氨基丙基、氨基乙基氨基丙基、环己基氨基丙基、二甲基氨基丙基或二乙基氨基丙基，以及乙酰基化的氨基烷基或通过类似 Michael 的反应被(甲基)丙烯酸酯烷基化的氨基烷基；羟基官能基团，如伯醇、仲醇或叔醇，如 3–羟基丙基及 4–羟基丁基，或如芳族醇，如酚或丁香酚；巯基官能基团，如 3–巯基丙基；羧酸官能基团及其衍生物或盐，如乙酸基、3–羧基丙基、4–羧基丁基、10–羧基癸基、3–(2,5–二氧代四氢呋喃基)丙基、3–(乙烷–1,2–二羧酸)丙基、3–丙烯酰氧基丙基、3–甲基丙烯酰氧基丙基或十一碳烯基甲硅烷基酯基、包括以下基团的环氧官能基团

羰基官能基团，如丙醛基；聚环氧烷官能基团，如烷基聚环氧烷基，如亚乙基聚环氧烷基及亚丙基聚环氧烷基；膦酸酯官能基团，如膦酸酯基烷基；硅酮固醛官能（silalactonfunktionelle）基团以及糖苷官能基团，例如其中糖苷基由 1 至 10 个单糖单元组成，经由烯烃或氧化烯烃间隔物连接，例如由 EP-B 612 759 公开。

基团 R 优选为具有 1 至 18 个碳原子的烃基，其任选被卤素、羟基、巯基、胺基、铵基、羧基或环氧基取代，更优选为甲基、乙基、乙烯基、正丙基、正辛基、正十二烷基、正十八烷基及苯基。

若根据本发明的有机硅化合物为有机聚硅氧烷，则全部基团 R 的至少 50%，特别优选至少 90%具有甲基或苯基的定义。

基团 R^1 的实例是所述的基团 R 的实例。基团 R^1 优选为氢原子或可被氨基或羟基取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基，更优选为氢原子、甲基、乙基、丙基及丁基。

基团 X 的实例为氯原子、OH 基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、1–丁氧基、2–丁氧基，1–戊氧基、1–己氧基、1–辛氧基、2–辛氧基、异辛氧基、1–癸氧基、1–十二烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基或十八烷氧基；季铵官能（quatfunktionelle）基团，例如：

$–(CH_2)_3–N(CH_3)_3^+$、$–(CH_2)_3–\{N(CH_3)_2C_{13}H_{27}\}^+$、

$–(CH_2)_3–\{N(CH_3)_2–(CH_2)_2–N(CH_3)_3\}^{2+}$、

$–(CH_2)_3–\{N(CH_2CH_2)_3N\}^+$、$–(CH_2)_3–NH–CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3^+$、

$–(CH_2)_3–N\{CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3\}_2^{2+}$、

$–(CH_2)_3–NH–(CH_2)_2–NH–CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3^+$、

$–(CH_2)_3–[N\{CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3\}–(CH_2)_2–N\{CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3\}_2]^{3+}$、

$–(CH_2)_3–NH–C(O)–CH_2–N(CH_3)_2C_{18}H_{37}^+$、

$–(CH_2)_3–O–CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_3)_3^+$、

$–(CH_2)_3–O–CH_2–CH(OH)–CH_2–N(CH_2CH_3)_3^+$、

$–(CH_2)_{10}–C(O)–NH–(CH_2)_3–N(CH_3)_3^+$、

$–(CH_2)_{10}–C(O)–NH–(CH_2)_3–N(CH_3)_2–CH_2–C_6H_5^+$、

$–(CH_2)_{10}–C(O)–NH–(CH_2)_3–N(CH_3)_2^+–CH_2–COO^-$，

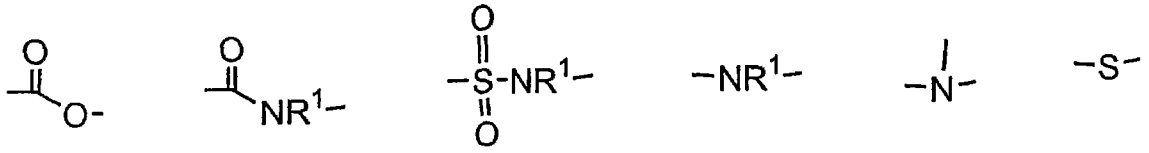
包括用于补偿阳离子电荷所需的阴离子，

以及上述基团 R 的基团。

基团 X 优选为氯原子、基团 A`、其中 R^1 具有上述定义的 $–OR^1$ 基、具有 1 至 40 个碳原子的烃基，其任选被 –C(O)–、–C(O)O–、$–C(O)NR^1–$、$–O–C(O)O–$、$–O–C(O)NR^1–$、$–NR^1–C(O)–NR^1–$、$–NR^1–$、$–(NR^1_2)^+–$、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、巯基、胺基、铵基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代，或以下通式的基团

$$-R^2-\{[CH_2CH_2O]_e-[C_3H_6O]_f-[(CH_2)_4O]_g-R^3\}_{x-1} \qquad (V),$$

其中 R^2 代表具有 2 至 20 个碳原子的二价、三价或四价有机基，其可被 –O–、$-NR^1-$、$-(NR^1_2)^+-$单元间隔及被一个或更多个下式基团取代

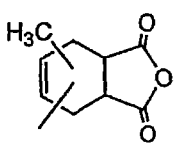
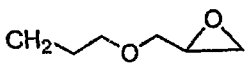
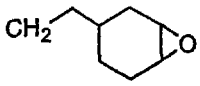
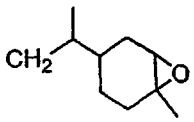


x 取决于基团 R^2 的化学价是 2、3 或 4，R^3 代表氢原子或具有 1 至 20 个碳原子、任选被–C(O)–、$-NR^1-$、$-NR^1_2$ 或$-(NR^1_2)^+-$取代的烃基，而 e、f、g 均互不相关地是 0 或 1 至 200 的整数，其条件是：e + f + g 的和 ≥ 1。

基团 X 特别优选为氯原子、基团 A`、羟基、甲氧基及乙氧基、乙烯基、选自以下组中的具有 1 至 18 个碳原子的有机基：

- 脂族烃基
- 任选经取代的芳族烃基
- 甲醇官能基团
- 羧基官能基团或酸酐官能基团
- 环氧官能基团
- 酰胺化的氨基官能基团
- 具有季氮基的烃基，或通式（V）的基团。

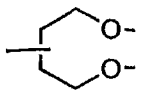
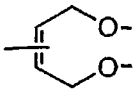
基团 X 更优选为氯原子、基团 A`、羟基、甲氧基或乙氧基、乙烯基、甲基、乙基、正丙基、正辛基、正十二烷基或正十八烷基、苯基、2–甲基–2–苯基乙基、3–羟基丙基、3–羟基–3–甲基–1–丁烯基、3–(邻羟基苯基)丙基、丁香酚基、2–羧基乙基、3–羧基丙基、4–羧基丁基、10–羧基癸基、3–(2,5–二氧代四氢呋喃基)丙基、3–(乙烷–1,2–二羧酸)丙基、3–丙烯酰氧基丙基、3–甲基丙烯酰氧基丙基或十一碳烯酸三甲基甲硅烷酯基、


、
、
、

$-(CH_2)_3-NH-C(O)-CH_3$、$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-C(O)-CH_3$、$-(CH_2)_3-N\{C(O)-CH_3\}-(CH_2)_3-NH-C(O)-CH_3$或通式（V）的基团。

基团R^2的实例为：

$-(CH_2)_2-O-$，$-(CH_2)_3-O-$，$-(CH=CH)-CH_2-O-$，


、
、

$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$，$-(CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-NH-$，

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$，$-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$，$-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-C(O)-O-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-O-$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$，$-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-C(O)-NH-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$，

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-C(O)-NH-$，

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-C(O)-NH-\}_2$，

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$，$-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$，

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N(cyclo-C_6H_{11})-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,

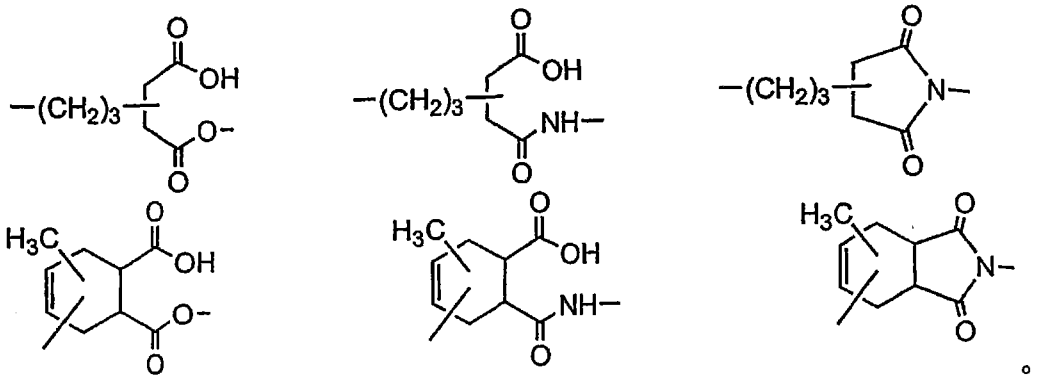
$-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_2-C(O)O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$,

$-(CH_2)_3-C(O)O-$, $-(CH_2)_{10}-C(O)O-$,

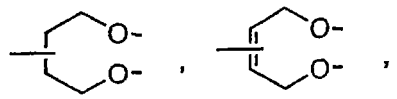
$-(CH_2)_2-C(O)NH-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$, $-(CH_2)_3-C(O)NH-$,

$-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$,



基团R^2优选为

$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH=CH)-CH_2-O-$,



$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-O-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-O-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$, $-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

$-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-C(O)-NH-$,

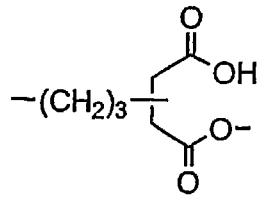
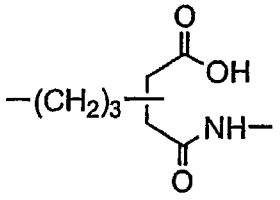
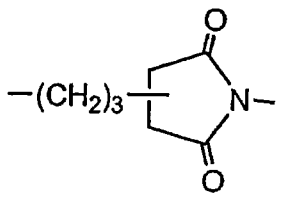
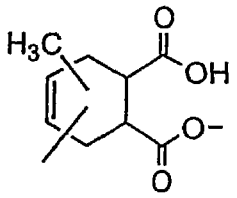
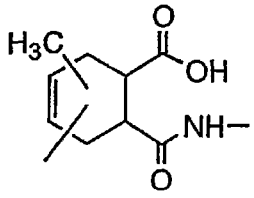
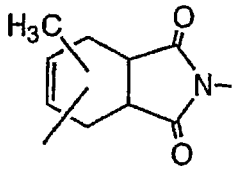
$-(CH_2)_3-N\{CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}-(CH_2)_3-N\{-CH_2-CH_2-C(O)-NH-\}_2$,

$-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(CH_3)-C(O)-O-$,

$-(CH_2)_2-C(O)O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$, $-(CH_2)_3-C(O)O-$,

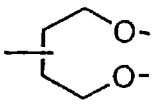
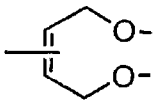
$-(CH_2)_{10}-C(O)O-$,

$-(CH_2)_2-C(O)NH-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$, $-(CH_2)_3-C(O)NH-$,
$-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$,

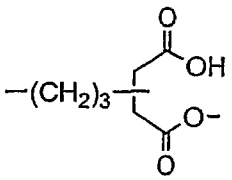
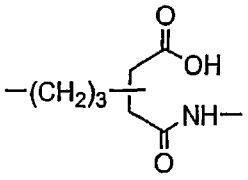
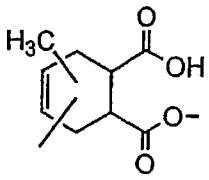
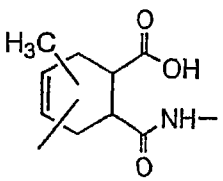







基团 R^2 特别优选为

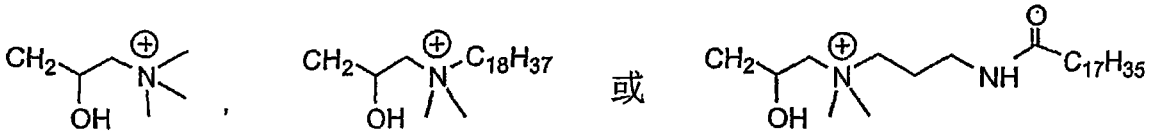
$-(CH_2)_2-O-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-(CH=CH)-CH_2-O-$,


,

,

$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-(CH_2)_3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$,
$-(CH_2)_2-C(O)O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)O-$, $-(CH_2)_3-C(O)O-$,
$-(CH_2)_{10}-C(O)O-$,
$-(CH_2)_2-C(O)NH-$, $-CH_2-CH(CH_3)-C(O)NH-$, $-(CH_2)_3-C(O)NH-$,
$-(CH_2)_{10}-C(O)NH-$,
$-(CH_2)_3-S-CH_2-CH_2-C(O)-O-$,

基团 R^3 的实例为氢原子、烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-丁基、1-戊基、1-己基、1-辛基、2-辛基、异辛基、1-癸基、1-十二烷基、十四烷基、十六烷基或十八烷基；酰基，如甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基，或季铵官能基团，如以下基团：



优选的基团 R^3 是氢原子、甲基、乙基，正丙基、异丙基、1–丁基、1–戊基、1–己基、1–辛基、2–辛基、异辛基、1–癸基、1–十二烷基、十四烷基、十六烷基或十八烷基、甲酰基、乙酰基或丙烯酰基，特别优选为氢原子、甲基、1–丁基、十四烷基、十六烷基或十八烷基以及乙酰基或丙烯酰基。

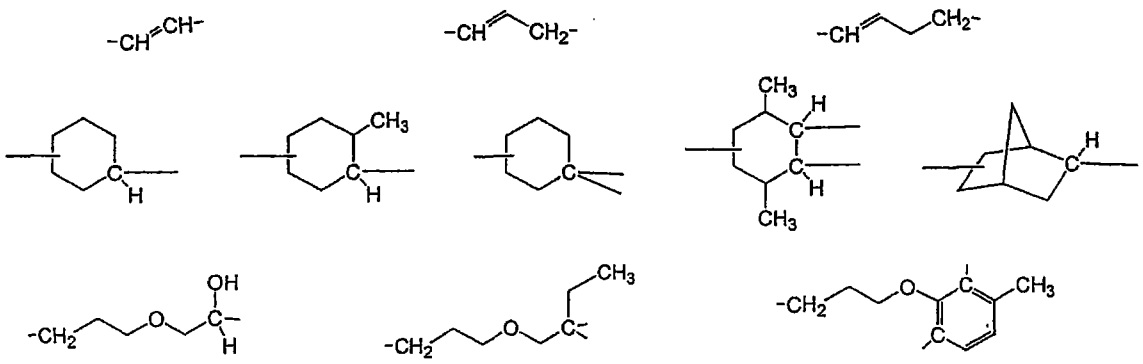
基团 Y^1 的实例为亚烷基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2–甲基亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚十一烷基及亚十七烷基；环状及多环亚烷基，如亚环己基、甲基亚环己基、二甲基亚环己基及亚降冰片基；不饱和亚烷基，如亚乙烯基、1–亚丙烯基、1–亚丁烯基及 2–亚丁烯基；醚官能及聚醚官能的亚烷基；酯化及酰胺化的羟基亚烷基、巯基亚烷基及氨基亚烷基；以及被碳酸衍生基团，如碳酸酯基、氨基甲酸酯基或脲基，间隔的亚烷基。

基团 Y^1 优选为二价或多价，更优选为二价至十价，特别优选为二价至四价的具有 1 至 18 个碳原子的烃基，其任选被–C(O)–、–C(O)O–、–C(O)NR^1–、–O–C(O)O–、–O–C(O)NR^1–、–NR^1–C(O)–NR^1–、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、烷氧基、巯基烷基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代，或为下式的基团

$$–R^2–\{[CH_2CH_2O]_e–[C_3H_6O]_f–[(CH_2)_4O]_g–V–\}_{x-1} \qquad (VI)$$

其中 V 代表亚甲基、亚乙基、正亚丙基或正亚丁基，
而 R^2、e、f、g 及 x 具有上述的定义。

基团 Y^1 特别优选为亚乙基、亚丙基、2–甲基亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚壬基及亚十一烷基，以下基团



下式的基团

$$-R^4-(Z-CH_2CH_2)_z-Z`-R^4- \qquad (VII),$$

其中基团 R^4 可相同或不同，且代表具有 1 至 10 个，优选 1 至 6 个碳原子的二价烃基；Z 代表–O–或–NR^5–，其中 R^5 代表式–C(O)–$(CH_2)_h$–H 的基团，其中 $h \geq 1$，优选为 1 至 6，更优选为 1 至 3；Z`代表–O–C(O)–、–NH–C(O)–、–O–C(O)O–、–NH–C(O)O–或–NH–C(O)NH–的基团，优选为–O–C(O)–、–NH–C(O)–、–NH–C(O)O–或–NH–C(O)NH–；而 z 是 0 至 4 的整数，优选为 0 或 1，

以及式（VI）的基团。

y 取决于 Y^1 的化学价优选为 2 至 10 的整数，更优选为 2 至 4 的整数。

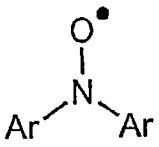
基团 Y^2 优选为氢原子或具有 1 至 100 个碳原子的单价烃基，其任选被–C(O)–、–C(O)O–、–C(O)NR^1–、–O–C(O)NR^1–、–NR^1–C(O)–NR^1–、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、烷氧基、巯基烷基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代。特别优选为氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基，其任选被–C(O)–、–C(O)O–、–C(O)NR^1–、–O–C(O)NR^1–、–NR^1–C(O)–NR^1–、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、烷氧基、巯基烷基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代。尤其优选为氢原子。

基团 Y^3 优选为氢原子或具有 1 至 100 个碳原子的单价烃基，其任选被–C(O)–、–C(O)O–、–C(O)NR^1–、–O–C(O)NR^1–、–NR^1–C(O)–NR^1–、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、烷氧基、巯基烷基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代。特别优选为氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基，其任选被–C(O)–、–C(O)O–、–C(O)NR^1–、–O–C(O)NR^1–、–NR^1–C(O)–NR^1–、–O–、–S–、=N–单元间隔及可被羟基、烷氧基、巯基烷基、羰基、羧基或环氧乙烷基取代。尤其优选为氢原子。

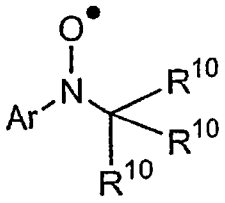
作为介质优选使用至少一种选自以下组中的化合物：脂族、脂环族、杂环或芳族化合物，它们包含至少一个 N–羟基、肟基、亚硝基、N–氧基或 N–氧化官能团。

该化合物的实例为下述式（VIII）至（XLII）的化合物。

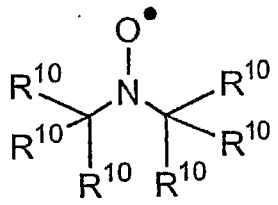
该介质优选选自通式（VIII）、（IX）及（X）的稳定硝酰（硝基氧），即可以纯净形式获得、表征及储存自由基，



(VIII)



(IX)



(X)

其中

Ar 代表同芳族或杂芳族的单价单核基或二核基，且其中

该芳基可被一个或更多个相同或不同的选自以下组中的基团 R^{11} 取代：卤素、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、磺酰基、磺酰基的酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基、膦酰氧基的酯或盐，且其中

苯基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被基团 R^{12} 单取代或多

重取代，氨基可被 R^{12} 单取代或双重取代，芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，且被基团 R^{12} 单取代或多重取代，

R^{12} 可出现一次或更多次，可相同或不同，且代表羟基、甲酰基、氰基、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基，

R^{10} 可相同或不同，且代表卤素、羟基、巯基、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、磺酰基、磺酰基的酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基、膦酰氧基的酯或盐，且 R^{10} 在双环稳定硝酰的情况下（结构 X），还可代表氢；其中

氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{13} 单取代或多重取代；

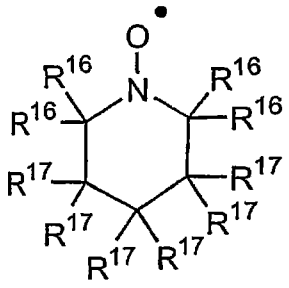
芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{13} 单取代或多重取代，其中

R^{13} 可相同或不同，且代表羟基、甲酰基、氰基、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基，

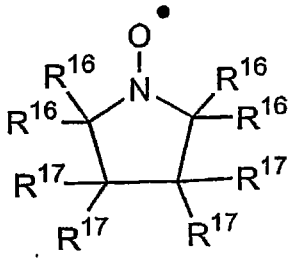
及每二个基团 R^{12} 或 R^{13} 可经由桥 $[-CR^{14}R^{15}-]_i$ 成对地相连结，其中 i 是 0、1、2、3 或 4，其中

R^{14} 及 R^{15} 可相同或不同，且代表卤素、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、氨磺酰基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基，且一个或更多个非相邻的基团 $[-CR^{14}R^{15}-]$ 可被氧、硫或任选被 C_1–C_5 烷基取代的亚氨基代替，而二个相邻的基团 $[-CR^{14}R^{15}-]$ 可被基团 $[-CR^{14}=CR^{15}-]$、$[-CR^{14}=N-]$ 或 $[-CR^{14}=N(O)-]$ 代替。

介质优选为通式（XI）及（XII）的硝酰类化合物



(XI)



(XII)

其中

R^{16} 可相同或不同，且代表苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基，

苯基可以未经取代，或被基团 R^{18} 单取代或多重取代，而芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{18} 单取代或多重取代，

R^{18} 可出现一次或更多次，可相同或不同，且代表羟基、甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_5 烷基羰基，

R^{17} 可相同或不同，且代表氢原子或羟基、巯基、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基、羧基的酯或盐、磺酰基、磺酰基的酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基、膦酰氧基的酯及盐，其中

氨甲酰基、氨磺酰基，氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{12} 单取代或多重取代，及

芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{12} 单取

代或多重取代，

基团[–$CR^{17}R^{17}$–]可被氧、任选被 C_1–C_5 烷基取代的亚氨基、(羟基)亚氨基、羰基官能团或任选被 R^{12} 单取代或二重取代的亚乙烯基官能团代替，

及两个相邻的基团[–$CR^{17}R^{17}$–]可被基团[–CR^{17}=CR^{17}–]、[–CR^{17}=N–]或[–CR^{17}=N(O)–]代替。

可用作介质的通式（XI）及（XII）化合物的实例为

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基（TEMPO）、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氧代–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰胺基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(乙氧基氟代氧膦基氧基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(异氰硫基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–马来酰亚胺基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(4–硝基苯甲酰氧基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(膦酰氧基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氰基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

3–氨甲酰基–2,2,5,5–四甲基–3–吡咯啉–1–氧基、

4–苯基–2,2,5,5–四甲基–3–咪唑啉–3–氧–1–氧基、

4–氨甲酰基–2,2,5,5–四甲基–3–咪唑啉–3–氧–1–氧基、

4–苯甲酰亚甲基–2,2,5,5–四甲基咪唑烷–1–氧基、

3–(氨基甲基)–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基、

3–氨甲酰基–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基、

3–羧基–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基、

3–氰基–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基、

3–马来酰亚胺基–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基、

3–(4–硝基苯氧羰基)–2,2,5,5–四甲基吡咯烷–N–氧基。

在一个特别的具体实施方案中，通式（XI）及（XII）的硝酰还可经由一个或更多个基团 R^{17} 与聚合物结构相连结。该文献描述了大量聚合物键结的硝酰（例如参见 EP 1 302 456 A1，第 4 页，第 39 至 43 行）。其实例为 PIPO（聚合物固定的哌啶基氧基）、SiO_2 承载的 TEMPO、聚苯乙烯及聚丙烯酸承载的 TEMPO。

通式（XI）及（XII）的介质优选为

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基（TEMPO）、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氧代–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰胺基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(异氰硫基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–马来酰亚胺基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(4–硝基苯甲酰氧基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–(膦酰氧基)–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氰基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

3–氨甲酰基–2,2,5,5–四甲基–3–吡咯啉–1–氧基、

4–苯基–2,2,5,5–四甲基–3–咪唑啉–3–氧–1–氧基、

4–氨甲酰基–2,2,5,5–四甲基–3–咪唑啉–3–氧–1–氧基、

4–苯甲酰亚甲基–2,2,5,5–四甲基咪唑烷–1–氧基、

PIPO（聚合物固定的哌啶基氧基）。

通式（XI）及（XII）的介质特别优选为

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基（TEMPO）、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

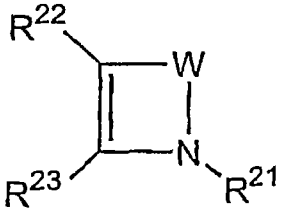
4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基，及

PIPO（聚合物固定的哌啶基氧基）。

同样优选使用选自通式（XIII）、（XIV）、（XV）及（XVI）的化合物的介质，其中更优选为通式（XIV）、（XV）及（XVI）的介质，特别优选为通式（XV）及（XVI）的化合物。

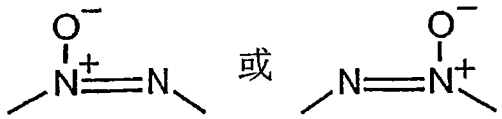
通式（XIII）的化合物为：



（XIII）

其中 W 代表下述基团之一：

[–N=N]–、[–N=CR^{24}–]$_j$、[–CR^{24}=N–]$_j$、[–CR^{25}=CR^{26}–]$_j$、



而 j 是 1 或 2，其中

基团 R^{21} 至 R^{26} 可能相同或不同，且互不相关地代表下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、磺酰基及其酯和盐、氨磺酰基、氨甲酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其盐和酯，此外基团 R^{21} 至 R^{26} 的氨基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被羟基、C_1–C_3

烷基、C_1–C_3烷氧基单取代或二重取代，其中

基团R^{22}及R^{23}可形成共同的基团–B–，而–B–代表下述基团之一：

[–CR^{27}=CR^{28}–CR^{29}=CR^{30}–]或[–CR^{30}=CR^{29}–CR^{28}=CR^{27}–]。

基团R^{27}至R^{30}可相同或不同，且互不相关地代表下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_6烷氧基、羰基 C_1–C_6烷基、苯基、磺酰基及其酯和盐、氨磺酰基、氨甲酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其盐和酯，此外基团 R^{27}至 R^{30}的氨基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被羟基、C_1–C_3烷基或C_1–C_3烷氧基单取代或二重取代，而基团R^{27}至R^{30}的C_1–C_{12}烷基、C_1–C_6烷氧基、羰基C_1–C_6烷基、苯基及芳基可以未经取代，或被基团R^{31}单取代或多重取代，其中基团 R^{31}可为下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_6烷氧基、羰基C_1–C_6烷基、苯基、芳基、其酯和盐，其中基团R^{31}的氨甲酰基、氨磺酰基、氨基可以未经取代，或被基团 R^{32}单取代或二重取代，而基团 R^{32}可为下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_6烷氧基、羰基C_1–C_6烷基、苯基、芳基。

通式（XIII）化合物的实例为：

1–羟基–1,2,3–三唑–4,5–二羧酸

1–苯基–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

5–氯–1–苯基–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

5–甲基–1–苯基–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

4–(2,2–二甲基丙酰基)–1–羟基–1H–1,2,3–三唑

（4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol）

4–羟基–2–苯基–2H–1,2,3–三唑–1–氧化物

2,4,5–三苯基–2H–1,2,3–三唑–1–氧化物

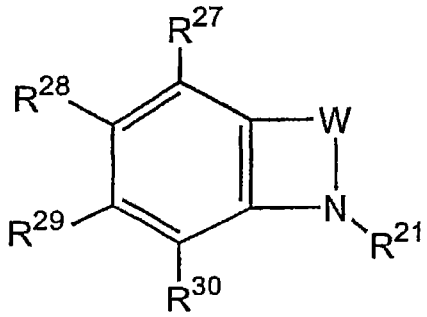
1–苄基–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

1–苄基–4–氯–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

1–苄基–4–溴–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物

1–苄基–4–甲氧基–1H–1,2,3–三唑–3–氧化物。

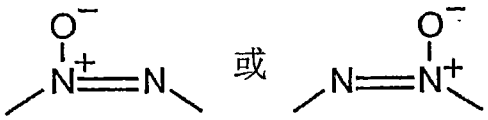
通式（XIV）的化合物为



（XIV）

其中 W 代表下述基团之一：

[–N=N]–、[–N=CR^{24}–]$_j$、[–CR^{24}=N–]$_j$、[–CR^{25}=CR^{26}–]$_j$、



而 j 是 1 或 2。

基团 R^{21} 及 R^{24} 至 R^{30} 可相同或不同，且互不相关地代表下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、磺酰基及其酯和盐、氨磺酰基、氨甲酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其盐和酯，此外基团 R^{21} 及 R^{24} 至 R^{30} 的氨基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被羟基、C_1–C_3 烷基、C_1–C_3 烷氧基单取代或二重取代，基团 R^{21} 及 R^{24} 至 R^{30} 的 C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、芳基、芳基 C_1–C_6 烷基可以未经取代，或被基团 R^{32} 单取代或多重取代；基团 R^{32} 可为下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、芳基、磺酰基、次

磺酰基、亚磺酰基及其盐和酯，基团 R^{32} 的氨甲酰基、氨磺酰基及氨基可以未经取代，或被基团 R^{33} 单取代或二重取代，而基团 R^{33} 可为下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、芳基。

通式（XIV）化合物的实例为：

A）1–羟基苯并咪唑，如

1–羟基苯并咪唑–2–羧酸

1–羟基苯并咪唑

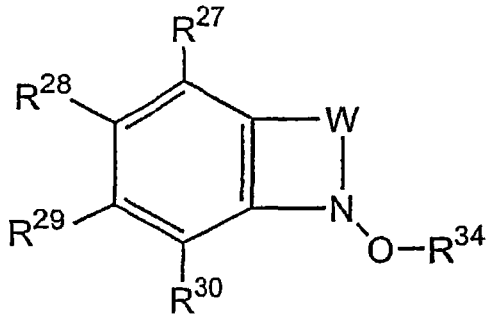
2–甲基–1–羟基苯并咪唑

2–苯基–1–羟基苯并咪唑

B）1–羟基吲哚，如

2–苯基–1–羟基吲哚。

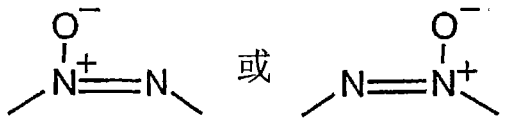
通式（XV）化合物是：



（XV）

其中 W 代表下述基团之一：

[–N=N]–、[–N=CR^{24}–]$_j$、[–CR^{24}=N–]$_j$、[–CR^{25}=CR^{26}–]$_j$、

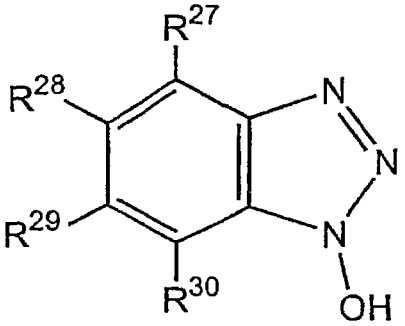


而 j 是 1 或 2。

上述基团 R^{27} 至 R^{30} 及 R^{24} 至 R^{26} 均是合适的。

基团 R^{34} 可为：氢、C_1–C_{10} 烷基、C_1–C_{10} 烷基羰基及其盐和酯，其中 C_1–C_{10} 烷基及 C_1–C_{10} 烷基羰基可以未经取代，或被基团 R^{35} 单取代或多重取代，基团 R^{35} 可为下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、磺酰基及其酯和盐、氨磺酰基、氨甲酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其盐和酯，此外基团 R^{35} 的氨基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被羟基、C_1–C_3 烷基或 C_1–C_3 烷氧基单取代或二重取代。

通式（XV）的物质中，特别优选为 1–羟基苯并三唑及互变异构的苯并三唑–1–氧化物的衍生物及其酯和盐（通式（XVI）的化合物）：



（XVI）

基团 R^{27} 至 R^{30} 可相同或不同，且互不相关地代表下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、磺酰基及其酯和盐、氨磺酰基、氨甲酰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其盐和酯，此外基团 R^{27} 至 R^{30} 的氨基、氨甲酰基及氨磺酰基可以未经取代，或被羟基、C_1–C_3 烷基或 C_1–C_3 烷氧基单取代或二重取代，基团 R^{27} 至 R^{30} 的 C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基及芳基可以未经取代，或被基团 R^{36} 单取代或多重取代；而基团 R^{36} 可为下述基团之一：氢、卤素、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基、芳基、磺酰基、次磺酰基、亚磺酰基及其酯和盐，基

团 R^{36} 的氨甲酰基、氨磺酰基及氨基可以未经取代，或被基团 R^{37} 单取代或二重取代；而基团 R^{37} 可为下述基团之一：氢、羟基、甲酰基、羧基及其盐和酯、氨基、硝基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_6 烷氧基、羰基 C_1–C_6 烷基、苯基或芳基。

通式（XVI）化合物的实例为：

A）1H–羟基苯并三唑，如

1–羟基苯并三唑

1–羟基苯并三唑，钠盐

1–羟基苯并三唑，钾盐

1–羟基苯并三唑，锂盐

1–羟基苯并三唑，铵盐

1–羟基苯并三唑，钙盐

1–羟基苯并三唑，镁盐

1–羟基苯并三唑–6–磺酸

1–羟基苯并三唑–6–磺酸，单钠盐

1–羟基苯并三唑–6–羧酸

1–羟基苯并三唑–6–N–苯基羧酰胺

5–乙氧基–6–硝基–1–羟基苯并三唑

4–乙基–7–甲基–6–硝基–1–羟基苯并三唑

2,3–二(4–乙氧基苯基)–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

2,3–二(2–溴–4–甲基苯基)–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

2,3–二(4–溴苯基)–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

2,3–二(4–羧基苯基)–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

4,6–二(三氟甲基)–1–羟基苯并三唑

5–溴–1–羟基苯并三唑

6–溴–1–羟基苯并三唑

4–溴–7–甲基–1–羟基苯并三唑

5–溴–7–甲基–6–硝基–1–羟基苯并三唑

4–溴–6–硝基–1–羟基苯并三唑

6–溴–4–硝基–1–羟基苯并三唑

4–氯–1–羟基苯并三唑

5–氯–1–羟基苯并三唑

6–氯–1–羟基苯并三唑

6–氯–5–异丙基–1–羟基苯并三唑

5–氯–6–甲基–1–羟基苯并三唑

6–氯–5–甲基–1–羟基苯并三唑

4–氯–7–甲基–6–硝基–1–羟基苯并三唑

4–氯–5–甲基–1–羟基苯并三唑

5–氯–4–甲基–1–羟基苯并三唑

4–氯–6–硝基–1–羟基苯并三唑

6–氯–4–硝基–1–羟基苯并三唑

7–氯–1–羟基苯并三唑

6–二乙酰胺基–1–羟基苯并三唑

2,3–二苄基–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

4,6–二溴–1–羟基苯并三唑

4,6–二氯–1–羟基苯并三唑

5,6–二氯–1–羟基苯并三唑

4,5–二氯–1–羟基苯并三唑

4,7–二氯–1–羟基苯并三唑

5,7–二氯–6–硝基–1–羟基苯并三唑

5,6–二甲氧基–1–羟基苯并三唑

2,3–二–[2]萘基–4,6–二硝基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

4,6–二硝基–1–羟基苯并三唑

4,6–二硝基–2,3–二苯基–2,3–二氢–1–羟基苯并三唑

4,6-二硝基-2,3-二对甲苯基-2,3-二氢-1-羟基苯并三唑

5-肼基-7-甲基-4-硝基-1-羟基苯并三唑

5,6-二甲基-1-羟基苯并三唑

4-甲基-1-羟基苯并三唑

5-甲基-1-羟基苯并三唑

6-甲基-1-羟基苯并三唑

5-(1-甲基乙基)-1-羟基苯并三唑

4-甲基-6-硝基-1-羟基苯并三唑

6-甲基-4-硝基-1-羟基苯并三唑

5-甲氧基-1-羟基苯并三唑

6-甲氧基-1-羟基苯并三唑

7-甲基-6-硝基-1-羟基苯并三唑

4-硝基-1-羟基苯并三唑

6-硝基-1-羟基苯并三唑

6-硝基-4-苯基-1-羟基苯并三唑

5-苯基甲基-1-羟基苯并三唑

4-三氟甲基-1-羟基苯并三唑

5-三氟甲基-1-羟基苯并三唑

6-三氟甲基-1-羟基苯并三唑

4,5,6,7-四氯-1-羟基苯并三唑

4,5,6,7-四氟-1-羟基苯并三唑

6-四氟乙基-1-羟基苯并三唑

4,5,6-三氯-1-羟基苯并三唑

4,6,7-三氯-1-羟基苯并三唑

6-磺胺基-1-羟基苯并三唑

6-N,N-二乙基磺胺基-1-羟基苯并三唑

6-N-甲基磺胺基-1-羟基苯并三唑

6–(1H–1,2,4–三唑–1–基甲基)–1–羟基苯并三唑

6–(5,6,7,8–四氢咪唑–[1,5–a]吡啶–5–基)–1–羟基苯并三唑

6–(苯基–1H–1,2,4–三唑–1–基甲基)–1–羟基苯并三唑

6–[(5–甲基–1H–咪唑–1–基)苯基甲基]–1–羟基苯并三唑

6–[(4–甲基–1H–咪唑–1–基)苯基甲基]–1–羟基苯并三唑

6–[(2–甲基–1H–咪唑–1–基)苯基甲基]–1–羟基苯并三唑

6–(1H–咪唑–1–基苯基甲基)–1–羟基苯并三唑

5–(1H–咪唑–1–基苯基甲基)–1–羟基苯并三唑

6–[1–(1H–咪唑–1–基)乙基]–1–羟基苯并三唑单氢氯化物

B）3H–苯并三唑–1–氧化物，如

3H–苯并三唑–1–氧化物

6–乙酰基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–乙氧基–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

4–乙基–7–甲基–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–氨基–3,5–二甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–氨基–3–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–溴–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–溴–3H–苯并三唑–1–氧化物

4 溴–7–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–溴–4–氯–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

4–溴–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–溴–4–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–氯–3H–苯并三唑–1–氧化物

4–氯–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

4,6–二溴–3H–苯并三唑–1–氧化物

4,6–二溴–3–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

4,6–二氯–3H–苯并三唑–1–氧化物

4,7–二氯–3H–苯并三唑–1–氧化物

5,6–二氯–3H–苯并三唑–1–氧化物

4,6–二氯–3–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5,7–二氯–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

3,6–二甲基–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

3,5–二甲基–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

3–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–甲基–3H–苯并三唑–1–氧化物

6–甲基–4–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

7–甲基–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–6–硝基–3H–苯并三唑–1–氧化物

C）2H–苯并三唑–1–氧化物，如

2–(4–乙酰氧基苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

6–乙酰胺基–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–乙基苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(3–氨基苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–氨基苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

6–氨基–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–溴–4–氯–6–硝基–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–溴苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–溴–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

6–溴–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–溴苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–溴苯基)–6–硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(2–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(3–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(2–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(3–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(2,4–二溴苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(2,5–二甲基苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–(4–硝基苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–6–硝基–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–[4–(4–氯–3–硝基苯基偶氮基)–3–硝基苯基]–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(3–氯–4–硝基苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–氯–3–硝基苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

4–氯–6–硝基–2–对甲苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–6–硝基–2–对甲苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

6–氯–4–硝基–2–对甲苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(2–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(3–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–氯苯基)–2H–苯并三唑–1–氧化物

5–氯–2–苯基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–[4–(4–氯苯基偶氮基)–3–硝基苯基]–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(2–氯苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(3–氯苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–(4–氯苯基)–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–{4–[N'–(3–氯苯基)肼基]–3–硝基苯基}–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2–{4–[N'–(4–氯苯基)肼基]–3–硝基苯基}–4,6–二硝基–2H–苯并三唑–1–氧化物

2-(2-氯苯基)-6-甲基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(3-氯苯基)-6-甲基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(4-氯苯基)-6-甲基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(3-氯苯基)-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(4-氯苯基)-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(4-氯苯基)-6-苦基偶氮基-2H-苯并三唑-1-氧化物

5-氯-2-(2,4,5-三甲基苯基)-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,5-二溴-6-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,5-二氯-6-硝基-2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,5-二氯-6-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,7-二氯-6-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,7-二甲基-6-硝基-2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(2,4-二甲基苯基)-4,6-二硝基苯并三唑-1-氧化物

2-(2,5-二甲基苯基)-4,6-二硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(2,4-二甲基苯基)-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(2,5-二甲基苯基)-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-[3-硝基-4-(N-苯基肼基)苯基]-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-[4-硝基-4-(N'-苯基肼基)苯基]-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(2,4-二硝基苯基)-4,6-二硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(2,4-二硝基苯基)-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4,6-二硝基-2-(2,4,5-三甲基苯基)-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(4-甲氧基苯基)-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(4-甲氧基苯基)-6-甲基-2H-苯并三唑-1-氧化物

5-甲基-6-硝基-2-间甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

5-甲基-6-硝基-2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

5-甲基-6-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-甲基-4-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-甲基-2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4-甲基-2-间甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4-甲基-2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4-甲基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-甲基-2-间甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-甲基-2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-甲基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-[1]萘基-4-6-二硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-[2]萘基-4-6-二硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-[1]萘基-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-[2]萘基-6-硝基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-(3-硝基苯基)-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-硝基-2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

4-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-硝基-2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

6-硝基-2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

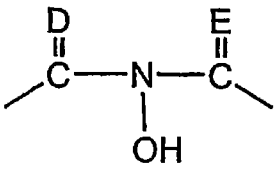
6-硝基-2-(2,4,5-三甲基苯基)-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-邻甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物

2-对甲苯基-2H-苯并三唑-1-氧化物。

优选使用环状N-羟基化合物作为介质，其具有至少一个任选经取代的含有式（XVII）结构单元的五元或六元环

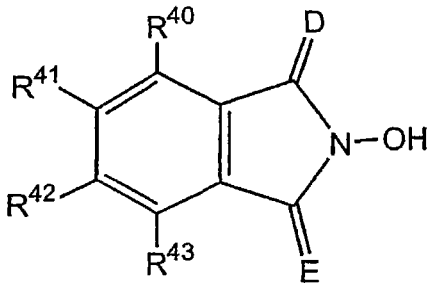


（XVII）

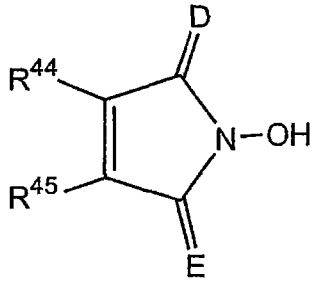
及其盐、醚或酯，其中

D 及 E 可相同或不同，且代表 O、S 或 NR^{38}，其中 R^{38} 代表氢、羟基、甲酰基、氨甲酰基、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{39} 单取代或多重取代，芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{39} 单取代或多重取代；基团 R^{39} 可相同或不同，且代表羟基、甲酰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基。

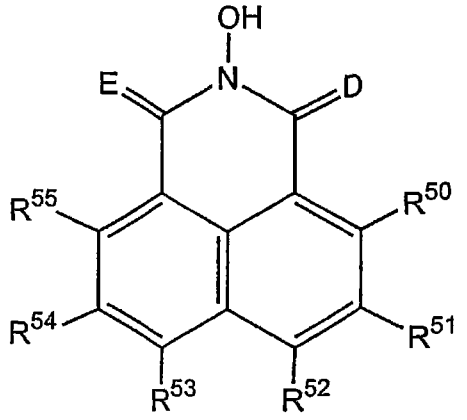
选自环状 N–羟基化合物的介质优选为通式（XVIII）、（XIX）、（XX）及（XXI）的化合物，而通式（XVIII）、（XIX）、（XX）及（XXI）的化合物中 D 和 E 的含义为 O 或 S，特别优选为：



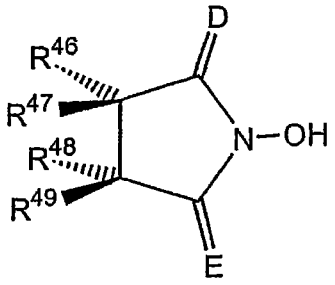
(XVIII)



(XIX)



(XX)

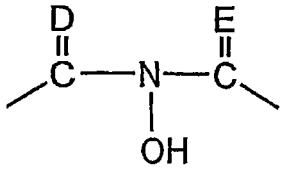


(XXI)

其中 D 及 E 具有上述的定义，基团 R^{40} 至 R^{55} 可相同或不同，且代表卤素、羧基及其盐或酯，或具有 R^{38} 的定义；R^{46} 及 $R4^{47}$ 或者 R^{48} 及 R^{49} 不可同时代表羟基或氨基，且任选每二个取代基 R^{40} 至 R^{43}、R^{44} 至 R^{45}、R^{46} 至 R^{49}、R^{50} 至 R^{55} 可连结成环–F–，–F–具有下述的定义：

$[–CH=CH–]_k$，其中 k = 1 至 3，

–CH=CH–CH=N– 或



（XVII）

基团 R^{46} 至 R^{49} 任选可通过一个或二个桥单元–G–彼此连结，其中–G–可相同或不同，且具有–O–、–S–、$–CH_2–$及$–CR^{56}=CR^{57}–$的定义，R^{56} 及 R^{57} 可相同或不同，且具有 R^{40} 的定义。

通式（XVIII）、（XIX）、（XX）及（XXI）的化合物的实例为：N–羟基苯邻二甲酰亚胺及任选经取代的 N–羟基苯邻二甲酰亚胺衍生物、N–羟基马来酰亚胺及任选经取代的 N–羟基来马酰亚胺衍生物、N–羟基萘二甲酰亚胺及任选经取代的 N–羟基萘二甲酰亚胺衍生物、N–羟基琥珀

酰亚胺及任选经取代的 N–羟基琥珀酰亚胺衍生物，其中基团 R^{46} 至 R^{49} 优选以多环的形式相连结。

适合作为介质的式（XVIII）化合物的实例为：

N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–氨基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

4–氨基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

N–羟基苯–1,2,4–三羧酰亚胺、

N,N'–二羟基–1,2,4,5–苯四甲酰二亚胺、

N,N'–二羟基二苯甲酮–3,3',4,4'–四羧酸酰二亚胺。

适合作为介质的式（XIX）化合物的实例为：

N–羟基马来酰亚胺、

吡啶–2,3–二羧酸–N–羟基酰亚胺。

适合作为介质的式（XX）化合物的实例为：

N–羟基萘二甲酰亚胺钠盐。

适合作为介质、具有含有式（XVII）结构单元的六元环的化合物的实例为：

N–羟基戊二酰亚胺。

适合作为介质的式（XXI）化合物的实例为：

N–羟基琥珀酰亚胺、

N–羟基酒石酰亚胺、

N–羟基–5–降冰片烯–2,3–二羧酰亚胺、

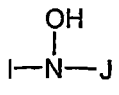
exo–N–羟基–7–氧基二环[2.2.1]庚–5–烯–2,3–二羧酰亚胺、

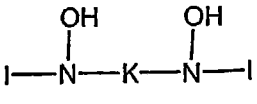
N–羟基–cis–环己烷–1,2–二羧酰亚胺、

N–羟基–cis–4–环己烷–1,2–二羧酰亚胺。

所有例举的化合物显然以其盐或酯的形式仍适合作为介质。

此外，该介质优选选自 N–芳基–N–羟基酰胺。其中，通式（XXII）、（XXIII）或（XXIV）的化合物及其盐、醚或酯优选用作所述介质


(XXII)


(XXIII)


(XXIV)

其中

I 代表同芳族或杂芳族的单价单核基或二核基，及

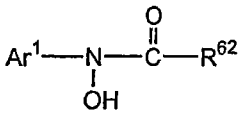
J 代表选自以下组中的酸以酰胺形式存在的单价酸基：具有最多 20 个碳原子的羧酸、碳酸、碳酸或氨基甲酸的半酯、磺酸、膦酸、磷酸、磷酸的单酯或二酯，及

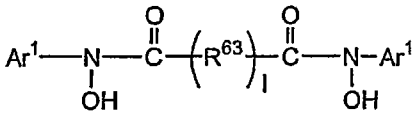
K 代表选自以下组中的酸以酰胺形式存在的二价酸基：具有最多 20 个碳原子的单羧酸及二羧酸、碳酸、磺酸、膦酸、磷酸、磷酸的单酯，及

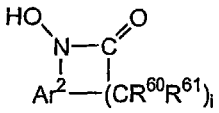
L 代表同芳族或杂芳族的二价单核基或双核基，其可被一个或更多个相同或不同的选自以下组中的基团 R^{58} 取代：卤素、羟基、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐；氨甲酰基、氨磺酰基、氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{59} 单取代或多重取代，其中 R^{59} 可相同或不同，且代表羟基、甲酰基、氰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基或 C_1–C_5 烷基羰基，而芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的，分支或非分支的，并且可被基团 R^{59} 单取代或多重取代，每二个基团 R^{58} 或 R^{59} 可经由桥 $[-CR^{60}R^{61}-]_i$ 成对地相连结，其中 i 是 0、1、2、3 或 4，及

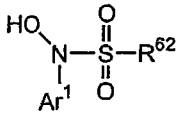
R^{60} 及 R^{61} 可相同或不同，且代表羧基及其酯或盐、苯基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基或 C_1–C_5 烷基羰基，且一个或更多个非相邻的基团 $-CR^{60}R^{61}-$ 可被氧、硫或任选被 C_1–C_5 烷基取代的亚氨基代替，或二个相邻的基团 $-CR^{60}R^{61}-$ 可被基团 $-CR^{60}=CR^{61}-$ 代替。

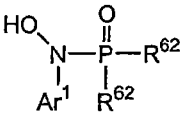
选自N–芳基–N–羟基酰胺的介质特别优选为通式（XXV）、（XXVI）、（XXVII）、（XXVIII）或（XXIX）的化合物及其盐、醚或酯：


(XXV)


(XXVI)


(XXVII)


(XXVIII)


(XXIX)

其中

Ar^1代表同芳族或杂芳族的单价单核芳基，及

Ar^2代表同芳族或杂芳族的二价单核芳基，其可被一个或更多个相同或不同的选自以下组中的基团 R^{64} 取代：羟基、氰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、硝基、亚硝基、氨基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_5烷氧基、C_1–C_{10}羰基及羰基C_1–C_6烷基，其中氨基可以未经取代，或被基团R^{65}单取代或多重取代；基团 R^{65} 可相同或不同，且选自：羟基、羧基及其酯或盐、磺酰基、硝基、氨基、C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷氧基及 C_1–C_5烷基羰基，而 C_1–C_{12}烷基、C_1–C_5烷氧基，C_1–C_{10}羰基及羰基 C_1–C_6烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{65} 单取代或多重取代，

每二个基团R^{64}可经由桥$[–CR^{60}R^{61}–]_i$成对地相连结，R^{60}、R^{61}及i具有上述的定义，且一个或更多个非相邻的基团$–CR^{60}R^{61}–$可被氧、硫或任选被 C_1–C_5烷基取代的亚氨基代替，或二个相邻的基团$–CR^{60}R^{61}–$可被基团$–CR^{60}=CR^{61}–$基代替，

R^{62}代表相同或不同的选自以下组中的单价基团：氢、苯基、芳基C_1–C_5烷基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_5烷氧基及 C_1–C_{10}羰基，其中苯基可以未经取代，或被基团R^{66}单取代或多重取代，其中R^{66}可相同或不同，且选

自：羟基、甲酰基、氰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5烷基及C_1–C_5烷氧基，芳基C_1–C_5烷基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_5烷氧基及C_1–C_{10}羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团R^{66}单取代或多重取代，

R^{63}代表选自以下组中的二价基团：邻–、间–及对–亚苯基、芳基C_1–C_5亚烷基、C_1–C_{12}亚烷基及C_1–C_5亚烷基二氧基（Alkylendioxyrest），其中苯基可以未经取代，或被基团R^{66}单取代或多重取代，芳基C_1–C_5亚烷基、C_1–C_{12}亚烷基及C_1–C_5亚烷基二氧基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，且被基团R^{66}单取代或多重取代，

l 为0或1，而i具有上述的定义。

Ar^1优选为苯基，而Ar^2优选为邻亚苯基，其中Ar^1可被最多五个，而Ar^2可被最多四个相同或不同的选自以下组中的基团取代：C_1–C_3烷基、C_1–C_3烷基羰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、羟基、氰基、硝基、亚硝基及氨基，其中氨基可被选自羟基及C_1–C_3烷基羰基的二个不同的基团取代。

R^{62}优选为选自以下组中的单价基团：氢、苯基、C_1–C_{12}烷基及C_1–C_5烷氧基，其中C_1–C_{12}烷基及C_1–C_5烷氧基可为饱和或不饱和的，分支或非分支的。

R^{63}优选为选自以下组中的二价基团：邻亚苯基、对亚苯基、C_1–C_{12}亚烷基及C_1–C_5亚烷基二氧基，其中芳基C_1–C_5烷基、C_1–C_{12}烷基及C_1–C_5烷氧基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团R^{66}单取代或多重取代。

R^{66}优选为羧基及其酯或盐、氨甲酰基、苯基、C_1–C_3烷氧基。

可用作介质的通式（XXV）、（XXVI）、（XXVII）、（XXVIII）或（XXIX）化合物的实例为：

N–羟基乙酰苯胺、

N–羟基新戊酰苯胺、

N–羟基丙烯酰苯胺、

N–羟基苯甲酰苯胺、

N–羟基甲基磺酰苯胺、

N–羟基–N–苯基甲基氨基甲酸酯、

N–羟基–3–氧代丁酰苯胺、

N–羟基–4–氰基乙酰苯胺、

N–羟基–4–甲氧基乙酰苯胺、

N–羟基非那西丁、

N–羟基–2,3–二甲基乙酰苯胺、

N–羟基–2–甲基乙酰苯胺、

N–羟基–4–甲基乙酰苯胺、

1–羟基–3,4–二氢喹啉–(1H)–2–酮、

N,N'–二羟基–N,N'–二乙酰基–1,3–邻苯二胺、

N,N'–二羟基琥珀酸二苯胺、

N,N'–二羟基马来酸二苯胺、

N,N'–二羟基草酸二苯胺、

N,N'–二羟基磷酸二苯胺、

N–乙酰氧基乙酰苯胺、

N–羟基甲基草酰基苯胺、

N–羟基马来酸单苯胺，

其中，下述介质是优选的：

N–羟基乙酰苯胺、

N–羟基甲酰苯胺、

N–羟基–N–苯基甲基氨基甲酸酯、

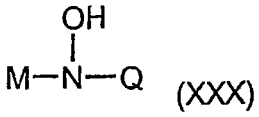
N–羟基–2–甲基乙酰苯胺、

N–羟基–4–甲基乙酰苯胺、

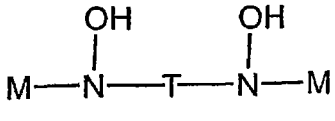
1–羟基–3,4–二氢喹啉–(1H)–2–酮，及

N–乙酰氧基乙酰苯胺。

此外，所用介质优选为选自 N–烷基–N–羟基酰胺的化合物，更优选为通式（XXX）或（XXXI）的化合物及其盐、醚或酯：



(XXX)



(XXXI)

其中

M 可相同或不同，且代表具有 1 至 24 个碳原子、直链或分支或环状或多环的、饱和或不饱和的单价烷基，该烷基可被一个或更多个基团 R^{67} 取代，其中 R^{67} 可相同或不同，且选自：羟基、巯基、氰基、甲酰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、氨磺酰基、磺酰基及其酯或盐、硝基、亚硝基、氨基、羟基氨基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、羟基氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{67} 单取代或多重取代，C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{67} 单取代或多重取代，非 α 位的亚甲基可被氧、硫或任选经单取代的亚氨基代替，

Q 代表选自以下组中的酸以酰胺形式存在的单价酸基：具有最多 20 个碳原子的脂族或单核或二核芳族或单核或二核杂芳族的羧酸、碳酸、碳酸或氨基甲酸的半酯、磺酸、膦酸、磷酸、磷酸的单酯或二酯，

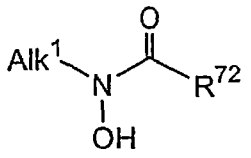
T 代表选自以下组中的酸以酰胺形式存在的二价酸基：具有最多 20 个碳原子的脂族或单核或二核芳族或单核或二核杂芳族的二羧酸、碳酸、磺酸、膦酸、磷酸、磷酸的单酯，

其中以酰胺形式存在的脂族酸 Q 及 T 的烷基可为直链或分支和／或环状和／或多环的、饱和或不饱和的、包含 0 至 24 个碳原子、未经取代或被基团 R^{68} 单取代或多重取代，其中 R^{68} 可相同或不同，且选自：羟基、

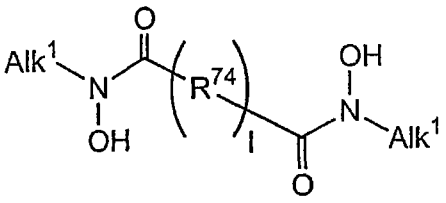
巯基、氰基、甲酰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、氨磺酰基、磺酰基及其酯或盐、硝基、亚硝基、氨基、苯基，芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{67} 单取代或多重取代，芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{67} 单取代或多重取代，

以酰胺形式存在的芳族或杂芳族的酸 Q 及 T 的芳基及杂芳基可被一个或更多个相同或不同的基团 R^{68} 取代。

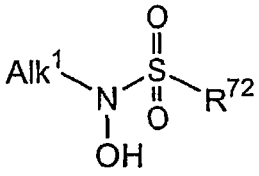
选自 N–烷基–N–羟基酰胺的特别优选的介质是通式（XXXII）、（XXXIII）、（XXXIV）或（XXXV）的化合物及其盐、醚或酯



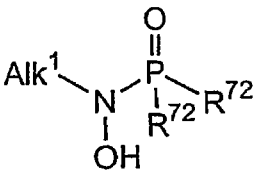
(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)



(XXXV)

其中

Alk^1 可相同或不同，且代表具有 1 至 10 个碳原子、直链或分支或环状或多环的、饱和或不饱和的单价烷基，其中该烷基可被一个或更多个基团 R^{70} 取代，其中 R^{70} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、羟基氨基、苯基、C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基，其中氨甲酰基、

氨磺酰基、氨基、羟基氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{71} 单取代或多重取代，其中 R^{71} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、氰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_5 烷基羰基，且 C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基可以是饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{71} 单取代或多重取代，而非 α 位的亚甲基可被氧、硫或任选经单取代的亚氨基代替，

R^{72} 代表相同或不同的选自以下组中的单价基团：氢、苯基、吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_{10} 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基，其中苯基、吡啶基、呋喃基、吡咯基及噻吩基可以未经取代，或可被基团 R^{27} 单取代或多重取代，而芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_{10} 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{73} 单取代或多重取代，其中 R^{73} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基及 C_1–C_5 烷氧基，

R^{74} 为选自以下组中的二价基团：亚苯基、亚吡啶基、亚噻吩基、亚呋喃基、亚吡咯基、芳基 C_1–C_5 亚烷基、C_1–C_{12} 亚烷基、C_1–C_5 亚烷基二氧基，其中亚苯基、亚吡啶基、亚噻吩基、亚呋喃基及亚吡咯基可以未经取代，或被基团 R^{73} 单取代或多重取代，而芳基 C_1–C_5 亚烷基、C_1–C_{12} 亚烷基及 C_1–C_5 亚烷基二氧基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{73} 单取代或多重取代，及

l 是 0 或 1。

选自 N–烷基–N–羟基酰胺的介质特别优选为通式（XXXII）至（XXXV）的化合物，其中

Alk^1 可相同或不同，且代表具有 1 至 10 个碳原子的、直链或分支或环状的、饱和或不饱和的单价烷基，其中该烷基可被一个或更多个基团 R^{70} 取代，R^{70} 可相同或不同，且选自：羟基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、

磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_5 羰基，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{71} 单取代或多重取代，其中 R^{71} 可相同或不同，且选自：羟基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、苯甲酰基、C_1–C_5 烷基、C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_5 烷基羰基，且 C_1–C_5 烷氧基及 C_1–C_5 羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{71} 单取代或多重取代，

R^{72} 可相同或不同，且代表选自以下组中的单价基团：氢、苯基、呋喃基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_{10} 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基，其中苯基及呋喃基可以未经取代，或被基团 R^{73} 单取代或多重取代，其中 R^{73} 可相同或不同，且选自：羧基及其酯或盐、氨甲酰基、苯基、C_1–C_5 烷基及 C_1–C_5 烷氧基，且芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_{10} 烷氧基及 C_1–C_{10} 羰基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{73} 单取代或多重取代，

R^{74} 代表选自以下组中的二价基团：亚苯基、亚呋喃基、芳基 C_1–C_5 亚烷基、C_1–C_{12} 亚烷基及 C_1–C_5 亚烷基二氧基，其中亚苯基及亚呋喃基可以未经取代，或被基团 R^{73} 单取代或多重取代，且芳基 C_1–C_5 亚烷基、C_1–C_{12} 亚烷基及 C_1–C_5 亚烷基二氧基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{73} 单取代或多重取代，及

l 是 0 或 1。

可用作介质的通式（XXXII）至（XXXV）化合物的实例为：

N–羟基–N–甲基苯并酰胺、

N–羟基–N–甲基苯磺酰胺、

N–羟基–N–甲基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–甲基呋喃–2–羧酰胺、

N–羟基–N–甲基噻吩–2–羧酰胺、

N,N–二羟基–N,N–二甲基邻苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基间苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基呋喃–3,4–二羧酸二酰胺、

N–羟基–N–叔丁基苯并酰胺、

N–羟基–N–叔丁基苯磺酰胺、

N–羟基–N–叔丁基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–叔丁基呋喃–2–羧酰胺、

N–羟基–N–叔丁基噻吩–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基邻苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基间苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基呋喃–3,4–二羧酸二酰胺、

N–羟基–N–环己基苯并酰胺、

N–羟基–N–环己基苯磺酰胺、

N–羟基–N–环己基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–环己基呋喃–2–羧酰胺、

N–羟基–N–环己基噻吩–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二环己基邻苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二环己基间苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N–二环己基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二环己基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二环己基呋喃–3,4–二羧酸二酰胺、

N–羟基–N–异丙基苯并酰胺、

N–羟基–N–异丙基苯磺酰胺、

N–羟基–N–异丙基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–异丙基呋喃–2–羧酰胺、

N–羟基–N–异丙基噻吩–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基邻苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基间苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基呋喃–3,4–二羧酸二酰胺、

N–羟基–N–甲基乙酰胺、

N–羟基–N–叔丁基乙酰胺、

N–羟基–N–异丙基乙酰胺、

N–羟基–N–环己基乙酰胺、

N–羟基–N–甲基新戊酰胺、

N–羟基–N–异丙基新戊酰胺、

N–羟基–N–甲基丙烯酰胺、

N–羟基–N–叔丁基丙烯酰胺、

N–羟基–N–异丙基丙烯酰胺、

N–羟基–N–环己基丙烯酰胺、

N–羟基–N–甲基甲烷磺酰胺、

N–羟基–N–异丙基甲烷磺酰胺、

N–羟基–N–异丙基甲基氨基甲酸酯、

N–羟基–N–甲基–3–氧代丁酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二苯甲酰基亚乙基二胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基琥珀酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基马来酸二酰胺、

N–羟基–N–叔丁基马来酸单酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基草酸二酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基磷酸二酰胺。

所用的选自N–烷基–N–羟基酰胺的介质优选为：

N–羟基–N–甲基苯并酰胺、

N–羟基–N–甲基苯磺酰胺、

N–羟基–N–甲基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–甲基呋喃–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基邻苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二甲基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N–羟基–N–叔丁基苯并酰胺、

N–羟基–N–叔丁基苯磺酰胺、

N–羟基–N–叔丁基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–叔丁基呋喃–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基对苯二甲酰胺、

N–羟基–N–异丙基苯并酰胺、

N–羟基–N–异丙基对甲苯磺酰胺、

N–羟基–N–异丙基呋喃–2–羧酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基对苯二甲酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二异丙基苯–1,3–二磺酸二酰胺、

N–羟基–N–甲基乙酰胺、

N–羟基–N–叔丁基乙酰胺、

N–羟基–N–异丙基乙酰胺、

N–羟基–N–环己基乙酰胺、

N–羟基–N–甲基新戊酰胺、

N–羟基–N–叔丁基丙烯酰胺、

N–羟基–N–异丙基丙烯酰胺、

N–羟基–N–甲基–3–氧代丁酰胺、

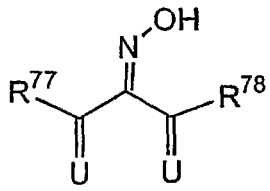
N,N'–二羟基–N,N'–二苯甲酰基亚乙基二胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基马来酸二酰胺、

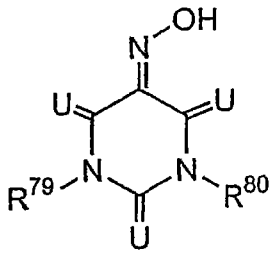
N–羟基–N–叔丁基马来酸单酰胺、

N,N'–二羟基–N,N'–二叔丁基草酸二酰胺。

此外，该介质优选可选自通式（XXXVI）及（XXXVII）的肟及其盐、醚或酯，



(XXXVI)



(XXXVII)

其中

U 可相同或不同，且代表 O、S 或 NR^{75}，其中 R^{75} 代表氢、羟基、甲酰基、氨甲酰基、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{76} 单取代或多重取代，其中 R^{76} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基及 C_1–C_5 烷氧基，且芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{76} 单取代或多重取代，

基团 R^{77} 及 R^{78} 可相同或不同，且代表卤素、羧基及其酯或盐，或具有上述 R^{75} 的定义，或连接形成环$[–CR^{81}R^{82}–]_m$，其中 m 为 2、3 或 4，且 R^{81} 及 R^{82} 可相同或不同，且选自：卤素、羧基及其酯或盐，或具有上述 R^{75} 的定义，及

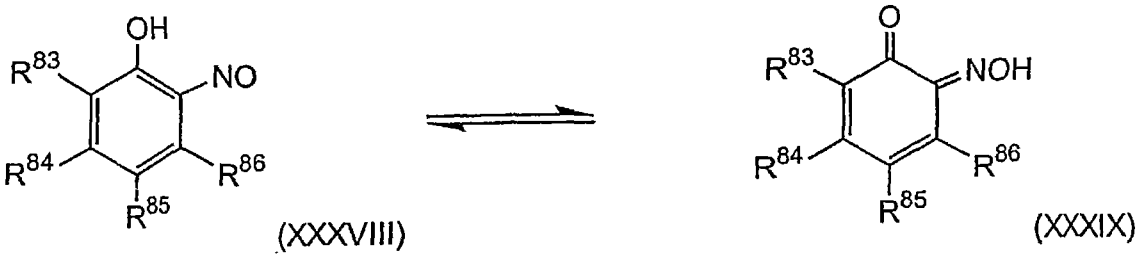
R^{79} 及 R^{80} 具有上述 R^{75} 的定义。

选自肟的介质特别优选为通式（XXXVI）的化合物，其中 U 代表 O 或 S，而其他基团具有上述的定义。该化合物的实例是 2–羟基亚氨基丙二酸二甲酯。

此外，选自肟的介质特别优选为通式（XXXVII）的环状酰脲的异亚硝基衍生物。该化合物的实例是 1–甲基紫尿酸、1,3–二甲基紫尿酸、硫代紫尿酸及阿脲–4,5–二肟。

选自肟的介质尤其优选为阿脲–5–肟水合物（紫尿酸）和／或其酯、醚或盐。

所述介质可选自通式（XXXVIII）或（XXXIX）的邻位亚硝基取代的芳族醇及其盐、醚或酯



(XXXVIII) (XXXIX)

其中

R^{83} 至 R^{86} 可相同或不同，且代表氢、卤素、羟基、甲酰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氰基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{10} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基、羰基 C_1–C_6 烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰、氨磺酰基、氨基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{87} 单取代或多重取代，其中 R^{87} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5 烷基及 C_1–C_5 烷氧基，其中芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{10} 烷基、C_1–C_5 烷氧基、C_1–C_{10} 羰基及羰基 C_1–C_6 烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{67} 单取代或多重取代，

或基团 R^{83} 至 R^{86} 可成对连结形成环 $[-CR^{88}R^{89}-]_i$，其中 i 具有上述的定义，或形成环 $[-CR^{90}=CR^{91}-]_k$，其中 k 具有上述的定义，其中 R^{88}、R^{89}、R^{90} 及 R^{91} 可相同或不同，且具有上述 R^{83} 至 R^{86} 的定义。

芳族醇优选应理解为酚或高度缩合的酚衍生物。选自邻位亚硝基取代的芳族醇的介质优选为通式（XXXVIII）或（XXXIX）的化合物，其是对经取代的酚实施亚硝基化而合成的。这些化合物的实例为：

2–亚硝基酚、

3–甲基–6–亚硝基酚、

2–甲基–6–亚硝基酚、

4–甲基–6–亚硝基酚、

3–乙基–6–亚硝基酚、

2–乙基–6–亚硝基酚、

4–乙基–6–亚硝基酚、

4–异丙基–6–亚硝基酚、

4–叔丁基–6–亚硝基酚、

2–苯基–6–亚硝基酚、

2–苄基–6–亚硝基酚、

4–苄基–6–亚硝基酚、

2–羟基–3–亚硝基苄醇、

2–羟基–3–亚硝基苯甲酸、

4–羟基–3–亚硝基苯甲酸、

2–甲氧基–6–亚硝基酚、

3,4–二甲基–6–亚硝基酚、

2,4–二甲基–6–亚硝基酚、

3,5–二甲基–6–亚硝基酚、

2,5–二甲基–6–亚硝基酚、

2–亚硝基间苯二酚、

4–亚硝基间苯二酚、

2–亚硝基苔黑素、

2–亚硝基间苯三酚、

4–亚硝基邻苯三酚、

4–亚硝基–3–羟基苯胺，及

4–硝基–2–亚硝基酚。

选自邻位亚硝基取代的芳族醇的介质优选为高度缩合的芳族醇的邻亚硝基衍生物。这些化合物的实例是：

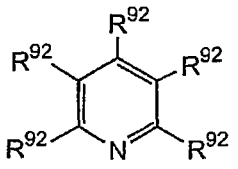
2–亚硝基–1–萘酚、

1–甲基–3–亚硝基–2–萘酚，及

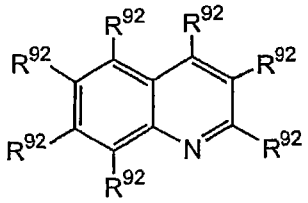
9–羟基–10–亚硝基菲。

此外，所述介体优选选自：羟基吡啶衍生物、氨基吡啶衍生物、羟基喹啉衍生物、氨基喹啉衍生物、羟基异喹啉衍生物、氨基异喹啉衍生物，它们具有相对于羟基或氨基处于邻位或对位的亚硝基或巯基取代基，所述化合物的互变异构体及其盐、醚及酯。

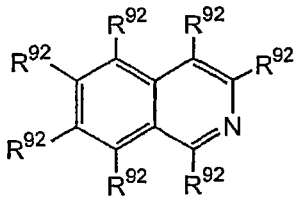
选自所述组中的介质优选为通式（XL）、（XLI）或（XLII）的化合物，及其互变异构体、盐、醚或酯



(XL)



(XLI)



(XLII)

其中，通式（XL）、（XLI）或（XLII）中两个互为邻位或对位的基团 R^{92} 代表羟基及亚硝基，或羟基及巯基，或亚硝基及氨基，

其余的基团 R^{92} 可相同或不同，且选自：氢、卤素、羟基、巯基、甲酰基、氰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5 烷基、C_1–C_{12} 烷基、C_1–C_5

烷氧基、C_1–C_{10}羰基、羰基 C_1–C_6烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{93} 单取代或多重取代，其中 R^{93} 可相同或不同，且选自：羟基、甲酰基、氰基、羧基及其酯或盐、氨甲酰基、磺酰基、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷氧基或 C_1–C_5烷基羰基，其中芳基 C_1–C_5烷基、C_1–C_{12}烷基、C_1–C_5烷氧基、C_1–C_{10}羰基及羰基 C_1–C_6烷基可为饱和或不饱和的、分支或非分支的，并且可被基团 R^{73} 单取代或多重取代，及

每二个基团 R^{92}、或二个基团 R^{93}、或 R^{92} 及 R^{93} 可经由桥$[-CR^{94}R^{95}-]_i$成对地相连结，其中 i 具有上述的定义，一个或更多个非相邻的基团 $-CR^{94}R^{95}-$可被氧、硫或任选被 C_1–C_5烷基取代的亚氨基代替，二个相邻的基团$-CR^{94}R^{95}-$可被基团$[-CR^{94}=CR^{95}-]$代替，其中 R^{94} 及 R^{95} 可相同或不同，且代表氢、羧基及其酯或盐、苯基、C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷氧基或 C_1–C_5烷基羰基。

所述介质特别优选为通式（XL）或（XLI）的化合物及其互变异构体、盐、醚或酯，其中在通式（XL）及（XLI）中两个互为邻位的基团 R^{92} 特别优选为羟基及亚硝基、或羟基及巯基、或亚硝基及氨基，而其余的基团 R^{92} 可相同或不同，且选自：氢、羟基、巯基、甲酰基、氨甲酰基、羧基及其酯或盐、磺酰基及其酯或盐、氨磺酰基、硝基、亚硝基、氨基、苯基、芳基 C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷氧基、C_1–C_5羰基、羰基 C_1–C_6烷基、二氧磷基、膦酰基、膦酰氧基及其酯或盐，其中氨甲酰基、氨磺酰基、氨基、巯基及苯基可以未经取代，或被基团 R^{93} 单取代或多重取代，而芳基 C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷基、C_1–C_5烷氧基、C_1–C_5羰基及羰基 C_1–C_6烷基可为饱和或不饱和的，分支或非分支的，并且可被基团 R^{93} 单取代或多重取代，R^{93} 具有上述的定义，且每二个基团 R^{93} 可经由桥$[-CR^{94}R^{95}-]_i$成对地相连接，其中 i 具有上述的定义，且 R^{94} 及

R^{95} 具有上述的定义，一个或更多个非相邻的基团–$CR^{94}R^{95}$–可被氧或任选被 C_1–C_5 烷基取代的亚氨基代替。

可用作介质的通式（XL）、（XLI）或（XLII）化合物的实例是：

2,6–二羟基–3–亚硝基吡啶、

2,3–二羟基–4–亚硝基吡啶、

2,6–二羟基–3–亚硝基吡啶–4–羧酸、

2,4–二羟基–3–亚硝基吡啶、

3–羟基–2–巯基吡啶、

2–羟基–3–巯基吡啶、

2,6–二氨基–3–亚硝基吡啶、

2,6–二氨基–3–亚硝基吡啶–4–羧酸、

2–羟基–3–亚硝基吡啶、

3–羟基–2–亚硝基吡啶、

2–巯基–3–亚硝基吡啶、

3–巯基–2–亚硝基吡啶、

2–氨基–3–亚硝基吡啶、

3–氨基–2–亚硝基吡啶、

2,4–二羟基–3–亚硝基喹啉、

8–羟基–5–亚硝基喹啉、

2,3–二羟基–4–亚硝基喹啉、

3–羟基–4–亚硝基异喹啉、

4–羟基–3–亚硝基异喹啉、

8–羟基–5–亚硝基异喹啉

以及这些化合物的互变异构体。

通式（XL）、（XLI）或（XLII）的介质更优选为：

2,6–二羟基–3–亚硝基吡啶、

2,6–二氨基–3–亚硝基吡啶、

2,6–二羟基–3–亚硝基吡啶–4–羧酸、

2,4–二羟基–3–亚硝基吡啶、

2–羟基–3–巯基吡啶、

2–巯基–3–吡啶酚、

2,4–二羟基–3–亚硝基喹啉、

8–羟基–5–亚硝基喹啉、

2,3–二羟基–4–亚硝基喹啉

以及这些化合物的互变异构体。

尤其优选的介质是：

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基（TEMPO）、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

PIPO（聚合物固定的哌啶基氧基）、

N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

1–羟基–1H–苯并三唑、

紫尿酸、

N–羟基乙酰苯胺

以及上述化合物的衍生物。

最优选为：

2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基（TEMPO）、

4–羟基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–氨基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–乙酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

4–苯甲酰氧基–2,2,6,6–四甲基哌啶–1–氧基、

PIPO（聚合物固定的哌啶基氧基）、

3–氨基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

4–氨基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–羟基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–甲氧基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,4–二甲氧基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

4,5–二甲氧基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,6–二羟基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,6–二甲氧基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

4–甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,4–二甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,5–二甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3,6–二甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–异丙基–6–甲基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

3–硝基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

4–硝基–N–羟基苯邻二甲酰亚胺、

1–羟基–1H–苯并三唑、

紫尿酸、

N–羟基乙酰苯胺、

3–亚硝基喹啉–2,4–二醇、

2,4–二羟基–3–亚硝基吡啶、

2,6–二羟基–3–亚硝基吡啶、

2,4–二亚硝基–1,3–二羟基苯、

2–亚硝基–1–萘酚–4–磺酸，及

1–亚硝基–2–萘酚–3,6–二磺酸。

在根据本发明的方法中，以所用有机硅化合物内包含的甲醇基的摩尔量为基准，介质的使用量优选为 0.01 至 100 摩尔%，更优选为 0.1 至 20 摩尔%，特别优选为 0.1 至 5 摩尔%。

可利用一种或更多种，优选利用一种或二种，更优选利用一种所述介质实施根据本发明的方法。该介质可溶解于有机相或水相中，或以承载的形式作为独立相。

根据本发明方法，通过氧化剂于原位由该介质制造对应的活性氧铵类物质，并且不加以分离。然而，在一个特别的具体实施方案中，以所用有机硅化合物中包含的甲醇基为基准，该介质也可在分离的预先的氧化反应中转化为活性氧铵类物质，加以分离并使摩尔量相等。

作为氧化剂优选使用空气、氧、过氧化氢、有机过氧化物、过硼酸盐或过硫酸盐、有机或无机过酸、过酸的盐及衍生物、氯、溴、碘、次卤酸及其盐，例如漂白液、卤代酸及其盐、卤酸及其盐、$Fe(CN)_6^{3-}$及 N–氯化合物。而氧化剂例如还可为金属氧化物或电解电池的正极。此外，所用氧化剂还可于原位制造，例如电化学通过水解，例如通过 N–氯化合物的水解，或通过氧化还原反应，例如在次氯酸盐或次溴酸盐溶液中，通过氯或溴在碱性溶液中的歧化作用，或例如次氯酸盐与溴化物之间的氧化还原反应而形成次溴酸盐。

盐类氧化剂优选为作为抗衡离子的钠、钾、钙、铵或四烷基铵。

该氧化剂可以单独使用，或作为任选均与酶组合的混合物加以使用。

在本发明的范畴内，酶一词还包括酶活性的蛋白质或肽或酶的辅基。在根据本发明的多组份系统中，作为酶优选使用 1.1.1 至 1.97 类氧化还原酶，该分类是依据国际酶命名法，Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology（Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc.，1992，第 24 至 154 页）。

优选使用下述种类的酶：

1.1 类的酶，包括所有对伯醇、仲醇及半缩醛起作用的脱氢酶，其具有 NAD^+或 $NADP^+$（亚类 1.1.1）、细胞色素（1.1.2）、氧（O_2）（1.1.3）、二硫化物（1.1.4）、醌（1.1.5）作为受体或具有其他受体（1.1.99）。

该类中特别优选为 1.1.5 类的酶，其具有醌作为受体，以及 1.1.3 类的酶，其具有氧作为受体。

此类中尤其优选为纤维二糖：

苯醌–1–氧化还原酶（1.1.5.1）。

此外，1.2 类的酶也是优选的。该酶的分类包括将醛氧化成对应的酸或酮基的酶。受体可为 NAD^+、$NADP^+$（1.2.1）、细胞色素（1.2.2）、氧（1.2.3）、硫化物（1.2.4）、铁硫蛋白（1.2.5）或其他受体（1.2.99）。

此处，特别优选为（1.2.3）组的酶，其具有氧作为受体。

此外，1.3 类的酶也是优选的。此类包括作用于供体的 CH–CH 基的酶。相应的受体为 NAD^+、$NADP^+$（1.3.1）、细胞色素（1.3.2）、氧（1.3.3）、醌或相关化合物（1.3.5），铁硫蛋白（1.3.7）或其他受体（1.3.99）。

此处，特别优选为胆红素氧化酶（1.3.3.5）。同样特别优选为（1.3.3）类的酶，其具有氧作为受体，及（1.3.5）类的酶，其具有醌等作为受体。

此外，作用于供体的 $CH–NH_2$ 基的 1.4 类的酶也是优选的。对应的受体为 NAD^+、$NADP^+$（1.4.1）、细胞色素（1.4.2）、氧（1.4.3）、二硫化物（1.4.4）、铁硫蛋白（1.4.7）或其他受体（1.4.99）。

此处，特别优选为 1.4.3 类的酶，其具有氧作为受体。

此外，作用于供体的 CH–NH 基上的 1.5 类的酶也是优选的。对应的受体为 NAD^+、$NADP^+$（1.5.1）、氧（1.5.3）、二硫化物（1.5.4）、醌（1.5.5）或其他受体（1.5.99）。

此处，特别优选为具有氧（1.5.3）及醌（1.5.5）作为受体的酶。

此外，作用于 NADH 或 NADPH 的 1.6 类的酶也是优选的。该受体为 $NADP^+$（1.6.1）、血红素蛋白质（1.6.2）、二硫化物（1.6.4）、醌（1.6.5）、NO_2 基（1.6.6）及黄素（1.6.8）或一些其他的受体（1.6.99）。

此处，特别优选为具有醌作为受体的 1.6.5 类的酶。

此外，优选为 1.7 类的酶，其作用于其他 NO_2 化合物作为供体且具有细胞色素（1.7.2）、氧（O_2）（1.7.3）、铁硫蛋白（1.7.7）或其他（1.7.99）作为受体。

此处，特别优选为具有氧作为受体的 1.7.3 类。

此外，优选为 1.8 类的酶，其作用于硫基上作为供体，并且具有 NAD^+ 及 $NADP^+$（1.8.1）、细胞色素（1.8.2）、氧（1.8.3）、二硫化物（1.8.4）、醌（1.8.5）、铁硫蛋白（1.8.7）或其他（1.8.99）作为受体。

特别优选为 1.8.3 类，其具有氧（O_2）作为受体，以及（1.8.5）类，其具有醌作为受体。

此外，优选为 1.9 类的酶，其作用于血红素基作为供体，并且具有氧（O_2）（1.9.3）、NO_2 化合物（1.9.6）及其他（1.9.99）作为受体。

此处，特别优选为 1.9.3 组，其具有氧（O_2）作为受体（细胞色素氧化酶）。

此外，优选为 1.12 类的酶，其作用于氢作为供体。该受体为 NAD^+ 或 $NADP^+$（1.12.1）或其他（1.12.99）。

此外，优选为 1.13 及 1.14 类的酶（氧化酶）。

此外，优选为 1.15 类的酶，其作用于超氧化物基作为受体。此处，特别优选为超氧化物歧化酶（1.15.1.1）。

此外，优选为 1.16 类的酶。NAD^+ 或 $NADP^+$（1.16.1）或氧（O_2）（1.16.3）作为受体。

此处，特别优选为 1.16.3.1 类的酶（铁氧化酶，如血浆铜蓝蛋白）。

此外，优选的酶属于 1.17 组（作用于 CH_2 基，其被氧化为–CHOH–）、1.18 组（作用于还原型的铁氧化还原蛋白作为供体）、1.19 组（作用于还原型的黄素氧化还原蛋白作为供体）及 1.97 组（其他氧化还原酶）。

此外，特别优选为 1.11 组的酶，其作用于过氧化物上作为受体。一些亚类（1.11.1）包含过氧化物酶。

此处，特别优选为细胞色素-C-过氧化物酶（1.11.1.5）、过氧化氢酶（1.11.1.6）、过氧化物酶（1.11.1.7）、碘化物过氧化物酶（1.11.1.8）、谷胱甘肽过氧化物酶（1.11.1.9）、氯化物过氧化物酶（1.11.1.10）、L-抗坏血酸过氧化物酶（1.11.1.11）、磷脂－氢过氧化物－谷胱甘肽－过氧化物酶（1.11.1.12）、锰过氧化物酶（1.12.1.13）、二芳基丙烷过氧化物酶（木质素酶，木质素过氧化物酶）（1.11.1.14）。

尤其优选为 1.10 类的酶，其作用于联苯酚及相关化合物。其催化联苯酚及抗坏血酸的氧化作用。NAD^+、$NADP^+$（1.10.1）、细胞色素（1.10.2）、氧（1.10.3）或其他（1.10.99）作为受体。

其中特别优选为 1.10.3 类的酶，其具有氧（O_2）作为受体。此类酶中优选为邻苯二酚氧化酶（酪氨酸酶）（1.10.3.1）、L-抗坏血酸氧化酶（1.10.3.3）、邻氨基苯酚氧化酶（1.10.3.4）及漆酶（苯二酚：氧（Oxigen）氧化还原酶）（1.10.3.2），尤其优选为漆酶（苯二酚：氧氧化还原酶）（1.10.3.2）。

所述的酶是可商购的，或可根据标准方法制得。作为用于制造酶的生物例如可使用：植物、动物细胞、细菌及真菌。原则上，自然存在的生物以及通过基因技术变异的生物均可作为酶的生产者。部分单细胞或多细胞生物，尤其是细胞培养物，同样可作为酶的生产者。尤其优选的酶，例如选自 1.11.1 组，但特别是 1.10.3 组，以及特别用以制造漆酶，例如白腐菌，如侧耳属、射脉菌属（Phlebia）及栓菌属（Trametes）。

所用氧化剂的浓度优选为 0.1 M 至其各自的饱和浓度。

以所用有机硅化合物中包含的甲醇基的摩尔量为基准，若根据本发明的方法中所用的氧化剂是 2-电子氧化剂，则其使用量优选为 0.1 至 125 摩尔%，更优选为 50 至 110 摩尔%，特别优选为 75 至 105 摩尔%。以所用有机硅化合物中包含的甲醇基的摩尔量为基准，若根据本发明的方法中所用的氧化剂是 1-电子氧化剂，则其使用量优选为 0.2 至 250 摩

尔%，更优选为 100 至 220 摩尔%，特别优选为 150 至 210 摩尔%。优选为 2-电子氧化剂。

用作氧化剂的金属氧化物在反应介质中的溶解度优选为 1 克 / 升。优选为氧化铋(III)、氧化铱(III)、氧化铈(IV)、氧化钴(II)、氧化钴(III)、氧化铁(III)、氧化锰(IV)、氧化锡(IV)、氧化铌(V)、氧化锑(V)、氧化铟(III)、氧化汞(II)、氧化铅(IV)、氧化银(I)、氧化铜(II)及氧化钯(II)。

特别优选为氧化铅(IV)、氧化锰(IV)、氧化银(I)、氧化铜(II)及氧化钯(II)。

用于氧化作用的电解电池的电极可相同或不同。其优选包括碳、铁、铅、二氧化铅、铜、镍、锌、镉、汞、钽、钛、银、铂、镀铂的铂、钯、铑、金或所述化合物的合金。

特别优选为不锈钢、钽、钛、铑、铂或金。该电极尤其优选包括不锈钢，优选为 1.4xxx 组的不锈钢（依据 DIN 17850）。

该电极任选可用其他物质通过蒸镀、溅射、电镀或类似方法加以涂覆。可根据合适的方法使电极的表面积增大，如研磨、抛光、喷砂、蚀刻或腐蚀。

其他可用的添加剂是：卤素，如溴；或盐，如碱金属、碱土金属或铵的卤化物、硫酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐；磷酸及其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐，或二氧化碳。这些添加剂可加入氧化剂、或含有氧化剂的相、或具有待氧化的甲醇基的有机硅化合物、或包含具有待氧化的甲醇基的有机硅化合物的相，其任选被溶解，或任选以溶解的方式添加至反应混合物作为其他成分。

在用次氯酸盐实施氧化作用的过程中，以次氯酸盐的使用量为基准，溴或溴化物的添加量例如优选为 0.01 至 100 摩尔%。溴或溴化物的添加量更优选为 1 至 50 摩尔%。

根据本发明的方法可在均匀的 1 相系统或在 2 相或多相系统内实施，优选为 2 相反应系统。

在一个特别优选的具体实施方案中，使用的 2 相反应系统包括含有液态有机硅化合物的相，该相包含具有甲醇基的待氧化的有机硅化合物及任选的一种或更多种有机溶剂，以及含有氧化剂且不含液态有机硅化合物的相。

含有氧化剂且不含液态有机硅化合物的相优选为水相。该水相的 pH 值优选为 4 至 14，更优选为 6 至 12。优选通过添加缓冲液，如碳酸氢钠、磷酸氢二钠或磷酸二氢钠，或缓冲液混合物；或酸，如二氧化碳、磷酸、盐酸或硫酸；或碱，如 NaOH，以调节所期望的 pH 值。

在一个更优选的具体实施方案中，根据本发明的方法作为 2 相反应系统可在使用或不使用额外溶剂的情况下加以实施，本发明方法优选在不使用额外溶剂的情况下实施。

合适的额外的溶剂是极性或非极性溶剂以及这些溶剂互相或与水的任意混合物。合适的有机溶剂例如是：具有 1 至 20 个碳原子的直链或分支型的饱和或不饱和的脂族烃类、具有 5 至 20 个碳原子的饱和或不饱和的环状脂族烃类或具有 5 至 20 个碳原子的芳烃，其中一个或更多个氢原子或一个或更多个碳原子可被杂原子取代。

优选为具有 1 至 16 个碳原子的直链或分支型的饱和或不饱和的脂族烃类、具有 5 至 16 个碳原子的饱和或不饱和的环状脂族烃类或具有 6 至 16 个碳原子的芳烃，其中一个或更多个氢原子可以互不相关地被 F、Cl、Br、NO_2 或 CN 取代，或一个或更多个 CH_2 基可以互不相关地被 O、NH、C=O、S、S=O、SO_2 或 P=O 取代，或一个或更多个 CH 基可以互不相关地被 N 或 P 取代，或季碳原子可被硅取代。

合适的有机溶剂的实例是：己烷、石油醚、环己烷、十氢化萘、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2–二氯乙烷、氯苯、苯、甲苯、1–氯化萘、碳酸亚乙酯、二氧化碳、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈、乙酰胺、四氢–1,3–二甲基–2(1H)–嘧啶酮（DMPU）、六甲基磷酰三胺（HMPT）、二甲基亚砜（DMSO）、环丁砜、二乙基醚、甲基叔丁基醚、乙二醇二甲

基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、丙酮、二异丙基酮及聚二甲基硅氧烷。

以有机溶液为基准，所用具有甲醇基的待氧化的有机硅化合物的浓度为 0.1 至 100 重量%，优选为 1 至 50 重量%。

若根据本发明的方法在 2 相反应系统内实施，则甲醇基的定量转化需强烈混合两个反应相以实现大的反应内表面。相的强烈混合可利用紊流或原则上利用所有已知的混合系统，如静态混合元件或混合喷嘴、搅拌器、超声波、电场、磁场或电磁场等，或利用上述方式的组合。例如乌尔曼化工大辞典（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）第 B2 卷，第 5 版，VCH Weinheim，1988，第 24–1 至 25–13 及 25–19 至 25–21 页；第 B4 卷，第 5 版，VCH Weinheim，1992，第 561 至 586 页给出了关于最重要的具体实施方案的概述。

根据本发明的方法优选在 2 相反应系统内加以实施，从而使小于或等于 200 微米的平均粒径存在于连续相内。

根据本发明方法，优选在–100 至+150℃，更优选在–50 至+100℃，特别优选在–20 至+50℃的温度下实施反应。

反应时间优选为 0.1 秒至 72 小时，更优选为 1 秒至 24 小时，特别优选为 1 秒至 10 小时，尤其优选为 1 秒至 5 小时。

根据本发明的方法可在与其相适应的反应器系统内，如分批式反应器、级联的分批式反应器、循环反应器、流体管、管式反应器、微反应器、离心泵以及它们的任意组合，以分批、半连续或完全连续的方式加以实施。例如乌尔曼化工大辞典（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）第 B4 卷，第 5 版，VCH Weinheim，1992，第 87 至 120 页给出了关于最重要的具体实施方案的概述。该反应优选在 2 相反应系统中以连续的方式加以实施。

根据本发明的方法与现有技术相比具有一系列的优点。其实施简单，无需特别复杂的装置，并且由于反应温度低并且催化使用所用的介质，

因而成本低廉并且保护资源。因为甲醇基几乎定量地被选择性氧化，与根据现有技术所述方法的产率相比，即使在高聚的聚有机硅氧烷及有机硅氧烷树脂的情况下，仍获得突出的反应产率。此外，几乎不形成副产品，而且该反应产物可以简单的方式方法加以分离。此外，相对温和的反应条件允许在具有敏感取代基的有机硅化合物的情况下仍能应用根据本发明的方法。该方法可以连续的方式并且即使在任选不额外使用有机溶剂的情况下加以实施，这体现了在成本、空间－时间产率及持久的环境相容性方面的进一步优点。

如希望，根据本发明方法制得的有机硅化合物可进一步加以改性。

若根据本发明所制通式（I）的有机硅化合物中 $a+b+c+d=4$，即硅烷，则根据取代基 X 的种类以本领域技术人员所熟知的方式，实施烷氧基化（X 代表氯原子），实施水解或（共）缩合而生成有机聚硅氧烷（X 代表氯原子、羟基、甲氧基或乙氧基），或与具有终端羟基的直链有机聚硅氧烷以及与含有硅烷醇基的有机硅氧烷树脂实施共缩合（X 代表氯原子、羟基、甲氧基或乙氧基）。

若根据本发明所制通式（I）的有机硅化合物中 $a+b+c+d \leq 3$，即有机硅氧烷，则可以本领域技术人员所熟知的方式用其他的有机聚硅氧烷加以平衡，优选为选自：具有终端三有机基甲硅烷氧基的直链有机聚硅氧烷、具有终端羟基直链有机聚硅氧烷、环状有机聚硅氧烷及包含二有机基硅氧烷单元及单有机基硅氧烷单元的共聚体，或用含有硅烷醇基的有机硅氧烷树脂加以平衡，其中例如可以调节所期望的分子量，以及分子中羰基有针对性的分布及任选引入其他的官能团。

作为具有终端羟基的直链有机聚硅氧烷优选使用下式者

$$HO(SiR^{100}_2O)_pH \qquad (XLIII),$$

作为具有终端三有机基甲硅烷氧基的直链有机聚硅氧烷优选使用下式者

$R^{100}{}_3SiO(SiR^{100}{}_2O)_qSiR^{100}{}_3$ (XLIV),

作为环状有机聚硅氧烷优选使用下式者

$(SiR^{100}{}_2O)_r$ (XLV),

作为包含下式单元的共聚物

$R^{100}{}_3SiO_{1/2}$、$R^{100}{}_2SiO$ 及 $R^{100}SiO_{3/2}$

以及作为含有硅烷醇基的有机硅氧烷树脂，优选使用包含下式单元者

$[R^{100}{}_3SiO_{1/2}]$及$[SiO_{4/2}]$，其还额外含有 Si 键结的 OH 基，

其中

R^{100} 均可相同或不同，且具有上述 R 的定义，

p 是 0 或 1 至 2000 的整数，

q 是 0 或 1 至 2000 的整数，及

r 是 3 至 12 的整数。

在任选实施的共缩合作用或平衡作用中所用的有机聚硅氧烷与根据本发明所制有机硅化合物的比例，仅通过在任选实施的共缩合作用或平衡作用中产生的有机硅化合物中羰基的期望的比例，以及通过所期望的平均链长度而加以确定。

任选随后实施的烷氧基化反应、水解反应、缩合反应、共缩合反应或平衡反应可以本领域技术人员所熟知的方式方法进行。

一方面，具有羰基的有机硅化合物的特征在于，与亲核试剂相比具有高反应性，并因而具有宽的反应谱；另一方面，在于对羰基典型的氧化还原法的灵敏度。具有羰基的有机硅化合物可能的用途非常广泛。

因为具有 O–、N–及 S–亲核试剂的羰基具有高反应性，具有羰基的有机硅化合物突出地适合于，例如：对适当材料的永久处理，如天然纤维（如羊毛、丝、棉、角蛋白纤维）、纤维素及纤维素纤维，及其与人造纤维，如聚丙烯纤维、聚酯纤维或聚酰胺纤维的混纺织物。典型的目标效果例如为柔软、流动感、提高的弹性、抗静电特性、低摩擦值、表面光滑度、光泽、褶皱恢复性、染色牢度性、耐洗性、亲水性、抗撕裂扩展强度、降低的起球倾向、免烫及去污特性、提高的穿着舒适度、对洗涤及护理程序的高耐性、提高的工业可加工性，如加工速率及生产速率。

此外，具有羰基的有机硅化合物适合作为皮革的鞣制及修整的辅助性物质，以及作为纸张的上胶及表面最后加工的辅助性物质。具有羰基的有机硅化合物还可用作涂料及清漆的添加剂，例如用于降低表面粗糙度，并因此降低清漆的滑动阻力。

其他可能的用途是：将具有羰基的有机硅化合物用作化妆品配制品的添加剂，例如皮肤护理剂，用作洗发剂中的润发剂，或用于聚合物基材中香味剂的可逆固定，用于实现低分离特性，用作建筑物防护剂以及用作表面活性的试剂，如清洁剂、表面活性剂、乳化剂、消泡剂及泡沫稳定剂。

此外，具有羰基的有机硅化合物可用作控制自由基聚合作用过程的自由基转移剂，作为化学原料，例如用于制造塑料或树脂，以及用作进一步合成的中间产物。所以，醛基及酮基可根据羰基化学的所属领域技术人员熟知的方法任意地进一步改性，例如通过（半）缩醛作用、氧化、还原、与胺反应生成亚胺，以及用于形成希夫（Schiff）碱、肟、腙或卡巴腙，与 CH–酸性化合物反应，或用作 CH–酸性反应成分。

具体实施方式

下述方法实施例用于阐述明本发明。

实施例 1：

将 121 克 OH 含量为 3.2%的 3–羟基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在 400 毫升二氯甲烷中、1.90 克（11 毫摩尔）4–羟基 TEMPO、50 毫升饱和碳酸氢钠溶液及 2.27 克（22 毫摩尔）溴化钠冷却至–10℃，在锚式搅拌器（2000 rpm；Heidolph 公司的 RZR 型搅拌器）的强烈搅拌下，在彻底冷却的条件下于 200 秒内加入 177 克工业漂白液（含量约为 1.8 M，通过添加 2 N 硫酸调节 pH 至 9.5）。在此情况下，形成悬浮液状的白色混合物，其中平均粒径约为 100 至 150 μm 的硅油小液滴分散于连续的水相中。约 5 分钟后，该相分离，并用 NMR 谱检测含有产物的有机相。产率（标准分析）：96%的 Si 键结 2–甲酰基乙基，4%的未反应的羟基丙基。

实施例 1 的对比实验：

重复实施例 1，区别在于：用具有长 25 毫米的圆柱形磁力搅拌小棒的磁力搅拌器（IKA Labortechnik 公司的 IKAMAG® RCT）代替锚式搅拌器或浆式搅拌器，并以 1000 rpm 的转速加以搅拌。所形成的分散体具有明显更粗的颗粒，且具有平均粒径大于 500 微米的硅油小液滴。产物相分离之后，对该有机相实施 NMR 谱检测。产率（标准分析）：46%的 Si 键结 2–甲酰基乙基，54%的未反应的羟基丙基。

实施例 2：

将 121 克 OH 含量为 1.25%的 3–羟基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、950 毫克（5.5 毫摩尔）的 4–羟基–TEMPO、50 毫升的饱和碳酸氢钠溶液及 1135 毫克（11 毫摩尔）的溴化钠冷却至–10℃，在强烈搅拌及彻底冷却的条件下迅速加入 77 克工业漂白液（含量约为 1.9 M，通过添加 2 N 硫酸调节 pH 至 9.5）。约 15 分钟后，该相分离，并用 NMR 谱检测含有产物的有机相。产率（标准分析）：95%的 Si 键结 2–甲酰基乙基，5%的未反应的羟基丙基。

实施例 3：

重复实施例 2 的反应，区别在于：使用 100 克于表 1 中进一步限定的、于侧链由 3–羟基丙基官能化的、具有三甲基甲硅烷基端基的聚二甲基硅氧烷，其中 4–羟基–TEMPO、饱和的 $NaHCO_3$ 溶液、溴化钠及漂白液的使用量列于表中。反应结束时，用浓度为 10%的 HCl（含水）（pH = 6 至 7）中和该反应混合物。分离有机硅化合物的相之后，在真空中去除所有挥发性成分，并加以过滤，制得具有三甲基甲硅烷基端基、于侧链由甲酰基乙基官能化的聚二甲基硅氧烷，其是基本上无色透明的油。

表 1

实施例	3a	3b	3c
OH 含量 [%]	1.34	0.85	0.6
4–OH–Tempo [克]	0.8	0.5	0.375
$NaHCO_3$ 溶液 [毫升]	45	30	20
NaBr [克]	1.0	0.6	0.45
反应时间 [分钟]	15	25	35
产率	98.2	96.4	95.5

实施例 4：

与实施例 3 相类似，使 100 克具有于表 2 中进一步限定的甲醇基侧基或端基（甲醇油）的直链聚二甲基硅氧烷转化成对应的甲酰基官能化的聚二甲基硅氧烷。

表 2

甲醇油	取代基	取代基的种类	OH 含量[%]
A	聚氧化烯基 $-C_3H_6-(C_2H_4O)_6-(C_4H_8O)_{14}H$	侧基	0.7
B	聚氧化烯基 $-C_3H_6-(C_2H_4O)_{20}-(C_4H_8O)_{20}H$	侧基	0.48
C	3–[2–乙基–3–羟基–3–(羟甲基)丙氧基]丙基	α,ω–端基	1.55
D	4–羟基–2–甲基丁基	侧基	0.44
E	3–羟基丙基	单官能	1.02

表 3 所示为合成条件。

表 3

实施例	4a	4b	4c	4d	4e
甲醇油	A	B	C	D	E
其他 LSM	–	甲苯	–	–	乙酸乙酯
4–OH–Tempo [克]	0.44	0.30	0.98	0.275	0.33
$NaHCO_3$ 溶液 [毫升]	25	15	52	15	18
NaBr [克]	0.52	0.36	1.17	0.33	0.39
反应时间 [分钟]	30	45	12	35	10
产率	96.3	97.6	92.4	98.1	95.9

实施例 5：

制造下述溶液：

溶液 1：将 430 毫克（2.5 毫摩尔，1.0 摩尔%）4–羟基–TEMPO 溶解于 1000 克 OH 含量为每克 0.5 毫摩尔的、3–羟基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷中。

溶液 2：将 2 升次氯酸钠溶液（工业漂白液）用约 80 毫升 20%的硫酸调节 pH 值至 9.5。含量约为 1.9 M。

溶液 3：84.9 克溴化钠在 313 毫升水中。

利用计量泵将溶液 1、2 及 3 从贮存器经由静态混合元件泵入 20 米长的卷成螺旋状的钛管内（内径为 3 毫米，外径为 4.1 毫米）。溶液 1 的泵送速率为 400 毫升 / 分钟，溶液 2 为 130 毫升 / 分钟，而溶液 3 为 0.5 升 / 小时。将该反应混合物收集在容器内，并任选用乙酸酯稀释。将该有机相分离。于真空中去除所有挥发性成分，并加以过滤，制得于末端

由甲酰基乙基官能化的聚二甲基硅氧烷，其是基本上无色透明的油。产率：90%的具有 Si 键结 2-甲酰基乙基的硅油（NMR 定量分析）。

实施例 6：

利用实施例 5 中所用的 3-羟基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷，以分批的方式实施其他的氧化作用。所用反应物、实验条件及产率参见表 4。

表 4

催化剂 / 辅催化剂（摩尔%）*	氧化剂（摩尔%）*	反应介质	反应温度（℃）	反应时间	产率（%）
4–羟基–TEMPO (1), KBr (1)	NaOCl (120)	乙酸乙酯 / 水	20	5 分钟	95
4–羟基–TEMPO (2.5), KBr (1)	NaOCl (120)	不含有机溶剂	10 ~ 25	3 分钟	92
4–乙酰胺基–TEMPO (2)	NaOBr (110)	甲苯/水	10	2 分钟	97
TEMPO (0.1)	N–氯琥珀酰亚胺 (1.1)	$CHCl_2$	5	20 分钟	98
TEMPO (1)	$PhI(OAc)_2$ (110)	CH_2Cl_2	20	2 小时	80
TEMPO (1)	$KHSO_5$ (110)	CH_2Cl_2	20	5.5 小时	75
TEMPO (1), $Bu_4N^+Br^-$ (2)	过硫酸氢钾制剂 (200)	CH_2Cl_2	20	1.2 小时	70
TEMPO (1)	间氯对苯甲酸	CH_2Cl_2	5	35 分钟	75
4–羟基–TEMPO (5), CuCl (10)	O_2	DMF	25	3 小时	90
TEMPO (10), 漆酶 (1000 nkat./g 硅氧烷)	O_2	乙腈/0.1 M NaOAc(pH5.0)	38	2 天	70
TEMPO (10), 漆酶 (1000 nkat./g 硅氧烷)	O_2	THF/0.1 M NaOAc(pH5.1)	39	3 天	71
TEMPO (10), 漆酶 (500 nkat./g 硅氧烷)	O_2	不含有机溶剂	40	2 天	65
TEMPO (2.5), $RuCl_2(PPh_3)_3$ (2.5)	O_2	不含有机溶剂	100	5 小时	90

*基于甲醇基的摩尔量