



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0209292-1

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0209292-1

(22) Data do Depósito : 25/04/2002

(43) Data da Publicação do Pedido : 07/11/2002

(51) Classificação Internacional : C11D 3/39; B01J 31/18; D21C 9/10; D21C 9/16; C07D 213/70; C07D 213/61; C07D 213/77; C07D 213/74; C07D 213/30; C07D 301/12; C07F 13/00

(30) Prioridade Unionista : 30/04/2001 EP 01 810425.7; 13/12/2001 CH 2278/01

(54) Título : Composto de complexo de metal, agente de lavagem, limpeza, desinfecção ou alveijamento, e preparação sólida.

(73) Titular : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., Sociedade Suíça. Endereço: Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Suíça (CH).

(72) Inventor : Gunther Schlingloff. Endereço: Ruetiring 23, CH-4125 Riehen, Suíça. Cidadania: Suíça.; Torsten Wieprecht. Endereço: Rebacker 52, D-79650 Schopfheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Frank Bachmann. Endereço: Pochgasse 25, D-79104 Freiburg, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Joseph Dannacher. Endereço: Peter Ochs-Strasse 33, CH-4059 Basel, Suíça. Cidadania: Suíça.; Marie-Josee Dubs. Endereço: 49, Rue Jean-Jacques Henner, F-68130 Wittersdorf, França. Cidadania: Francesa.; Menno Hazenkamp. Endereço: Obere Weid 10, CH-4125 Riehen, Suíça. Cidadania: Holandesa.; Grit Haensler. Endereço: Otto-Brunfels-Strasse 1, D-79395 Neuenburg, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Brigitte Schmidt. Endereço: Talweg 27, D-79540 Loerrach, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Albert Schneider. Endereço: Blaeserstrasse 68, D-79576 Weil Am Rhein, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Peter Weingartner. Endereço: Hauptstrasse 87, CH-4457 Diegten, Suíça. Cidadania: Suíça.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 29/04/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTO DE COMPLEXO DE METAL, AGENTE DE LAVAGEM, LIMPEZA, DESINFECÇÃO OU ALVEJAMENTO, E PREPARAÇÃO SÓLIDA**".

5 A presente invenção se refere a compostos de complexos de metais com ligantes de terpiridina como catalisadores de oxidação. A presente invenção se refere também a formulações que compreendem tais compostos de complexos de metais, a novos compostos de complexos de metais e a novos ligantes.

10 Os compostos de complexos de metais são usados especialmente para aperfeiçoar a ação de peróxidos, por exemplo no tratamento de material têxtil, sem ao mesmo tempo causar qualquer dano apreciável a fibras e tingimentos.

Agentes de alveamento que contêm peróxido são usados em processos de lavagem e limpeza há algum tempo. Eles têm uma excelente
15 ação em uma temperatura de líquido de 90°C e acima desta, mas seu desempenho diminui notavelmente com temperaturas mais baixas. É sabido que vários íons de metais de transição, adicionados na forma de sais adequados, ou compostos de coordenação que contêm tais cátions catalisam a decomposição de H_2O_2 . Dessa maneira, é possível aumentar a ação de alveamento de H_2O_2 ou de precursores que liberam H_2O_2 , ou de outros peroxo compostos, cuja ação de alveamento é insatisfatória a temperaturas mais
20 baixas. Particularmente significativas para fins práticos são aquelas combinações de íons de metais de transição e ligantes cuja ativação de peróxido manifesta-se em um aumento de tendência para oxidação em relação a substratos e não apenas em uma desproporção semelhante a catalase. Essa última ativação, que tende em maior extensão a ser indesejável no
25 presente caso, poderia prejudicar os efeitos de alveamento de H_2O_2 e de seus derivados que são insuficientes em baixas temperaturas.

Em relação a ativação de H_2O_2 ter ação de alveamento eficaz,
30 variantes mononucleares e polinucleares de complexos de manganês com vários ligantes, especialmente com 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoano e opcionalmente ligantes em pontes que contêm oxigênio, são correntemente

considerados como sendo especialmente eficazes. Tais catalisadores apresentam estabilidade adequada sob condições práticas e, com Mn^{n+} , contêm um cátion de metal ecologicamente aceitável, mas seu uso é infelizmente associado a um considerável dano a corantes e fibras.

5 O objetivo da presente invenção foi, portanto, proporcionar catalisadores de complexos de metais aperfeiçoados para processos de oxidação que satisfazem as demandas acima e, especialmente, aperfeiçoam a ação de peróxido de hidrogênio em uma faixa de campos de uso extremamente ampla sem dar origem a qualquer dano apreciável.

10 A invenção conseqüentemente refere-se ao uso de compostos de complexos de metais de fórmula



onde Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,

X é um radical de coordenação ou de formação de ponte,

15 n e m são cada um independentemente do outro um número inteiro que apresenta um valor de 1 a 8,

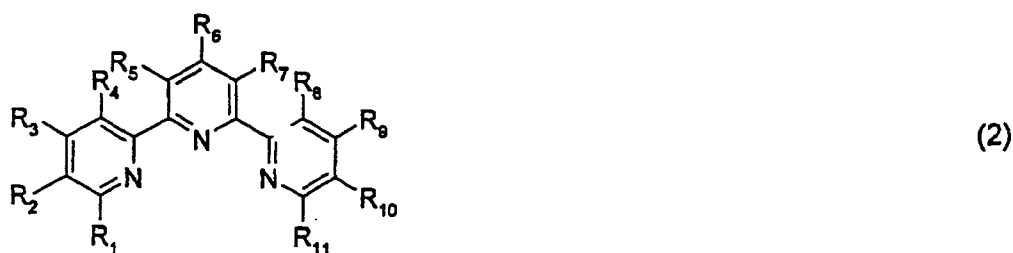
p é um número inteiro que apresenta um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo de metal,

Y é um contra-íon,

20 q = z/(carga de Y), e

L é um ligante de fórmula



onde

25 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ e R_{11} são cada um independentemente do outro hidrogênio; C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$ onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou $-OR_{13}$ onde R_{13} é em cada caso hidrogênio ou

C_1-C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$ onde R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ onde R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C_1-C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída, ou R_{14} e R_{15} , juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituídos ou substituídos, que poderão opcionalmente conter de forma adicional heteroátomos;

com a condição de que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} não sejam simultaneamente hidrogênio,

como catalisadores para reações de oxidação.

Os radicais C_1-C_{18} alquila mencionados são geralmente, por exemplo, radicais alquila de cadeia linear ou ramificada, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila ou pentila, hexila, heptila ou octila de cadeia linear ou ramificada. Dá-se preferência a radicais C_1-C_{12} alquila, especialmente radicais C_1-C_8 alquila e mais especialmente radicais C_1-C_4 alquila. Os radicais alquila mencionados podem ser não-substituídos ou substituídos, por exemplo por hidroxila, C_1-C_4 alcóxi, sulfo ou por sulfato, especialmente por hidroxila. Os radicais alquila não-substituídos correspondentes são preferidos. Dá-se preferência muita especial a metila e etila, especialmente metila.

Exemplos de radicais arila que geralmente são levados em consideração são fenila ou naftila não-substituídas ou substituídas por C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di- C_1-C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi. Substituintes preferidos são C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi, fenila e hidróxi. Dá-se especial preferência aos radicais fenila correspondentes.

Halogênio é geral e especialmente cloro, bromo ou flúor, sendo dada especial preferência ao cloro.

Exemplos de cátions que geralmente são levados em consideração são cátions de metais alcalinos, tais como lítio, potássio e especialmente sódio, cátions de metais alcalino-terrosos, tais como magnésio e cálcio, e

cátions de amônio. Os cátions de metais alcalinos correspondentes, especialmente sódio, são preferidos.

Íons metálicos adequados para Me são, por exemplo, manganês nos estados de oxidação II-V, titânio nos estados de oxidação III e IV, ferro nos estados de oxidação I a IV, cobalto nos estados de oxidação I a III, níquel nos estados de oxidação I a III e cobre nos estados de oxidação I a III, com especial preferência sendo dada a manganês, especialmente manganês nos estados de oxidação II a IV, preferencialmente no estado de oxidação II. Também de interesse são titânio IV, ferro II-IV, cobalto II-III, níquel II-III e cobre II-III, especialmente ferro II-IV.

Para o radical X são levados em consideração, por exemplo, CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, R_{17}O^- , LMeO^- e LMeOO^- , onde R_{17} é hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída, e $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila, arila, L e Me têm as definições e significados preferidos dados acima e abaixo. R_{17} é especialmente hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila ou fenila, mais especialmente hidrogênio.

Como contra-íon Y são levados em consideração, por exemplo, $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, 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^- e I^- , onde R_{17} é hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída. R_{17} como $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila tem as definições e significados preferidos dados acima e abaixo. R_{17} é especialmente hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila ou fenila, mais especialmente hidrogênio. A carga do contra-íon Y é preferencialmente de acordo 1- ou 2-, especialmente 1-.

n é preferencialmente um número inteiro que apresenta um valor de 1 a 4, preferencialmente 1 ou 2 e especialmente 1.

m é preferencialmente um número inteiro que apresenta um valor de 1 ou 2, especialmente 1.

p é preferencialmente um número inteiro que apresenta um valor de 0 a 4, especialmente 2.

z é preferencialmente um número inteiro que apresenta um valor de 8- a 8+, especialmente de 4- a 4+ e mais especialmente de 0 a 4+. z é mais especialmente o número 0.

q é preferencialmente um número inteiro de 0 a 8, especialmente de 0 a 4 e mais especialmente o número 0.

R_{12} é preferencialmente hidrogênio, um cátion, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída, conforme indicado acima. R_{12} é especialmente hidrogênio, um cátion de metal alcalino, cátion de metal alcalino-terroso ou de amônio, C_1 - C_4 alquila ou fenila, mais especialmente hidrogênio ou um cátion de metal alcalino, cátion de metal alcalino-terroso ou de amônio.

R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são preferencialmente hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima. R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são especialmente hidrogênio, C_1 - C_4 alquila ou fenila, mais especialmente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, preferencialmente hidrogênio. Exemplos do radical de fórmula $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$ que poderão ser mencionados incluem $-N(CH_3)-NH_2$ e especialmente $-NH-NH_2$. Exemplos do radical de fórmula $-OR_{13}$ que poderão ser mencionados incluem hidroxila e C_1 - C_4 alcóxi, tais como metóxi e especialmente etóxi.

Quando R_{14} e R_{15} , juntamente com o átomo de nitrogênio que os liga formam um anel de 5, 6 ou 7 membros, este é preferencialmente um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila. O anel de piperazina pode ser substituído por C_1 - C_4 alquila, por exemplo no átomo de nitrogênio não-ligado ao radical fenila. Adicionalmente, R_{14} , R_{15} e R_{16} são preferencialmente hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima. Dá-se especial preferência a hidrogênio, C_1 - C_4 alquila ou fenila não-substituída ou substituída por hidroxila, especialmente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, preferencialmente hidrogênio. Exemplos do radical de fórmula $-NR_{14}R_{15}$ que poderão ser mencionados incluem $-NH_2$, $-NHCH_2CH_2OH$, $-N(CH_2CH_2OH)_2$, $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$ e o anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano e também 4-metilpiperazin-1-ila.

Dá-se preferência a ligantes de fórmula (2) onde R_6 não é hidro-

gênio.

R_6 é preferencialmente C_1 - C_{12} alquila; fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di- C_1 - C_4 alquilamino não-substituído
 5 ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$, onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou $-OR_{13}$ onde R_{13} é em cada caso hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída
 10 ou substituída conforme indicado acima; $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$ onde R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ onde R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima, ou R_{14} e R_{15} , juntamente com o
 15 átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila.

R_6 é especialmente fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio, fenila ou por hidroxila; ciano; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$ onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1 - C_4 alquila ou fenila; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou $-OR_{13}$ onde R_{13} é em cada caso hidrogênio, C_1 - C_4 alquila ou fenila; $-N(CH_3)-NH_2$ ou $-NH-NH_2$; amino; N-mono ou N,N-di- C_1 - C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; ou um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou
 25 azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila.

R_6 é muito especialmente C_1 - C_4 alcóxi; hidróxi; fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, fenila ou por hidróxi; hidrazino; amino; N-mono ou N,N-di- C_1 - C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; ou um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila.
 30

Especialmente importantes como radicais R_6 são C_1 - C_4 alcóxi;

hidróxi; hidrazino; amino; N-mono ou N,N-di-C₁-C₄ alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; ou o anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C₁-C₄ alquila.

5 Muito especialmente importante como radicais R₆ são C₁-C₄ alcóxi; hidróxi; N-mono ou N,N-di-C₁-C₄ alquilamino substituído por hidróxi na porção alquila; ou o anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C₁-C₄ alquila, sendo hidroxila de particular interesse.

10 Os significados preferidos indicados acima para R₆ aplicam-se a R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R₁₁, mas esses radicais poderão adicionalmente denotar hidrogênio.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R₁₁ são hidrogênio e R₆ é um radical diferente de hidrogênio, tendo as definições e significados preferidos indicados acima.

De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, R₁, R₂, R₄, R₅, R₇, R₈, R₁₀ e R₁₁ são hidrogênio e R₃, R₆ e R₉ são radicais diferentes de hidrogênio que têm as definições e significados preferidos indicados acima para R₆.

20 Ligantes L preferidos são aqueles de fórmula



onde R'₃ e R'₉ têm as definições e significados preferidos indicados acima para R₃ e R₉, e R'₆ têm as definições e significados preferidos indicados acima para R₆.

25 R'₃, R'₆ e R'₉ são preferencialmente cada um independentemente do outro C₁-C₄ alcóxi; hidróxi; fenila não-substituída ou substituída por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi, fenila ou por hidróxi; hidrazino; amino; N-mono ou N,N-di-C₁-C₄ alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; ou um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepa-

no não-substituído ou substituído por C₁-C₄ alquila.

Os compostos de complexos de metais de fórmula (1) são conhecidos ou podem ser obtidos analogamente a processos conhecidos. Eles são obtidos de maneira conhecida per se reagindo pelo menos um ligante de fórmula (2) na razão molar desejada com um composto de metal, especialmente um sal de metal, tal como o cloreto, para formar o complexo de metal correspondente. A reação é realizada, por exemplo, em um solvente, tal como água ou um álcool inferior, tal como etanol, a uma temperatura de, por exemplo, 10 a 60°C, especialmente a temperatura ambiente.

Ligantes de fórmula (2) que são substituídos por hidroxila podem também ser formulados como compostos que apresentam uma estrutura de piridona de acordo com o seguinte esquema (ilustrado aqui usando o exemplo de uma terpiridina substituída por hidroxila na posição 4'):



estrutura de terpiridin-4'-ona

estrutura de terpiridin-4'-ol

Seu lugar especial na família das terpiridinas resulta do fato de que tais ligantes são capazes de ser desprotonados e são portanto capazes de atuar como ligantes aniônicos.

Geralmente, portanto, terpiridinas substituídas com hidroxila devem também ser entendidas como incluindo aquelas que apresentam uma estrutura de piridona correspondente.

Os ligantes de fórmula (2) são conhecidos ou podem ser preparados de maneira conhecida per se. Com essa finalidade, por exemplo, duas partes de éster de ácido piridina-2-carboxílico e uma parte de acetona podem ser reagidas com hidreto de sódio e o intermediário, uma 1,3,5-tricetona, obtida após processamento aquoso pode ser reagida com acetato de amônio para sintetizar o anel piridina central. São obtidos os derivados piridona correspondentes que podem ser convertidos nos compostos de cloreto por meio de reação com um agente de cloração, tal como PCl₅/POCl₃.

Reações desses compostos com aminas, se desejado na presença de um excesso de sais de metais de transição ativos com redox, tais como ferro ou rutênio, a fim de acelerar a substituição, produzem terpiridinas substituídas com aminas. Esses processos de preparação são descritos, por exemplo, *in* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 1405-1409 (E. C. Constable e outros), e *New J. Chem.* 1992, 16, 855-867.

Verificou-se agora que para a substituição acelerada de haletos por amina na estrutura de terpiridina é também possível usar quantidades catalíticas de sais de metais de não-transição, tais como sais de zinco (II), o que simplifica consideravelmente o procedimento e desenvolvimento de reação.

A presente invenção refere-se também a novos compostos de complexos de metais de fórmula



onde Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,

X é um radical de coordenação ou de formação de ponte,

n e m são cada um independentemente do outro um número inteiro que apresenta um valor de 1 a 8,

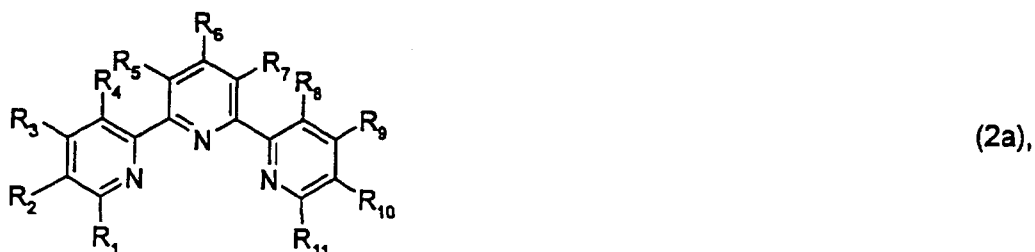
p é um número inteiro que apresenta um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo de metal,

Y é um contra-íon,

q = z/(carga de Y), e

L é um ligante de fórmula



onde

R_6 é C_1 - C_{18} alquila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$ onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-SR_{13}$, -

SO₂R₁₃ ou -OR₁₃ onde R₁₃ é em cada caso hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃ onde R₁₃, R'₁₃ e R''₁₃ são como definidos acima para R₁₃; -NR₁₄R₁₅ ou -N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆ onde R₁₄, R₁₅ e R₁₆ são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída, ou R₁₄ e R₁₅ juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituídos ou substituídos que poderão opcionalmente conter de forma adicional heteroátomos; e

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R₁₁ são cada um independentemente do outro como definidos acima para R₆ ou são hidrogênio ou arila não-substituída ou substituída, com a condição de que quando Me é titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,

R₃ e R₉ não sejam hidrogênio e os três radicais R₃, R₆ e R₉ não tenham significados idênticos.

As definições e significados preferidos dados acima para os compostos de fórmula (1) aplicam-se aos compostos de complexos de metais de fórmula (1a).

O ligante L dos compostos de complexos de metais de fórmula (1a) é especialmente um composto de fórmula



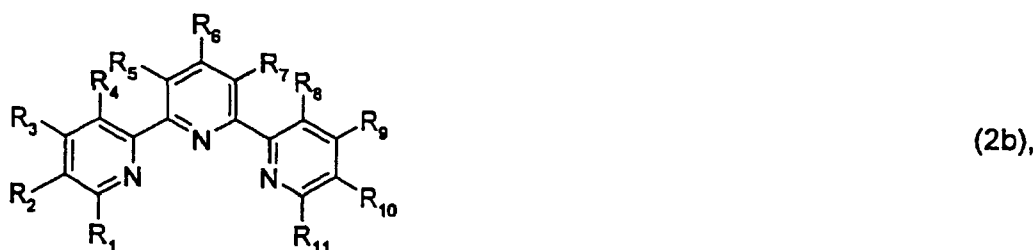
onde

R'₆ é C₁-C₁₂ alquila; ciano; halogênio; nitro; -COOR₁₂ ou -SO₃R₁₂ onde R₁₂ é em cada caso hidrogênio, um cátion, C₁-C₁₂ alquila ou fenila não-substituída ou substituída por C₁-C₄ alquila, C₁-C₄ alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di-C₁-C₄ alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ ou -OR₁₃ onde R₁₃ é em cada caso hidrogênio, C₁-C₁₂ alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃ onde R₁₃, R'₁₃ e R''₁₃ são

como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ onde R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila; e

R'_3 e R'_9 são como definidos acima, ou são hidrogênio ou fenila não-substituída ou substituída, conforme indicado acima. As definições e significados preferidos indicados acima para R'_6 e R'_3 e R'_9 aplicam-se igualmente aqui.

A presente invenção refere-se também aos novos ligantes de fórmula



onde

R_6 é ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$, onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou $-OR_{13}$ onde R_{13} é em cada caso hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$ onde R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ onde R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituídos ou substituídos que poderão opcionalmente conter de forma adicional heteroátomos; e

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} são cada um independentemente do outro como definidos acima para R_6 ou são hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquila ou arila não-substituída ou substituída, com a condição de que os

três radicais R_3 , R_6 e R_9 não tenham significados idênticos.

As definições e significados preferidos indicados acima para os ligantes de fórmula (2) também se aplicam aqui.

Dá-se preferência a ligantes de fórmula



5 onde

R'_6 é ciano; halogênio; nitro; $-\text{COOR}_{12}$ ou $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ onde R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila ou fenila não-substituída ou substituída por $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ ou $-\text{OR}_{13}$, onde R_{13} é em cada caso hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-NR}'_{13}\text{R}''_{13}$ onde R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ou $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ onde R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila; e

20 R'_3 e R'_9 são como definidos acima ou são hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima. As definições e significados preferidos indicados acima para R'_6 e R'_3 e R'_9 para os ligantes dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) aplicam-se igualmente aqui.

25 Os compostos de complexos de metais de fórmula (1) são preferencialmente usados juntamente com peróxi compostos. Exemplos que poderão ser mencionados nesse caso incluem os seguintes usos:

a) o alvejamento de pontos ou manchas em material têxtil no

contexto de um processo de lavagem;

b) a prevenção de redeposição de corantes migrantes durante a lavagem de material têxtil;

5 c) a limpeza de superfícies duras, especialmente utensílios de mesa e cozinha ou de vidro;

d) a limpeza de superfícies duras, especialmente azulejos ou pisos, mais especialmente para remover manchas de mofo;

e) uso em soluções de lavagem e limpeza que têm uma ação antibacteriana;

10 f) como agentes de pré-tratamento para alvejar produtos têxteis;

g) como catalisadores em reações de oxidação seletivas no contexto de síntese orgânica.

Um uso adicional refere-se ao uso dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) como catalisadores para reações com peróxi compostos para alvejamento no contexto de fabricação de papel. Isso refere-se especialmente ao alvejamento de polpa, que pode ser realizado de acordo com processos habituais. Também de interesse é o uso dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) como catalisadores para reações com peróxi compostos para o alvejamento de papel impresso descartado.

20 Dá-se preferência ao alvejamento de pontos ou manchas em material têxtil, à prevenção de redeposição de corantes migrantes no contexto de um processo de lavagem, ou a limpeza de superfícies duras, especialmente utensílios de mesa ou de cozinha ou de vidro. Para esses fins é preferível usar formulações aquosas dos compostos de complexos de metais de fórmula (1).

25 Deve ser enfatizado que os compostos de complexos de metais não causam qualquer dano apreciável a fibras e tingimentos, por exemplo no alvejamento de material têxtil.

30 Processos para prevenir a redeposição de corantes migrantes em um líquido de lavagem são usualmente realizados adicionando ao líquido de lavagem, que contém um agente de lavagem que contém peróxido, um ou mais compostos de complexos de metais de fórmula (1) em uma quanti-

dade de 0,1 a 200 mg, preferencialmente de 1 a 75 mg, especialmente de 3 a 50 mg, por litro de líquido de lavagem. Será entendido que em tal aplicação, bem como nas outras aplicações, os compostos de complexos de metais de fórmula (1) podem alternativamente ser formados "*in situ*", sendo o

5 sal de metal (por exemplo, sal de manganês (II), tal como cloreto de manganês (II)) e o ligante adicionados nas razões molares desejadas.

A presente invenção refere-se também a um agente de lavagem, limpeza, desinfecção ou alvejamento que contém

- I) 0 - 50%, preferencialmente 0 - 30%, A) de um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-iônico,
- 10 II) 0 - 70%, preferencialmente 0 - 50%, C) de uma substância builder,
- III) 1 - 99%, preferencialmente 1 - 50%, D) de um peróxido ou uma substância formadora de peróxido, e
- 15 IV) E) um composto de complexo de metal de fórmula (1) em uma quantidade que, no líquido, fornece uma concentração de 0,5 - 50 mg/litro de líquido, preferencialmente 1 - 30 mg/litro de líquido, quando de 0,5 a 20 g/litro do agente de lavagem, limpeza, desinfecção e alvejamento são adicionados ao líquido.

20 As porcentagens acima são em cada caso porcentagens em peso, baseadas no peso total do agente. Os agentes preferencialmente contêm de 0,005 a 2% de um composto de complexo de metal de fórmula (1), especialmente de 0,01 a 1% e preferencialmente de 0,05 a 1%.

Quando os agentes de acordo com a invenção compreendem um componente A) e/ou B), a quantidade desse componente é preferencialmente de 1 - 50%, especialmente de 1 - 30%.

25

Quando os agentes de acordo com a invenção compreendem um componente C), a quantidade desse componente é preferencialmente de 1 - 70%, especialmente de 1 - 50%. Dá-se especial preferência a uma quantidade de 5 - 50% e especialmente a uma quantidade de 10 - 50%.

30

Processos de lavagem, limpeza, desinfecção ou alvejamento correspondentes são usualmente realizados usando um líquido aquoso que

compreende um peróxido e de 0,1 a 200 mg de um ou mais compostos de fórmula (1) por litro de líquido. O líquido preferencialmente contém de 1 a 30 mg do composto de fórmula (1) por litro de líquido.

Os agentes de acordo com a invenção podem ser, por exemplo,
5 um agente de lavagem completo que contém peróxido ou um aditivo de alveamento separado. Um aditivo de alveamento é usado para remover manchas coloridas em artigos têxteis em um líquido separado antes de as roupas serem lavadas com um agente de lavagem sem alvejante. Um aditivo de alveamento pode também ser usado em um líquido juntamente com um
10 agente de lavagem sem alvejante.

O agente de lavagem ou limpeza de acordo com a invenção pode ser de forma sólida ou líquida, por exemplo na forma de um agente de lavagem não-aquoso líquido, compreendendo não mais de 5% em peso de água, preferencialmente compreendendo de 0 a 1% em peso de água, e,
15 como base, uma suspensão de uma substância builder em um tensoativo não-iônico, por exemplo conforme descrito em GB-A-2 158 454.

O agente de lavagem ou limpeza é preferencialmente na forma de um pó ou, especialmente, grânulos.

Esse último pode ser preparado, por exemplo, preparando primeiro um pó inicial secando por pulverização uma suspensão aquosa que contém todos os componentes listados acima, exceto componentes D) e E), e em seguida adicionando os componentes D) e E) e misturando tudo juntamente. É também possível adicionar o componente E) a uma suspensão aquosa contendo os componentes A), B) e C), em seguida efetuar secagem por pulverização e então misturar o componente D) com a massa seca.
25

É também possível partir com uma suspensão aquosa que contém os componentes A) e C), mas nenhum ou apenas algum componente B). A suspensão é secada por pulverização, em seguida o componente E) é misturado com o componente B) e adicionado, e por conseguinte o componente D) é misturado no estado seco.
30

É também possível misturar todos os componentes juntamente no estado seco.

O tensoativo aniônico A) pode ser, por exemplo, um tensoativo de sulfato, sulfonato ou carboxilato ou uma mistura destes. Sulfatos preferidos são aqueles que apresentam de 12 a 22 átomos de carbono no radical alquila, opcionalmente em combinação com alquil etoxissulfatos em que o radical alquila apresenta de 10 a 20 átomos de carbono.

Sulfonatos preferidos são, por exemplo, alquilbenzenossulfonatos que apresentam de 9 a 15 átomos de carbono no radical alquila. O cátion no caso de tensoativos aniônicos é preferencialmente um cátion de metal alcalino, especialmente sódio.

Carboxilatos preferidos são sarcosinatos de metais alcalinos de fórmula $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$, onde R é alquila ou alquenila que apresenta de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila ou alquenila, R^1 é C_1 - C_4 alquila e M^1 é um metal alcalino.

O tensoativo não-iônico B) pode ser, por exemplo, um produto de condensação de 3 a 8 moles de óxido de etileno com 1 mol de um álcool primário que apresenta de 9 a 15 átomos de carbono.

Como substância acentuadora de eficácia C) são levados em consideração, por exemplo, fosfatos de metais alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos ou hidrogenocarbonatos, especialmente seus sais de sódio, silicatos, aluminossilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgânicos, aminoalquilenopoli(alquilenofosfonatos) ou misturas desses compostos.

Silicatos especialmente adequados são sais de sódio de silicatos cristalinos em camadas de fórmula $NaHSi_tO_{2t+1}.pH_2O$ ou $Na_2Si_tO_{2t+1}.pH_2O$ onde t é um número de 1,9 a 4 e p é um número de 0 a 20.

Dentre os aluminossilicatos, dá-se preferência àqueles comercialmente disponíveis sob os nomes zeólito A, B, X e HS, e também a misturas que compreendem dois ou mais desses componentes.

Dentre os policarboxilatos, dá-se preferência a poliidroxicarboxilatos, especialmente citratos, e acrilatos e também copolímeros destes com anidrido maléico. Ácidos policarboxílicos preferidos são ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminotetracético e dissuccinato de etilenodiamina em forma

racêmica ou na forma enantiomericamente pura (S,S).

Fosfonatos ou aminoalquilenopoli(alquilenofosfonatos) que são especialmente adequados são sais de metais alcalinos de ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfônico, nitrilotris(ácido metilenofosfônico), ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico e ácido dietilenotriaminopentametilenofosfônico.

Como componente D) peróxido, são levados em consideração, por exemplo, os peróxidos orgânicos e inorgânicos conhecidos na literatura e comercialmente disponíveis que alvejam materiais têxteis em temperaturas convencionais de lavagem, por exemplo a temperatura de 10 a 95°C.

Os peróxidos orgânicos são, por exemplo, mono ou poliperóxidos, especialmente perácidos orgânicos ou sais destes, tais como ácido ftalimidoperoxicaipróico, ácido peroxibenzóico, ácido diperoxidodecanodióico, ácido diperoxinonanodióico, ácido diperoxidecanodióico, ácido diperoxiftálico ou sais desses ácidos.

Preferencialmente, entretanto, são usados peróxidos inorgânicos, por exemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos e/ou persilicatos. Será entendido que misturas de peróxidos inorgânicos e/ou orgânicos podem também ser usadas. Os peróxidos poderão ser de uma variedade de formas cristalinas e apresentar diferentes teores de água, e eles poderão também ser usados juntamente com outros compostos inorgânicos ou orgânicos a fim de aperfeiçoar sua estabilidade em armazenamento.

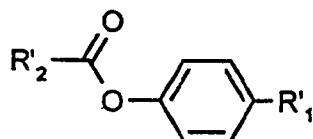
Os peróxidos são adicionados ao agente preferencialmente misturando os componentes, por exemplo usando um sistema de dosagem em rosca e/ou um misturador de leito fluidizado.

Os agentes poderão compreender, além da combinação de acordo com a invenção, um ou mais abrilhantadores ópticos, por exemplo, da classe ácido bis-triazinilamino-estilbenodissulfônico, ácido bis-triazolil-estilbenodissulfônico, bis-estiril-bifenila ou bis-benzofuranilbifenila, um derivado de bis-benzoxalila, derivado de bis-benzimidazolila ou derivado de cumarina ou um derivado de pirazolina.

O agente poderá também compreender agentes de formação de suspensão para sujeira, por exemplo sódio carboximetilcelulose, reguladores

de pH, por exemplo, silicatos de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos, reguladores de espuma, por exemplo, sabão, sais para regular as propriedades de secagem por pulverização e de granulação, por exemplo, sulfato de sódio, perfumes e, opcionalmente, agentes antiestáticos e amaciantes, enzimas, tal como amilase, alvejantes, pigmentos e/ou agentes de harmonização de cores. Esses constituintes têm especialmente de ser estáveis em relação ao agente de alveamento usado.

Além do catalisador de alvejante de acordo com a fórmula (1), é também possível usar adicionalmente sais ou complexos de metais de transição conhecidos como ingredientes ativos ativadores de alvejante e/ou ativadores de alvejante convencionais, isto é, compostos que, sob condições de peridrólise, produzem ácidos perbenzo e/ou peroxocarboxílicos não-substituídos ou substituídos que apresentam de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono. Ativadores de alvejante adequados incluem os ativadores de alvejante usuais, mencionados no começo, que transportam grupos O- e/ou N-acila que apresentam o número indicado de átomos de carbono e/ou grupos benzoíla não-substituídos ou substituídos. Dá-se preferência a alquilenodiaminas poliaciladas, especialmente tetracetilenodiamina (TAED), glicolurilas aciladas, especialmente tetracetilglicolurila (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetiluréia (DDU), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxoexaidro-1,3,5-triazina (DADHT), compostos de fórmula (4):



(4),

onde R'₁ é um grupo sulfonato, um grupo ácido carboxílico ou um grupo carboxilato, e onde R'₂ é (C₇-C₁₅)alquila linear ou ramificada, especialmente ativadores conhecidos sob os nomes SNOBS, SLOBS e DOBA, álcoois polídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etileno glicol e 2,5-diacetóxi-2,5-diidrofurano, e também sorbitol e manitol acetilados e derivados de açúcar acilados, especialmente pentacetilglicose (PAG), poliacetato de sacarose (SUPA), pentaacetilfrutose, tetraacetilxilose e octaacetillactose,

bem como glucamina e gluconolactona acetiladas, opcionalmente N-alquiladas. É também possível usar as combinações de ativadores de alvejante convencionais, conhecidas da Pedido de Patente Alemão DE-A-44 43 177. Compostos de nitrila que formam periminoácidos com peróxidos também são levados em consideração como ativadores de alvejante.

Aditivos adicionalmente preferidos para os agentes de acordo com a invenção são polímeros que, durante a lavagem de artigos têxteis, impedem a formação de mancha causada por corantes no licor de lavagem que são liberados dos artigos têxteis sob as condições de lavagem. Tais polímeros são preferencialmente polivinilpirrolidonas ou polivinilpiridina-N-óxidos, que poderão ter sido modificados pela incorporação de substituintes aniônicos ou catiônicos, especialmente aqueles que apresentam um peso molecular na faixa de 5.000 a 60.000, mais especialmente de 10.000 a 50.000. Esses polímeros são preferencialmente usados em uma quantidade de 0,05 a 5% em peso, especialmente de 0,2 a 1,7% em peso, com base no peso total do agente de lavagem.

A invenção refere-se também a grânulos que compreendem os catalisadores de acordo com a invenção e são adequados para incorporação em um agente de lavagem, lavagem de louças, limpeza ou alvejamento em forma de pó ou de grânulos. Tais grânulos preferencialmente compreendem:

a) de 1 a 99% em peso, preferencialmente de 1 a 40% em peso, especialmente de

1 a 30% em peso, de um composto de complexo de metal de fórmula (1), especialmente de fórmula (1a),

b) de 1 a 99% em peso, preferencialmente de 10 a 99% em peso, especialmente de 20 a 80% em peso, de um aglutinante,

c) de 0 a 20% em peso, especialmente de 1 a 20% em peso, de um material de encapsulação,

d) de 0 a 20% em peso de um aditivo adicional, e

e) de 0 a 20% em peso de água.

Como aglutinante (b) são levados em consideração dispersantes aniônicos, dispersantes não-iônicos, polímeros e ceras que são solúveis em

água, dispersíveis ou emulsificáveis em água.

Os dispersantes aniônicos usados são, por exemplo, dispersantes aniônicos para corantes, pigmentos etc. comercialmente disponíveis.

Os seguintes produtos, especialmente, são levados em consideração: produtos da condensação de ácidos aromáticos sulfônicos e formaldeído, produtos da condensação de ácidos aromáticos sulfônicos com óxidos de difenileno ou difenila não-substituídos ou clorados e, opcionalmente, formaldeído, (mono/di)alquilnaftalenossulfonatos, sais de sódio de ácidos orgânicos sulfônicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquilnaftalenossulfônicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquilbenzenossulfônicos polimerizados, alquilarilsulfonatos, sais de sódio de alquil poliglicol éter sulfatos, arilssulfonatos polinucleares polialquilados, produtos da condensação de ácidos arilsulfônicos e ácidos hidroxiarilsulfônicos ligados a metileno, sais de sódio de ácidos dialquilsulfossuccínicos, sais de sódio de alquildiglicol éter sulfatos, sais de sódio de polinaftalenometanossulfonatos, lignossulfonatos ou oxilignossulfonatos ou ácidos polissulfônicos heterocíclicos.

Dispersantes aniônicos especialmente adequados são produtos da condensação de ácidos naftalenossulfônicos com formaldeído, sais de sódio de ácidos orgânicos sulfônicos polimerizados, (mono/di)alquilnaftalenossulfonatos, arilssulfonatos polinucleares polialquilados, sais de sódio de ácidos alquilbenzenossulfônicos polimerizados, lignossulfonatos, oxilignossulfonatos e produtos de condensação de ácido naftalenossulfônico com uma policlorometildifenila.

Dispersantes não-iônicos adequados são especialmente compostos que apresentam um ponto de fusão de, preferencialmente, pelo menos 35°C, que são emulsificáveis, dispersíveis ou solúveis em água, por exemplo os seguintes compostos:

1. álcoois graxos que apresentam de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente álcool cetílico;
2. produtos de adição de, preferencialmente, 2 a 80 moles de óxido alquilenos, especialmente óxido de etileno, onde algumas das unidades de óxido de etileno foram substituídas por epóxidos substituído, tais como

óxido de estireno e/ou óxido de propileno, com monoálcoois superiores insaturados ou saturados, ácidos graxos, aminas graxas ou amidas graxas que apresentam de 8 a 22 átomos de carbono ou com álcoois benzílicos, fenil fenóis, benzil fenóis ou alquil fenóis, cujos radicais alquila apresentam pelo menos 4 átomos de carbono;

3. produtos de condensação de óxido alquilenos, especialmente óxido de propileno, (polímeros em bloco);

4. aductos de óxido de etileno/óxido de propileno com diaminas, especialmente etilenodiaminas;

5. produtos de reação de um ácido graxo que apresenta de 8 a 22 átomos de carbono e uma amina primária ou secundária, que apresenta pelo menos um grupo hidróxi-alquila inferior ou alcóxi inferior-alquila inferior, ou produtos de adição de óxido de etileno desses produtos de reação que contêm grupo hidroxialquila;

6. ésteres de sorbitano, preferencialmente grupos éster de cadeia longa, ou ésteres de sorbitano etoxilados, tal como monolaurato de polioxietileno sorbitano que apresenta de 4 a 10 unidades de óxido de etileno ou trioleato de polioxietileno sorbitano que apresenta de 4 a 20 unidades de óxido de etileno;

7. produtos de adição de óxido de propileno com um álcool alifático hexahídrico que apresenta de 3 a 6 átomos de carbono, por exemplo, glicerol ou pentaeritritol; e

8. éteres mistos de álcool graxo-poliglicol, especialmente produtos de adição de 3 a

30 moles de óxido de etileno e de 3 a 30 moles de óxido de propileno com monoálcoois alifáticos que apresentam de 8 a 22 átomos de carbono.

Dispersantes não-iônicos especialmente adequados são tensoativos de fórmula

$R'_{11}-O-(\text{alquilenos})_n-R'_{12}$ (5),

R'_{11} é C_8-C_{22} alquila ou C_8-C_{18} alquenila;

R'_{12} é hidrogênio; C_1-C_4 alquila; um radical cicloalifático que apre-

senta pelo menos 6 átomos de carbono; ou benzila;

"alquilenos" um radical alquilenos que apresenta de 2 a 4 átomos de carbono;
e

n é um número de 1 a 60.

- 5 Um substituinte R'_{11} ou R'_{12} na fórmula (5) é vantajosamente o radical hidrocarboneto de um monoálcool alifático insaturado ou, preferencialmente, saturado que apresenta de 8 a 22 átomos de carbono. O radical hidrocarboneto poderá ser de cadeia linear ou ramificada. R'_{11} e R'_{12} são preferencialmente, cada um independentemente do outro, um radical alquila
- 10 que apresenta de 9 a 14 átomos de carbono.

Monoálcoois alifáticos saturados que são levados em consideração incluem álcoois naturais, por exemplo, álcool laurílico, álcool miristílico, álcool cetílico ou álcool estearílico, e também álcoois sintéticos, por exemplo 2-etilexanol, 1,1,3,3-tetrametilbutanol, octan-2-ol, álcool isononílico, trimetil-

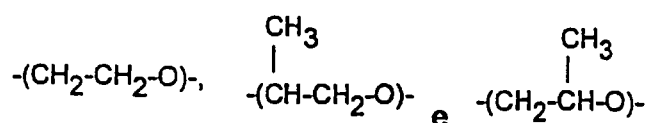
15 hexanol, álcool trimetilnonílico, decanol, C_9 - C_{11} oxo-álcool, álcool tridecílico, álcool isotridecílico e álcoois primários lineares (Alfols) que apresentam de 8 a 22 átomos de carbono. Alguns exemplos desses Alfols são Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) e Alfol (16-18). ("Alfol" é uma marca registrada).

- 20 Monoálcoois alifáticos insaturados são, por exemplo, álcool dodécenílico, álcool hexadecenílico e álcool oleílico.

Os radicais álcoois poderão estar presente em sua forma simples ou na forma de misturas de dois ou mais componentes, por exemplo, misturas de grupos alquila e/ou alquênica, que são derivados de ácidos graxos de soja, ácidos graxos de semente de palha ou óleos de sebo.

25

Cadeias (alquilenos-O) são preferencialmente radicais divalentes de fórmulas



Exemplos de um radical cicloalifático são cicloheptila, ciclooctila e preferencialmente ciclohexila.

- 30 Como dispersantes não-iônicos são levados em consideração

especialmente tensoativos de fórmula



onde

R_{13} é C_8 - C_{22} alquila;

R_{14} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila;

5 Y_1, Y_2, Y_3 e Y_4 são, cada um independentemente do outro, hidrogênio, metila ou etila;

n_2 é um número de 0 a 8; e

n_3 é um número de 2 a 40.

10 Dispersantes não-iônicos adicionalmente importantes correspondem à fórmula



onde

R_{15} é C_9 - C_{14} alquila;

R_{16} é C_1 - C_4 alquila;

15 Y_5, Y_6, Y_7 e Y_8 são, cada um independentemente do outro, hidrogênio, metila ou etila, sendo um dos radicais Y_5, Y_6 e um dos radicais Y_7, Y_8 sempre hidrogênio; e

n_4 e n_5 são, cada um independentemente do outro, um número inteiro de 4 a 8.

20 Os dispersantes não-iônicos de fórmulas (5) a (7) podem ser usados em forma de misturas. Por exemplo, como misturas de tensoativos são levados em consideração etoxilatos de álcoois graxos de fórmula (5) não terminados em grupos de extremidade, por exemplo, compostos de fórmula (5) onde

R_{11} é C_8 - C_{22} alquila,

25 R_{12} é hidrogênio e

a cadeia de alquilen-O é o radical $-(CH_2-CH_2-O)-$

e também etoxilatos de álcoois graxos de fórmula (7) terminados em grupos de extremidade.

Exemplos de dispersantes não-iônicos de fórmulas (5), (6) e (7) incluem produtos de reação de um C_{10} - C_{13} álcool graxo, por exemplo um C_{13} oxo-álcool, de 3 a 10 moles de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno, ou o produto de reação de um mol de C_{13} álcool graxo com 6 moles de óxido de etileno e 1 mol de óxido de butileno, sendo possível serem os produtos de adição, cada um, terminados em C_1 - C_4 alquila como grupos de extremidade, preferencialmente metila ou butila.

Esses dispersantes podem ser usados em sua forma simples ou na forma de misturas de dois ou mais dispersantes.

Em lugar de, ou além do, dispersante aniônico ou não-iônico, os grânulos de acordo com a invenção poderão compreender um polímero orgânico solúvel em água como aglutinante. Esses polímeros poderão ser usados em sua forma simples ou na forma de misturas de dois ou mais polímeros.

Polímeros solúveis em água que são levados em consideração são, por exemplo, polietileno glicóis, copolímeros de óxido de etileno com óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinila, polivinilimidazóis, polivinilpiridina-N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona com α -olefinas de cadeia longa, copolímeros de vinilpirrolidona com vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetila), copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil acrilamidas, copolímeros quaternizados de vinilpirrolidonas e metacrilatos de dimetilaminoetila, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetila, copolímeros de vinilpirrolidona e cloreto de metacrilamidopropil-trimetilamônio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetila, copolímeros de estireno e ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetilcelulose, hidroximetilcelulose, álcoois polivinílicos, acetato de polivinila, acetato de polivinila hidrolisado, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e ácido metacrílico, copolí-

meros de ácido maléico com hidrocarbonetos insaturados, e também produtos mistos de polimerização dos polímeros mencionados.

Desses polímeros orgânicos, preferência especial é dada a polietileno glicóis, carboximetilcelulose, poliacrilamidas, álcoois polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinila hidrolisados, copolímeros de 5
vinilpirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

Aglutinantes emulsificáveis em água ou dispersíveis em água adequados também incluem ceras de parafina.

10 Materiais de encapsulação (c) incluem especialmente polímeros e ceras solúveis em água e dispersíveis em água. Desses materiais, preferência é dada a polietileno glicóis, poliamidas, poliacrilamidas, álcoois polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinila hidrolisados, copolímeros de vinilpirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, parafinas, ácidos graxos, copolímeros de acrilato de etila com metacrilato e 15
ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

Aditivos adicionais (d) que são levados em consideração são, por exemplo, agentes de umectação, removedores de pó, corantes ou pigmentos insolúveis em água ou solúveis em água, e também aceleradores de 20
dissolução, abrilhantadores ópticos e agentes seqüestrantes.

A preparação dos grânulos de acordo com a invenção é realizada, por exemplo, partindo de:

a) uma solução ou suspensão com uma etapa subsequente de secagem/conformação ou

25 b) uma suspensão do ingrediente ativo em um material fundido com conformação e solidificação subsequentes.

a) Antes de tudo, o dispersante aniônico ou não-iônico e/ou o polímero e, se apropriado, os aditivos adicionais são dissolvidos em água e agitados, se desejado com aquecimento, até uma solução homogênea ser 30
obtida. O catalisador de acordo com a invenção é então dissolvido ou suspenso na solução aquosa resultante. O teor de sólidos da solução deve ser preferencialmente de pelo menos 30% em peso, especialmente de 40 a 50%

em peso, com base no peso total da solução. A viscosidade da solução é preferencialmente menor que 200 mPas.

A solução aquosa assim preparada, compreendendo o catalisador de acordo com a invenção, é então submetida a uma etapa de secagem em que toda a água, com exceção de uma quantidade residual, é removida, partículas sólidas (grânulos) sendo formadas ao mesmo tempo. Métodos conhecidos são adequados para produção dos grânulos da solução aquosa. Em princípio, tanto métodos contínuos quanto métodos descontínuos são adequados. Métodos contínuos são preferidos, especialmente processos de secagem por pulverização e granulação em leito fluidizado.

Especialmente adequados são processos de secagem por pulverização em que a solução de ingrediente ativo é pulverizada em uma câmara com ar quente circulante. A atomização da solução é efetuada, por exemplo, usando bicos unitários ou binários, ou é realizada pelo efeito de rotação de um disco que gira rapidamente. A fim de aumentar o tamanho das partículas, o processo de secagem por pulverização poderá ser combinado com uma aglomeração adicional das partículas líquidas com núcleos sólidos em um leito fluidizado que forma uma parte integral da câmara (denominada pulverização fluida). As partículas finas ($<100\text{ }\mu\text{m}$) obtidas por um processo de secagem por pulverização convencional poderá, se necessário, após ser separadas do fluxo de gás de exaustão, ser alimentadas como núcleos, sem tratamento adicional, diretamente no cone de atomização do atomizador do secador por pulverização com a finalidade de aglomeração com as gotículas de líquido do ingrediente ativo.

Durante a etapa de granulação, a água pode rapidamente ser removida das soluções que compreendem o catalisador de acordo com a invenção, aglutinante e aditivos adicionais. Pretende-se expressamente que ocorra aglomeração das gotículas que se formam no cone de atomização, ou a aglomeração de gotículas com partículas sólidas.

Se necessário, os grânulos formados no secador por pulverização são removidos em um processo contínuo, por exemplo, através de uma operação de peneiramento. Os finos e as partículas de tamanho extragrande

são reciclados diretamente ao processo (sem ser redissolvidos) ou são dissolvidos na formulação líquida do ingrediente ativo e subsequente granulados outra vez.

Um método de preparação adicional de acordo com a) é um processo em que o polímero é misturado com água e em seguida o catalisador é dissolvido/suspenso na solução de polímero, formando desse modo uma fase aquosa, sendo o catalisador de acordo com a invenção homogeneamente distribuído nessa fase. Ao mesmo tempo ou subsequente, a fase aquosa é dispersa em um líquido imiscível com água, na presença de um estabilizador de dispersão, a fim de que uma dispersão estável seja formada. A água é então removida da dispersão por destilação, formando substancialmente partículas secas. Nessas partículas, o catalisador é homogeneamente distribuído na matriz do polímero.

Os grânulos de acordo com a invenção são resistentes a desgaste, de baixo teor de pó, derramáveis e prontamente mensuráveis. Eles podem ser adicionados diretamente a uma formulação, tal como uma formulação de agente de lavagem, na concentração desejada do catalisador de acordo com a invenção.

Onde a aparência colorida dos grânulos no agente de lavagem deve ser suprimida, isto pode ser obtido, por exemplo, incorporando os grânulos em uma gotícula de uma substância esbranquiçada fundível ("cera solúvel em água") ou adicionando um pigmento branco (por exemplo, TiO_2) à formulação de grânulos ou, preferencialmente, encapsulando os grânulos em um material fundido que consiste, por exemplo, em uma cera solúvel em água, conforme descrita em EP-A-0 323 407, sendo um sólido branco adicionado ao material fundido a fim de reforçar o efeito de mascaramento da cápsula.

b) O catalisador de acordo com a invenção é secado em uma etapa separada antes da granulação do material fundido e, se necessário, moído seco em um moinho de modo que todas as partículas sólidas sejam de tamanho $< 50 \mu\text{m}$. A secagem é realizada em um aparelho usual para esse fim, por exemplo em um secador com pás, gabinete *in vácuo* ou seca-

dor por congelação.

O catalisador finamente particulado é suspenso no material-veículo fundido e homogeneizado. Os grânulos desejados são produzidos da suspensão em uma etapa de conformação com solidificação simultânea do material fundido. A escolha de um processo adequado de granulação do material fundido é feita de acordo com o tamanho desejado de grânulos. A princípio, qualquer processo que pode ser usado para produzir grânulos em um tamanho de partículas de 0,1 a 4 mm é adequado. Esses processos são processos de gotículas (com solidificação sobre uma esteira de resfriamento ou durante queda livre em ar frio), formação de fluxo de material fundido (meio gás/líquido de resfriamento), e formação de flocos com uma etapa subsequente de fragmentação, sendo o aparelho de granulação operado contínua ou descontinuamente.

Onde a aparência colorida dos grânulos preparados de um material fundido deve ser suprimida no agente de lavagem, além do catalisador é também possível suspender no material fundido pigmentos brancos ou coloridos que, após solidificação, conferem aos grânulos a aparência colorida desejada (por exemplo, dióxido de titânio).

Se desejado, os grânulos podem ser cobertos ou encapsulados em um material de encapsulação. Métodos adequados para essa encapsulação incluem métodos usuais e também a encapsulação dos grânulos através de um material fundido que consiste, por exemplo, em uma cera solúvel em água, conforme descrito, por exemplo, em EP-A-0 323 407, coacervação, coacervação de complexo e polimerização superficial.

Materiais de encapsulação (c) incluem, por exemplo, polímeros e ceras solúveis em água, dispersíveis em água ou emulsificáveis em água.

Aditivos adicionais (d) incluem, por exemplo, agentes de umectação, removedores de pó, corantes ou pigmentos insolúveis em água ou solúveis em água, e também aceleradores de dissolução, abrillantadores ópticos e agentes seqüestrantes.

Surpreendentemente, os compostos de complexos de metais de fórmula (1) também exibem uma ação catalisadora alvejante notavelmente

aperfeiçoada sobre manchas coloridas em superfícies duras. A adição desses complexos em quantidades catalíticas a um agente de lavagem de louças que compreende um peróxi composto e opcionalmente TAED (N,N,N',N'-tetracetiletilenodiamina), resulta na remoção substancial de, por exemplo,
5 manchas de chá em louças. Esse é o caso mesmo quando água dura é usada, sendo sabido que depósitos de chá são mais difíceis de remover em água dura do que em água normal. Os compostos são também muito adequados para limpeza de superfícies duras sob baixas temperaturas.

O uso de compostos de complexos de metais de fórmula (1)
10 como catalisadores para reações com peróxi compostos em soluções de limpeza para superfícies duras, especialmente para utensílios de cozinha e de mesa, é portanto de especial interesse.

A presente invenção refere-se também a agentes de limpeza para superfícies duras, especialmente agentes de limpeza para utensílios de
15 mesa e de cozinha e, entre esses agentes, preferencialmente aqueles para uso em processos de limpeza realizados por máquina, agentes estes que compreendem um dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) descritos acima como catalisadores de alvejantes. Formulações adequadas para esses agentes de limpeza incluem, por exemplo, as formulações acima
20 mencionadas para os agentes de lavagem.

Os compostos de complexos de metais de fórmula (1) também apresentam, juntamente com peróxi compostos, excelente ação antibacteriana. O uso dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) para matar bactérias ou para proteger contra ataque bacteriano é portanto também
25 de interesse.

Os compostos de complexos de metais de fórmula (1) são também notavelmente adequados para oxidação seletiva no contexto de síntese orgânica, especialmente a oxidação de moléculas orgânicas, por exemplo, de olefinas para formar epóxidos. Essas reações de transformação seletivas
30 são exigidas especialmente em química de processos. A invenção consequentemente refere-se também ao uso dos compostos de complexos de metais de fórmula (1) em reações de oxidação seletiva no contexto de síntese.

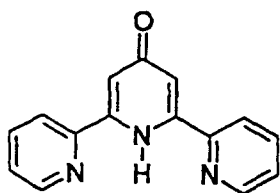
se orgânica.

Os Exemplos seguintes servem para ilustrar a invenção mas sem limitá-la. Partes e porcentagens referem-se a peso, a não ser que indicado de outra maneira.

5 EXEMPLOS

SÍNTESE DE TERPIRIDINAS 4'-SUBSTITUÍDAS E 4-PIRIDONAS

Exemplo 1: 1'H-[2,2';6',2'']Terpiridin-4'-ona (referida como L1 abaixo)



(101)

a) Etapa 1:

Em uma atmosfera de nitrogênio, sob refluxo, uma solução de 20,2 ml (22,7 g, 150 mmoles) de ácido piridina-2-carboxílico éster etílico e 3,6 ml (50 mmoles) de acetona seca em 100 ml de tetrahydrofurano seco é adicionada no curso de 4 horas a uma suspensão de 6 g (aproximadamente 60% de dispersão em óleo de parafina, cerca de 150 mmoles) de hidreto de sódio em 100 ml de tetrahydrofurano seco. A mistura é fervida sob refluxo por 2 horas adicionais e em seguida concentrada usando um evaporador rotativo. Após a adição de 200 ml de água gelada, a mistura é tornada neutra com ácido acético a 50% e a 1,5-di-piridin-2-il-pentano-1,3,5-triona amarela resultante é filtrada completamente.

IV (cm⁻¹): 2953 (s); 2923 (vs); 2854 (m); 1605 (m); 1560 (s); 1447 (w); 1433 (w); 1374 (m); 1280 (w); 786 (w).

b) Etapa 2:

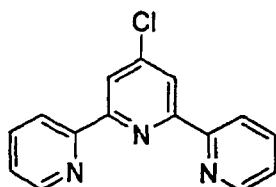
Uma mistura de 10 g (37 mmoles) de 1,5-di-piridin-2-il-pentano-1,3,5-triona e 20 g (260 mmoles) de acetato de amônio é fervida sob refluxo em 250 ml de etanol por 8 horas. A mistura assim obtida é concentrada até cerca da metade de seu volume. Após filtração, 1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona é obtida na forma de um sólido branco.

RMN de ¹H (360 MHz, DMSO-d₆): 7,40-7,50 (qm, 2H); 7,87 (s, 2H); 7,92-8,0 (tm, 2H); 8,57 (d, 2H, 7,7 Hz); 8,68 (d, 2H, J = 4,5 Hz), 10,9 (s,

¹H). EM (EI pos. 70 eV), m/z = 249 (100, [M⁺]); 221 (40).

(para preparação, ver também K. T. Potts, D. Konwar, *J. Org. Chem.* 2000, 56, 4815-4816 e E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1405-1409).

5 Exemplo 2: 4'-Cloro-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L2 abaixo)



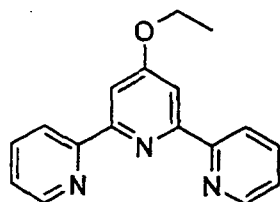
(102)

Uma mistura de 3,99 g (16 mmoles) de 1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (L1) e 8,0 g (38 mmoles) de pentacloreto de fósforo é fervida sob refluxo em 200 ml de oxiclreto de fósforo por dezesseis horas. A mistura é deixada resfriar e é concentrada até secura. 200 ml de água fria são então
10 adicionados cautelosamente ao resíduo, e a solução é por conseguinte ajustada em pH 9 com solução aquosa de hidróxido de potássio. Extração é realizada três vezes usando clorofórmio e os extratos orgânicos são secados sobre sulfato de sódio, filtrados e concentrados. Após recristalização a partir de etanol, 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina é obtida na forma de agulhas bran-
15 cas.

RMN de ¹H (CDCl₃, 360 MHz): 7,20-7,29 (m, 2H); 7,70-7,79 (tm, 2H); 8,37 (s, 2H); 8,47 (d, 2H, 7,6 Hz); 8,56-8,63 (dm, 2H).

(para preparação, ver também E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1405-1409).

20 Exemplo 3: 4'-Etóxi-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L3 abaixo)



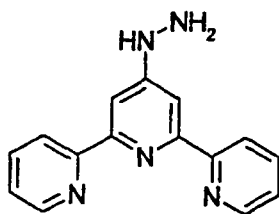
(103)

Em uma atmosfera de nitrogênio, 900 mg (3,4 mmoles) de 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina são adicionados a 15 ml de uma solução de etanolato de sódio etanólico 0,7 M. A mistura é aquecida sob refluxo por 20 horas. A mistura é deixada resfriar e 20 ml de água são adicionados, e 4'-etóxi-

[2,2';6',2'']terpiridina é filtrada completamente na forma de um sólido branco.
 RMN de ^1H (360 MHz, DMSO- d_6): 1,40 (t, 3H, 6,8 Hz); 4,28 (q, 2H, 6,8 Hz); 7,42-7,53 (m, 2H); 7,93 (s, 2H); 7,95-8,02 (m, 2H); 8,58 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 8,69 (d, 2H, $J = 4$ Hz).

- 5 (para preparação, ver também E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *New. J. Chem.* 1992, 16, 855-867).

Exemplo 4: [2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-hidrazina (referida como L4 abaixo)



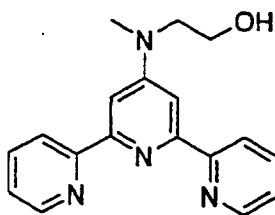
(104)

- 4 ml (126 mmoles) de hidrazina são adicionados a 600 mg (2,2 mmoles) de 4'-cloro-[2,2';6',2'']-terpiridina em 12 ml de 2-butanol. A mistura é aquecida sob refluxo por 17 horas e resfriada, e [2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-hidrazina é filtrada completamente na forma de um sólido branco.

RMN de ^1H (360 MHz, DMSO- d_6): 4,38 (s l, 2H); 7,38-7,45 (m, 2H); 7,84 (s, 2H); 7,88-7,97 (m, 3H); 8,52-8,57 (m, 2H); 8,64-8,76 (m, 2H).

- (para preparação, ver também G. Lowe et al., *J. Med. Chem.*, 1999, 42, 999-1006).

Exemplo 5: 2-(Metil-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino)-etanol (referido como L5 abaixo)

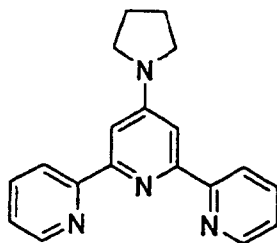


(105)

- Uma solução em 20 ml de diclorometano de 1,61 g (6 mmoles) de 4'-cloro-2,2';6',2''-terpiridina e 20 ml de N-metilaminoetanol são adicionados em sucessão a uma solução de 1,35 g (6,8 mmoles) de cloreto de ferro (II) tetra hidratado em 100 ml de isopropanol. A mistura é em seguida fervida sob refluxo por 20 horas. A mistura é concentrada e uma solução de 1,66 g de hexafluorofosfato de amônio em 10 ml de metanol é adicionada. O preci-

pitado violeta resultante é lavado quatro vezes, usando 50 ml de éter dietílico cada vez e uma vez com 50 ml de água. O resíduo é em seguida agitado por 14 horas em uma solução de 4 g de hidróxido de sódio em 300 ml de água/acetonitrila (1:1 v/v) em uma atmosfera de oxigênio. Filtração é realizada sobre terra diatomiácea e o resíduo é lavado com 50 ml de água, 50 ml de acetonitrila e 100 ml de diclorometano. Os filtrados são concentrados. Extração é realizada quatro vezes com diclorometano e os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio, filtrados e concentrados. O resíduo é recristalizado a partir de acetona/éter de petróleo e acetonitrila; 2-(metil-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino)-etanol é obtido na forma de um sólido branco. EM (ESI pos., KF), m/z = 345 (100, $[M+K]^+$); 307 (35, $[M+H]^+$). (para preparação, ver também G. Lowe et al, *J. Med. Chem.*, 1999, 42, 999-1006).

Exemplo 6: 4'-Pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L6 abaixo)

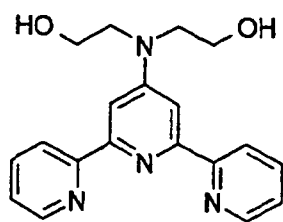


(106)

28 mg (< 5 % molar) de cloreto de zinco (II) e 4,4 g (61,5 mmoles) de pirrolidina são adicionados em sucessão a uma mistura de 1,1 g (4,1 mmoles) de 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina em 15 ml de 2-metil-2-butanol. A mistura é aquecida sob refluxo por 20 horas, resfriada e filtrada. Após recristalização a partir de tolueno, 4'-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina pura é obtida na forma de um sólido branco. EM (EI, 70 eV): m/z = 303 (15); 302 (90, $[M^+]$); 273 (100); 233 (25).

RMN de 1H (360 MHz, $CDCl_3$): 1,9-2,0 (m, 4H); 3,39-3,49 (m, 4H); 7,18 (dd, 2H, J = 6,7, 5,2 Hz); 7,51 (s, 2H); 7,66-7,76 (tm, 2H); 8,51 (d, 2H, J = 7,7 Hz); 8,54-8,60 (m, 2H).

Exemplo 7: 2-[(2-Hidróxi-etil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol (referido como L7 abaixo)

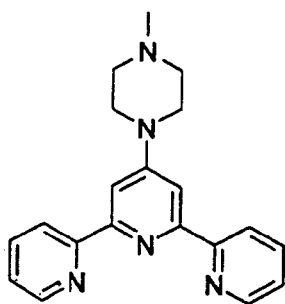


(107)

3,41 g (17,2 mmoles) de cloreto de manganês (II) tetra hidratado e 98 g (0,93 mol) de dietanolamina são adicionados em sucessão a uma mistura de 2,14 g (8 mmoles) de 4'-cloro-[2,2';6',2'']-terpiridina em 200 ml de metanol. A mistura é aquecida sob refluxo por 14 horas, esfriada e concentrada. O resíduo assim obtido é agitado em 250 ml de solução de hidróxido de sódio em acetonitrila/água 1:1 (v/v, pH > 12) por 20 horas no ar. Acetonitrila é removida usando um evaporador rotativo e a porção aquosa é extraída três vezes com clorofórmio. O extrato orgânico é filtrado sobre sulfato de sódio e concentrado. Éter dietílico é adicionado ao resíduo e a mistura é agitada e filtrada, produzindo 2-[(2-hidróxi-etil)-[2,2';6',2'']-terpiridin-4'il-amino]-etanol na forma de um sólido branco.

RMN de ^1H (360 MHz, CD_3OD): 3,76 (t, $J = 5,4$ Hz, 4H); 3,85 (t, $J = 5,4$ Hz, 4H); 7,38-7,47 (tm, 2H); 7,69 (s, 2H); 7,94 (dt, $J = 8,1, 1,8$ Hz, 2H); 8,53 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H); 8,58-8,65 (dm, 2H).

Exemplo 8: 4'-(4-Metil-piperazin-1-il)-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L8 abaixo)



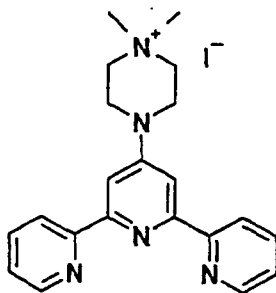
(108)

Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L7 no Exemplo 7, mas 1-metilpiperazina é usada como componente amina. 4'-(4-Metil-piperazin-1-il)-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 157,1 (2 sinais, quart.); 156,3

(quart.); 149,1 (terc.); 137,0 (terc.); 123,8 (terc.); 121,6 (terc.); 105,7 (terc.); 55,0 (sec.); 46,6 (sec.); 46,4 (prim.). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 331 (100, $[M^+]$); 261 (95); 233 (40); 70 (40); 50 (43).

Exemplo 8b: Iodeto de 1,1-dimetil-4-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-piperazin-1-íolo (referido como L8 abaixo)

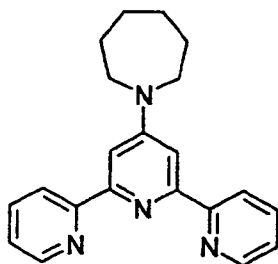


(108a)

211 mg (0,64 mmol) de ligante L8 são dissolvidos em 11 ml de acetonitrila e à temperatura ambiente um excesso de iodeto de metila (2,1 ml) é adicionado gota a gota. A mistura é então agitada por 3 horas à temperatura ambiente e concentrada, e 10 ml de diclorometano são adicionados ao resíduo. O precipitado é filtrado completamente e secado *in vácuo*; iodeto de 1,1-dimetil-4-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-piperazin-1-íolo, sólido bege.

RMN de ^1H (360 MHz, CD_3OD): 3,34 (s, 6H), 3,62-3,80 (m, 4H); 3,85-4,03 (m, 4H); 7,39-7,52 (m, 2H); 7,86-8,03 (m, 4H); 8,57 (d, J = 7,7 Hz, 2H); 8,63 (d, J = 4,5 Hz, 2H).

Exemplo 9: 4'-Azepan-1-íolo-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L9 abaixo)



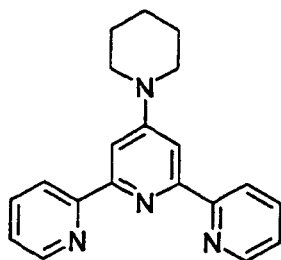
(109)

Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L7 no Exemplo 7, mas hexametilenoimina é usada como componente amina. 4'-Azepan-1-íolo-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 157,7 (quart.); 156,1 (quart.);

155,6 (quart.); 149,2 (terc.); 137,0 (terc.); 123,7 (terc.); 121,8 (terc.); 103,7 (terc.); 49,4 (sec.); 27,9 (sec); 27,4 (sec). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 330 (100, $[M^+]$); 287 (45); 273 (25); 233 (20).

Exemplo 10: 4'-Piperidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L10 abaixo)

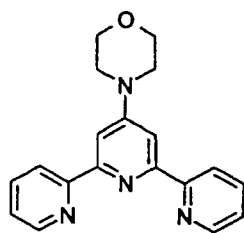


(110)

5 Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L7 no Exemplo 7, mas piperidina é usada como componente amina. 4'-Piperidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

10 RMN de ^{13}C (CDCl_3): 157,4 (quart.); 157,3 (quart.); 156,2 (quart.); 149,2 (terc.); 137,1 (terc.); 123,8 (terc.); 121,8 (terc.); 105,7 (terc.); 48,1 (sec.); 25,9 (sec); 24,9 (sec). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 316 (100, $[M^+]$); 287 (35); 261 (25); 233 (70).

Exemplo 11: 4'-Morfolin-4-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L11 abaixo)

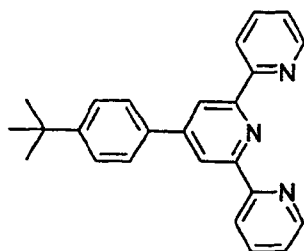


(111)

15 Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L7 no Exemplo 7, mas morfolina é usada como componente amina. 4'-Morfolin-4-il-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

20 RMN de ^{13}C (CDCl_3): 157,6 (quart.); 157,0 (quart.); 156,5 (quart.); 149,2 (terc.); 137,2 (terc.); 124,0 (terc.); 121,8 (terc.); 105,7 (terc.); 67,0 (sec.); 47,0 (sec). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 318 (100, $[M^+]$); 287 (35); 261 (45); 233 (85).

Exemplo 12: 4'-(4-terc-Butil-fenil)-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L12 abaixo)



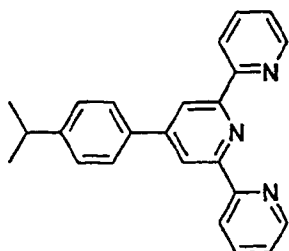
(112)

4,06 g (25 mmoles) de 4-terc-butil benzaldeído são dissolvidos em 150 ml de etanol. Solução de hidróxido de sódio (5,13 g em 40 ml de água) é adicionada e em seguida 10,54 g (87 mmoles) de 2-acetilpiridina são adicionados gota a gota por um período de 10 minutos. A mistura é então agitada à temperatura ambiente por 18 horas. O precipitado rosa-pálido assim obtido é filtrado com sucção e lavado com 10 ml cada um de metanol e água. Uma segunda fração é obtida do líquido-mãe mediante adição de água. 2,54 g do resíduo assim obtido são por conseguinte extraídos em 160 ml de ácido acético glacial; 32 g (excesso) de acetato de amônio são adicionados e a mistura é aquecida sob refluxo por 3 horas. A mistura é resfriada, neutralizada com solução de carbonato de sódio e extraída duas vezes com diclorometano. A mistura é secada sobre sulfato de sódio e filtrada e o extrato orgânico é concentrado. Após recristalização a partir de metanol, 4'-(4-terc-butil-fenil)-[2,2';6',2'']terpiridina é obtida na forma de um sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 156,8 (quart.); 156,3 (quart.); 152,7 (quart.); 150,5 (terc.); 149,5 (terc.); 137,2 (terc.); 135,9 (quart.); 127,4 (terc.); 126,3 (terc.); 124,1 (terc.); 121,8 (terc.); 119,2 (terc.); 35,0 (quart.); 31,6 (prim.).

(para preparação, ver também E. C. Constable, P. Harveson, D. R. Smith, L. Whall, *Polyhedron* 1997, 16, 3615-3623).

Exemplo 13: 4'-(4-Isopropil-fenil)-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L13 abaixo)

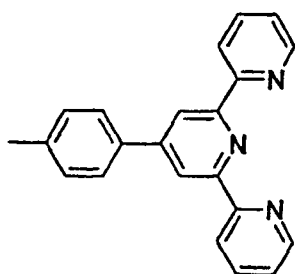


(113)

Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L12 no Exemplo 12, mas 4-isopropil benzaldeído é usado como componente carbonila. 4'-(4-Isopropil-fenil)-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

- 5 RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 155,4 (quart.); 155,0 (quart.); 149,3 (quart.); 149,1 (quart.); 148,2 (terc.); 135,9 (terc.); 135,0 (quart.); 126,4 (terc.); 125,8 (terc.); 122,8 (terc.); 120,5 (terc.); 117,6 (terc.); 30,0 (terc.); 23,0 (prim.).

Exemplo 14: 4'-p-Tolil-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L14 abaixo)

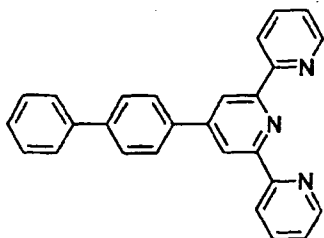


(114)

- 10 Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L12 no Exemplo 12, mas 4-metilbenzaldeído é usado como componente carbonila. 4'-p-Tolil-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

- 15 RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 155,8 (quart.); 155,3 (quart.); 149,6 (quart.); 148,5 (terc.); 138,5 (quart.); 136,0 (terc.); 134,9 (quart.); 128,7 (terc.); 126,6 (terc.); 123,2 (terc.); 120,8 (terc.); 118,0 (terc.); 20,7 (prim.).

Exemplo 15: 4'-Bifenil-4-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L15 abaixo)



(115)

- 20 Este composto é preparado analogamente ao procedimento indicado acima para preparação do ligante L12 no Exemplo 12, mas 4-fenil benzaldeído é usado como componente carbonila. 4'-Bifenil-4-il-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 156,6 (quart.); 156,3 (quart.); 150,0 (quart.); 149,5 (terc.); 142,2 (quart.); 140,8 (quart.); 137,6 (quart.); 136,9 (terc.); 129,3 (terc.); 128,1 (terc.); 128,0 (terc.); 127,9 (terc.); 126,3 (terc.); 124,2 (terc.); 121,8 (terc.); 119,1 (terc.).

5 SÍNTESE DE BLOCOS DE CONSTRUÇÃO PARA LIGANTES POLISSUBSTITUÍDOS DO TIPO PIRIDONA

Exemplo 16: Ácido 4-cloro-piridina-2-carboxílico éster metílico

a) Etapa 1:

36,9 g (0,3 mol) de ácido piridina-2-carboxílico são dissolvidos em 105 ml de cloreto de tionila. Após a adição de 3,1 g (30 mmoles) de brometo de sódio, a mistura é aquecida cuidadosamente até temperatura de refluxo. A ebulição é continuada por 24 horas, sendo os gases formados removidos através de um frasco de lavagem com solução de hidróxido de sódio. Quando a reação está completa, a mistura é deixada resfriar e é concentrada usando um evaporador rotativo.

b) Etapa 2:

300 ml de metanol são cuidadosamente adicionados, com agitação, a 0°C , ao resíduo marrom obtido na Etapa 1. A mistura é aquecida até a temperatura ambiente e agitada por 30 minutos adicionais para completar a reação. A mistura é concentrada e 750 ml de solução de hidrogenocarbonato de sódio a 5% são adicionados; extração é realizada três vezes usando acetato de etila. Os extratos orgânicos são secados sobre sulfato de sódio, filtrados e concentrados. O produto bruto assim obtido é destilado em um frasco na forma de foice (cerca de $100\text{-}120^\circ\text{C}$, 10 Pa (0,1 mbar)). Ácido 4-cloro-piridina-2-carboxílico éster metílico é obtido na forma de um sólido branco.

RMN de ^1H (360 MHz, CDCl_3): 4,01 (s, 3H); 7,44 (dd, 1H, $J = 5,4$; 1,8 Hz); 8,12 (d, 1H, $J = 1,8$ Hz); 8,4 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz).

(para preparação, ver também R. J. Sundberg, S. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* 1997, 29, 117-122).

30 Exemplo 17: Ácido 4-etóxi-piridina-2-carboxílico éster etílico

Este composto é obtido de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 16, exceto que na Etapa 2, etanol é usado em lugar de metanol e a

mistura é aquecida sob refluxo por 24 horas após a adição de álcool. A purificação do produto bruto é efetuada por destilação (100-105°C, 8 Pa (0,08 mbar)). Ácido 4-etóxi-piridina-2-carboxílico éster etílico é obtido na forma de um óleo incolor.

- 5 RMN de ^1H (360 MHz, CDCl_3): 1,44 (m, 6H); 4,15 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz); 4,47 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz); 6,94 (dd, 1H, $J = 5,1$; 2,7 Hz); 7,65 (d, 2H, $J = 2,7$ Hz); 8,54 (d, 1H, $J = 5,7$ Hz).

Exemplo 18: Ácido 4-pirrolidin-1-il-piridina-2-carboxílico éster etílico

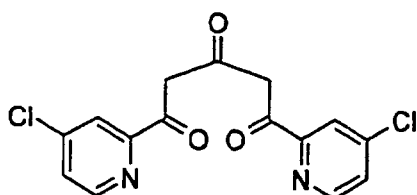
a) Etapa 1:

- 10 Esta etapa é realizada de maneira análoga àquela descrita na Etapa 1 no Exemplo 16.

b) Etapa 2:

- Esta etapa é realizada conforme descrita em T. Sammakia, T. B. Hurley, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 974-978: ao cloreto de ácido bruto resul-
- 15 tante em diclorometano é adicionada, gota a gota, a 0°C uma solução de diclorometano de um excesso triplo de pirrolidina e quantidades catalíticas de N,N-dimetilaminopiridina. A mistura é então agitada por uma hora adicional à temperatura ambiente, em seguida aquecida sob refluxo por 5 horas e concentrada usando um evaporador rotativo. O resíduo é por conseguinte
- 20 extraído cinco vezes com éter dietílico. Os extratos etéreos são concentrados. O resíduo é extraído em ácido clorídrico 6 M e fervido sob refluxo por 6 horas. Sob concentração utilizando um evaporador rotativo, ácido 4-pirrolidin-1-il-piridina-2-carboxílico puro é precipitado. Para a síntese de ácido 4-pirrolidin-1-il-piridina-2-carboxílico éster etílico, o ácido carboxílico é extraído em cloreto
- 25 de tionila e aquecido sob ebulição por 30 minutos. Concentração é realizada utilizando um evaporador rotativo e o procedimento é então conforme descrito no Exemplo 16, Etapa 2, exceto que etanol é usado como álcool.

Exemplo 19: 1,5-Bis(4-cloro-piridin-2-il)pentano-1,3,5-triona

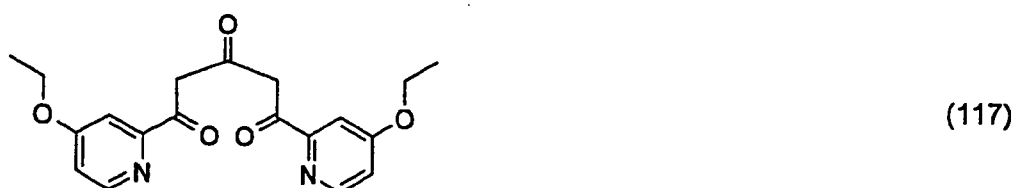


(116)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 1, para ácido piridina-2-carboxílico éster etílico, mas no lugar deste é usado ácido 4-cloro-piridina-2-carboxílico éster metílico do Exemplo 16. O produto bruto sólido bege é usado para síntese adicional sem etapas de purificação especiais.

IV (cm^{-1}): 1619 (m); 1564 (s); 1546 (s); 1440 (m); 1374 (s); 1156 (m); 822 (w).

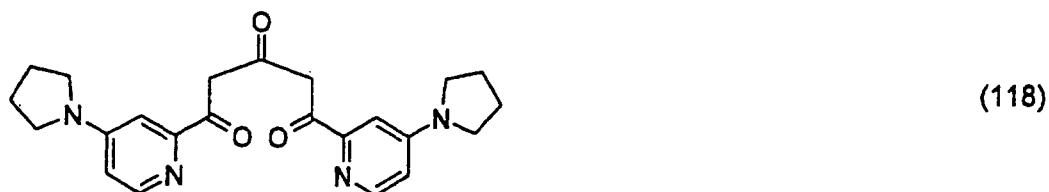
Exemplo 20: 1,5-Bis(4-etóxi-piridin-2-il)pentano-1,3,5-triona



Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 1, para ácido piridina-2-carboxílico éster etílico, mas no lugar deste é usado ácido 4-etóxi-piridina-2-carboxílico éster etílico do Exemplo 17. O produto bruto amarelado é usado para síntese adicional sem etapas de purificação especiais.

IV (cm^{-1}): 1557 (vs); 1469 (w); 1436 (w); 1300 (m); 1207 (m); 1186 (m); 1035 (m); 818 (m).

Exemplo 21: 1,5-Bis(4-pirrolidin-1-il-piridin-2-il)pentano-1,3,5-triona

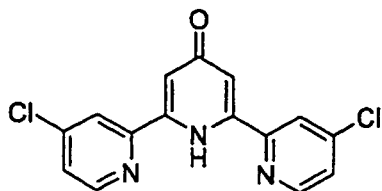


Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 1, para ácido piridina-2-carboxílico éster etílico, mas no lugar deste é usado ácido 4-pirrolidin-1-il-piridina-2-carboxílico éster etílico do Exemplo 18. O produto bruto amarelo-laranja é usado para síntese adicional sem etapas de purificação especiais.

IV (cm^{-1}): 1548 (s); 1504 (s); 1453 (s); 1381 (s); 1349 (m); 1276 (w); 1243 (M); 1207 (w); 796 (w).

SÍNTESE DE TERPIRIDINAS E PIRIDONAS POLISSUBSTITUÍDAS

Exemplo 22: 4,4''-Dicloro-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (referida como L16 abaixo)

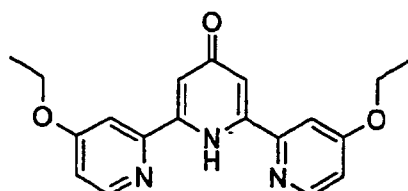


(119)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 2, para 1,5-di-piridin-2-il-pentano-1,3,5-triona, mas no lugar desta é usada a tricetona substituída com cloro do Exemplo 19. 4,4''-Dicloro-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona pura pode ser obtida por recristalização a partir de tolueno na forma de um pó cristalino branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 165,6 (quart.); 156,5 (quart.); 154,9 (quart.); 150,2 (terc.); 143,6 (quart.); 123,7 (terc.); 120,2 (terc.); 108,5 (terc.).

Exemplo 23: 4,4''-Dietóxi-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (referida como L17 abaixo)

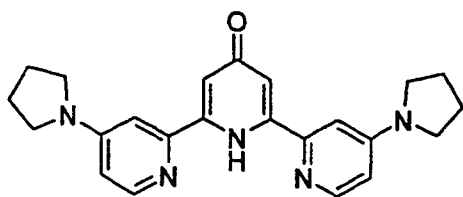


(120)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 2, para 1,5-di-piridin-2-il-pentano-1,3,5-triona, mas no lugar desta é usada a tricetona substituída com etóxi do Exemplo 20. 4,4''-Dietóxi-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona pura pode ser obtida por cromatografia em sílica-gel (clorofórmio/metanol 9:1, NH_4OH a 0,1%) na forma de um pó cristalino branco.

RMN de ^1H (360 MHz, CDCl_3): 1,37 (t, 6H, 7,2 Hz); 4,05 (q, 4H, 7,2 Hz); 6,77 (dd, 2H, $J = 5,9$; 2,3 Hz); 6,99 (s l, 2H), 7,30 (s l, 2H); 8,42 (d, 2H, $J = 5,9$ Hz). EM (EI pos., 70 eV): $m/z = 337$ (75, $[\text{M}^+]$); 322 (90); 309 (100); 281 (75); 28 (85).

Exemplo 24: 4,4''-Di-pirrolidin-1-il-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (referida como L18 abaixo)

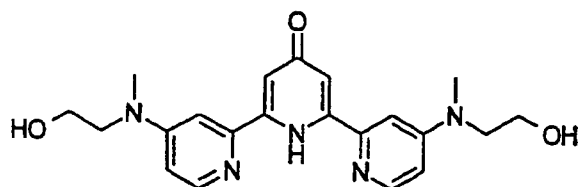


(121)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 1, Etapa 2, para 1,5-di-piridin-2-il-pentano-1,3,5-triona, mas no lugar desta é usada a tricetona substituída com pirrolidina do Exemplo 21. 4,4''-di-pirrolidin-1-il-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona pura pode ser obtida por
 5 recristalização a partir de metanol na forma de um sólido quase incolor. 1,81-2,05 (m, 8H); 3,17-3,33 (m, 8H); 6,32 (dd, 2H, J = 5,7; 2,3 Hz); 6,84 (d, 2H, J = 2,3 Hz); 6,90 (s, 2H); 8,19 (d, 2H, J = 5,7 Hz). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 387 ([M⁺]); 359 (100); 358 (85); 330 (20); 28 (60).

Este composto pode também ser obtido aquecendo pirrolidina e
 10 4,4''-dicloro-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona, se desejado na presença de sais de metais (ver, por exemplo, Exemplo 6).

Exemplo 25: 4,4''-Bis[(2-hidróxi-etil)-metil-amino]-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (referida como L19 abaixo)

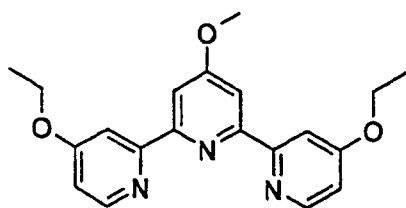


(122)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita
 15 no Exemplo 6 para 4'-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina, mas no lugar desta 2-(N-metilamino)etanol é usado como amina e 4,4''-dicloro-1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona do Exemplo 22 é usada como precursor.

RMN de ¹H (360 MHz, DMSO-d₆): 3,12 (s, 6H); 3,20-4,00 (m, 8H); 6,73-6,82 (m, 2H); 7,70-7,95 (m, 4H); 8,23 (d, 2H, 5,9 Hz).

20 Exemplo 26: 4,4''-Dietóxi-4'-metóxi-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L20 abaixo)

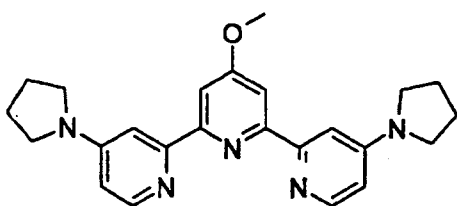


(123)

Em uma atmosfera de argônio, 506 mg (1,5 mmol) de 4,4''-dietóxi-1'-H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (L17, Exemplo 23) são adicionados sob 0°C a uma suspensão de 78 mg (aproximadamente dispersão a 60% em óleo de parafina, 1,95 mmol) de hidreto de sódio em 15 ml de N,N-dimetilformamida absoluta. A mistura é então agitada por 15 minutos a 0°C e por 15 minutos à temperatura ambiente. Após resfriamento novamente, 0,12 ml (1,95 mmol) de iodeto de metila é adicionado. Agitação é então realizada à temperatura ambiente por 45 minutos adicionais. 15 ml de água são adicionados e filtração é efetuada, produzindo 4,4''-dietóxi-4'-metóxi-[2,2';6',2'']terpiridina na forma de um pó bege.

RMN de ^1H (360 MHz, CDCl_3): 1,39 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz); 3,90 (s, 3H); 4,12 (q, 4H, 7,2 Hz); 6,73 (dd, 2H, $J = 5,6; 2,5$ Hz); 7,88 (s, 2H), 8,01 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 8,39 (d, 2H, 5,6 Hz). EM (EI pos., 70 eV): $m/z = 351$ (90, $[\text{M}^+]$); 350 (70); 336 (100); 323 (70); 295 (45).

Exemplo 27: 4'-Metóxi-4,4''-di-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L21 abaixo)

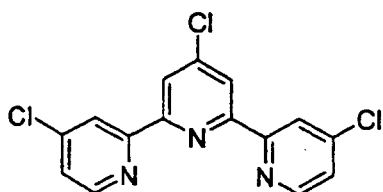


(124)

26 mg de dispersão de hidreto de sódio (concentração de 60%, 0,65 mmol) são suspensos sob argônio em 5 ml de N,N-dimetilformamida absoluta e resfriados até 0°C. Em seguida 193 mg (0,5 mmol) de 4,4''-di-pirrolidin-1-il-1'-H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona (L18 do Exemplo 24) são adicionados. A suspensão amarela é agitada por 30 minutos a 0°C e em seguida aquecida a temperatura ambiente por 15 minutos. A mistura é resfriada novamente e uma solução de 40 μl (0,65 mmol) de iodeto de metila é adicionada. A mistu-

ra é agitada por 45 minutos adicionais e o precipitado que se forma é filtrado completamente e recristalizado a partir de metanol. 4'-Metóxi-4,4"-di-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina é obtida na forma de um sólido branco. 168,1 (quart.); 157,9 (quart.); 156,6 (quart.); 152,9 (quart.); 149,5 (terc.); 107,4 (terc.); 107,1 (terc.); 105,0 (terc.); 55,9 (prim.); 47,3 (sec.); 25,8 (sec.).
 5 EM (EI, 70 eV): m/z = 401 (50, [M⁺]); 373 (80); 372 (100); 332 (20); 28 (40).

Exemplo 28: 4,4',4"-Tricloro-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L22 abaixo)

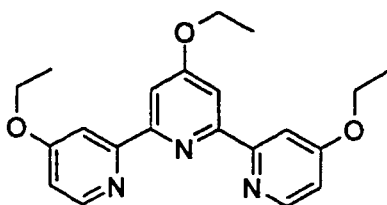


(125)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 2 para 1'H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona, mas no lugar desta é usada a piridona L16 substituída com dicloro do Exemplo 22. 4,4',4"-Tricloro-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.
 10

RMN de ¹H (90 MHz, CDCl₃): 7,24-7,31 (m, 2H); 8,38 (s, 2H); 8,45 (d, 2H, 1,8 Hz); 8,48 (d, 2H, 5,0 Hz).

Exemplo 29: 4,4',4"-Trietóxi-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L23 abaixo)

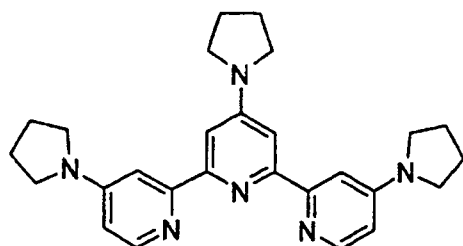


(126)

15 53 mg (0,15 mmol) de 4,4',4"-tricloro-[2,2';6',2'']terpiridina do Exemplo 28 são adicionados a 2,5 ml de uma solução etanólica 0,72 M. A mistura é aquecida sob refluxo por 2 horas. A mistura é resfriada, 2,5 ml de água são adicionados e a 4,4',4"-trietóxi-[2,2';6',2'']terpiridina é filtrada completamente na forma de um pó rosa-pálido.

20 RMN de ¹³C (90 MHz, CDCl₃): 167,4 (quart.); 166,2 (quart.); 158,4 (quart.); 157,1 (quart.); 150,7 (terc.); 110,6 (terc.); 108,1 (2 sinais, terc.); 64,2 (sec.); 64,1 (2 sinais, sec.); 15,0 (3 sinais, prim.).

Exemplo 30: 4,4',4"-Tripirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L24 abaixo)

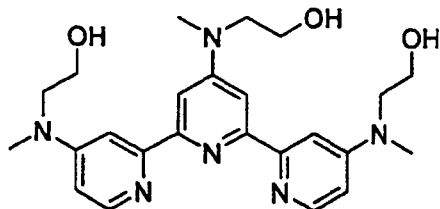


(127)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 7 com 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina, mas no lugar desta são usadas a terpiridina L22 substituída com tricloro do Exemplo 28 e pirrolidina como componente amina. 4,4',4''-Tripirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido bege.

EM (EI pos., 70 eV): m/z = 440 (50, $[M^+]$); 412 (80); 411 (100); 371 (20); 220 (20); 28 (15). IV (cm^{-1}): 2850 (w); 1608 (vs); 1537 (s); 1515 (m); 1480 (m); 1458 (m); 1019 (m); 799 (m).

Exemplo 31: 2-({4',4''-Bis[(2-hidróxi-etil)-metil-amino]-[2,2';6',2'']terpiridin-4-il}-metil-amino)-etanol (referido como L25 abaixo)

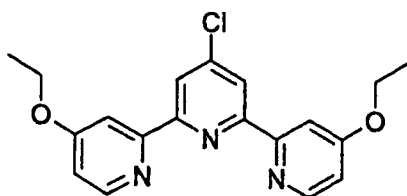


(128)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 7 com 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina, mas no lugar desta são usadas a terpiridina L22 substituída com tricloro do Exemplo 28 e 2-metilaminoetanol como componente amina. 2-({4',4''-Bis[(2-hidróxi-etil)-metil-amino]-[2,2';6',2'']terpiridin-4-il}-metil-amino)-etanol, sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, DMSO-d_6): 156,4 (quart.); 155,7 (quart.); 155,3 (quart.); 154,4 (quart.); 149,2 (terc.); 106,7 (terc.); 103,4 (terc.); 103,1 (terc.); 58,4 (2 sinais, sec.); 58,2 (sec.); 53,6 (sec.); 53,5 (2 sinais, sec.); 38,6 (prim.); 38,3 (2 sinais, prim.).

Exemplo 32: 4'-Cloro-4,4''-dietóxi-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L26 abaixo)

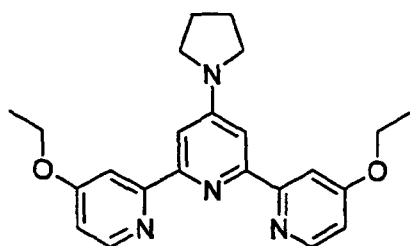


(129)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 2 para 1'-H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona, mas no lugar desta é usada a piridona L17 substituída com dietóxi do Exemplo 23. 4'-Cloro-4,4''-dietóxi-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

- 5 RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 166,3 (quart.); 157,0 (quart.); 156,9 (quart.); 150,8 (terc.); 146,5 (quart.); 121,7 (terc.); 110,8 (terc.); 108,4 (terc.); 64,2 (sec.); 14,9 (prim.).

Exemplo 33: 4,4''-Dietóxi-4'-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L27 abaixo)



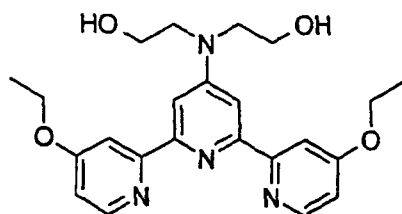
(130)

- 10 Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 7 com 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina, mas no lugar desta são usadas a terpiridina L26 substituída com cloro do Exemplo 32 e pirrolidina como componente amina. 4,4''-Dietóxi-4'-pirrolidin-1-il-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

- 15 RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 166,2 (quart.); 159,4 (quart.); 157,1 (quart.); 155,6 (quart.); 150,4 (terc.); 110,5 (terc.); 107,9 (terc.); 104,8 (terc.); 63,9 (sec.); 47,8 (sec.); 25,8 (sec.); 15,0 (prim.). EM (EI pos., 70 eV): m/z = 390 (100, $[\text{M}^+]$); 333 (70); 305 (20); 28 (25).

Exemplo 34: 2-[(4,4''-Dietóxi-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il)-(2-hidróxi-etil)-amino]-

- 20 etanol (referido como L28 abaixo)



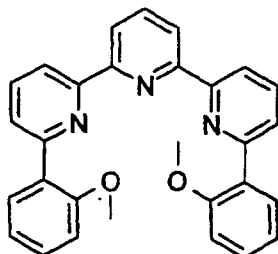
(131)

Este composto é preparado de maneira análoga àquela descrita no Exemplo 7 com 4'-cloro-[2,2';6',2'']terpiridina, mas no lugar desta é usada a terpiridina L26 substituída com cloro do Exemplo 32 como componente amina. Recristalização a partir de metanol produz 2-[(4,4''-dietóxi-

5 [2,2';6',2'']terpiridin-4'-il)-(2-hidróxi-etil)-amino]-etanol na forma de um sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 165,5 (quart.); 158,0 (quart.); 155,0 (quart.); 154,6 (quart.); 150,6 (terc.); 110,4 (terc.); 107,0 (terc.); 103,5 (terc.); 63,6 (sec.); 57,9 (sec.); 52,7 (sec.); 14,5 (prim.).

10 Exemplo 35: 6,6''-Bis(2-metoxifenil)-[2,2';6',2'']terpiridina (referida como L29 abaixo)



(132)

Uma solução de 7,6 g (24 mmoles) de carbonato de cézio em 8 ml de água é adicionada a uma solução de 0,9 g (2,3 mmoles) de 6',6''-dibromo-2,2';6',2''-terpiridina em 14 ml de dimetoxietano. 8,9 mg (0,02 mmol) de μ -bromo(triisopropilfosfino)(η^3 -alil)paládio (II) (ver WO-A-99/47474) e 0,89

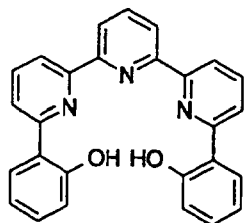
15 g (5,88 mmoles) de ácido 2-metoxifenilborônico são adicionados. A mistura é então aquecida sob refluxo sob argônio por 10 horas. A mistura é resfriada e as fases são separadas; o extrato orgânico é extraído três vezes com acetato de etila. A fase orgânica é secada sobre sulfato de sódio, filtrada e con-

20 centrada. O produto bruto é cromatografado (sílica-gel, hexano/acetato de etila 10:1). 6,6''-Bis(2-metoxifenil)-[2,2';6',2'']terpiridina, sólido branco.

RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 157,7 (quart.); 155,7 (quart.); 155,3 (quart.); 138,2 (terc.); 137,1 (terc.); 131,9 (terc.); 130,5 (terc.); 129,3 (quant.); 125,6

(terc.); 121,6 (terc.); 121,5 (terc.); 119,5 (terc.); 112,0 (terc.); 56,1 (prim.).

Exemplo 36: 6,6"-Bis(2-hidroxifenil)-2,2';6',2"-terpiridina (referida como L30 abaixo)

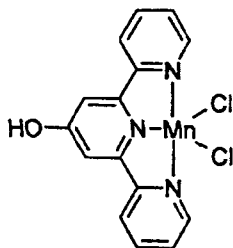


(133)

- 1,12 g (4,49 mmoles) de tribrometo de boro dissolvido em 5 ml de diclorometano é adicionado gota a gota a -75°C a uma solução de 200 mg (0,448 mmol) de 6,6"-bis(2-metoxifenil)-2,2';6',2"-terpiridina (L29, Exemplo 35) em 15 ml de diclorometano. Após uma hora o banho de resfriamento é removido e a solução é agitada a temperatura ambiente por 10 horas para completar a reação. A solução é derramada em água gelada e neutralizada com solução de hidrogenocarbonato de sódio. Extração é realizada duas vezes com diclorometano e os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio, filtrados e concentrados. O produto bruto é cromatografado (sílica-gel, diclorometano/metanol 20:1). 6,6"-Bis(2-hidroxifenil)-2,2';6',2"-terpiridina, sólido branco.
- RMN de ^{13}C (90 MHz, CDCl_3): 160,2 (quart.); 157,7 (quart.); 154,5 (quart.); 153,1 (quart.); 139,4 (terc.); 139,2 (terc.); 132,1 (terc.); 130,2 (quart.); 126,9 (terc.); 121,9 (terc.); 121,6 (terc.); 120,0 (terc.); 119,5 (terc.); 119,2 (terc.); 118,9 (terc.).

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE METAIS COM LIGANTES DE TERPIRIDINA E LIGANTES DE 4-PIRIDONAS

- Exemplo 37:** Complexo de manganês (II) contendo um ligante de piridona: cloreto de {[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ol}manganês (II)



(134)

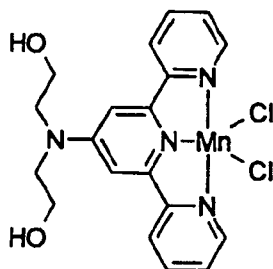
198 mg (1 mmol) de cloreto de manganês (II) tetraidratado são

dissolvidos em 10 ml de etanol, e 249 mg (1 mmol) de 1'H-[2,2';6',2''] terpiridin-4'-ona L1 são adicionados. A mistura é agitada por 24 horas a temperatura ambiente e filtrada, e o sólido amarelo-claro é secado *in vácuo*.

- 5 $C_{15}H_{11}Cl_2MnN_3O$, 375,12; calculado, C 48,03 H 2,96 N 11,20 Mn 14,65; encontrado, C 48,22 H 3,14 N 11,13 Mn 14,6. IV (cm^{-1}): 3082 (l, vs); 1613 (s); 1600 (s); 1558 (s); 1429 (m); 1224 (s); 1011 (m); 798 (m).

Exemplo 38: Complexo de manganês (II) com um ligante de terpiridina substituída:

cloreto de {2-[(2-hidroxietil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol}manganês (II)

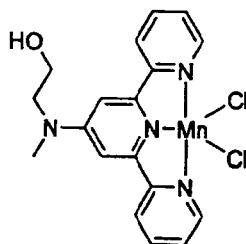


(135)

- 10 336 mg (1 mmol) de 2-[(2-hidroxietil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol L7 dissolvidos em 5 ml de água são adicionados gota a gota a 5 ml de uma solução aquosa de 198 mg (1 mmol) de cloreto de manganês (II) tetraidratado. A mistura é então agitada por 20 minutos a temperatura ambiente e filtrada, e o sólido amarelo-claro é secado *in vácuo*.

- 15 $C_{19}H_{20}Cl_2MnN_4O_2 \cdot 0,11 H_2O$; calculado, C 49,16 H 4,39 N 12,07 Mn 11,83; encontrado, C 49,23 H 4,38 N 12,07 Mn 12,1. IV (cm^{-1}): 3512 (w); 3456 (m); 1609 (vs); 1569 (w); 1518 (s); 1532 (w); 1569 (w); 1473 (w); 1444 (s); 1055 (w); 1055 (s); 1013 (vs); 789 (vs).

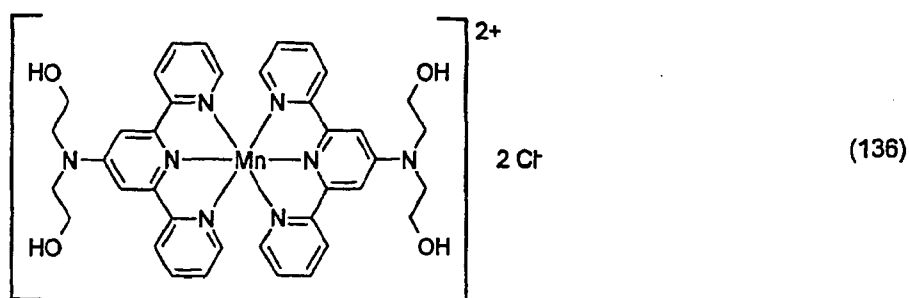
Exemplo 38a: Cloreto de {2-(metil-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino)-etanol} manganês (II)



20 7,66 g (25 mmoles) de 2-(metil[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino) etanol L5 são adicionados, em cinco porções, por um período de 30 minutos

a 100 ml de uma solução etanólica de cloreto de manganês (II) tetraidratado (4,95 g, 25 mmoles). A mistura é diluída com 70 ml de etanol, agitada por 18 horas a temperatura ambiente e filtrada, e o sólido amarelo-claro é secado *in vácuo*. $C_{18}H_{18}Cl_2MnN_4O$; calculado, C 50,02 H 4,20 N 12,96 Mn 12,71 Cl 16,41; encontrado, C 49,90 H 4,12 N 12,78 Mn 12,9 Cl 16,33.

Exemplo 39: Complexo de manganês (II) com dois ligantes de terpiridina substituída: cloreto de bis[2-[(2-hidróxi-etil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol]manganês (II)



336 mg (1 mmol) de 2-[(2-hidróxi-etil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol L7 são suspensos em 5 ml de etanol/água, e uma solução etanólica de 99 mg (0,5 mmol) de cloreto de manganês (II) tetraidratado é adicionada. A mistura é agitada a temperatura ambiente por 90 minutos e filtrada, e o sólido amarelo-laranja é secado. $C_{38}H_{40}Cl_2MnN_8O_4 \cdot H_2O$; calculado, C 55,89 H 5,18 N 13,72 Mn 6,73; encontrado, C 56,08 H 5,44 N 13,58 Mn 6,66. IV (cm^{-1}): 3240 (l), 1598 (vs), 1570 (w), 1510 (m), 1473 (m), 1442 (s), 1046 (w), 1011 (vs), 792 (w).

Modificação de síntese direta de complexos com ligantes semelhantes a terpiridina substituída ligados a manganês:

Exemplo 40: Cloreto de bis{4,4''-bis[(2-hidróxi-etil)-metil-amino]-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ol}-manganês (II)

318 mg (1 mmol) de L16 são aquecidos sob refluxo em 25 ml de metanol com 426 mg (2,2 mmoles) de cloreto de manganês (II) tetraidratado e 8,8 g (117 mmoles) de N-metilaminoetanol sob argônio por 18 horas. A mistura é concentrada e o resíduo é cromatografado sobre sílica-gel (diclorometano/metanol 4:1). $C_{42}H_{50}Cl_2MnN_{10}O_6$, sólido amarelo. IV (cm^{-1}): 3238 (l, m), 1603 (vs), 1511 (s), 1536 (m), 1484 (m), 1450 (m), 1356 (w), 1010 (s).

Síntese de complexos de manganês de maior valência com ligantes do tipo terpiridina substituída (Exemplos 41 a 44) [cf. processo de J. Limburg e outros, *Science* 1999, 283, 1524-1527 para terpiridina]:

Exemplo 41: 1,78 g (7,14 mmoles) de 1'-H-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-ona L1 é
 5 adicionado a uma solução de 1,75 g (7,14 mmoles) de acetato de manganês (II) tetraidratado em 35 ml de água. Em seguida uma solução de 3,28 g (9,93 mmoles de oxigênio ativo como KHSO₅) de peroxomonossulfato de potássio em 20 ml de água é adicionada gota a gota. A mistura é então agitada por 2 horas a temperatura ambiente, em seguida filtrada com sucção e lavada com
 10 25 ml de água. Secagem é realizada por 12 horas a 50°C *in vácuo*, produzindo 2,05 g de pó verde-oliva.

IV (cm⁻¹): 3068 (m), 1613 (m), 1602 (m), 1587 (s), 1480 (m), 1099 (vs), 1053 (w), 1028 (s), 1011 (s), 788 (m).

Exemplo 42: 1,23 g (5 mmoles) de acetato de manganês (II) tetraidratado é
 15 adicionado a uma suspensão de 1,68 g (5 mmoles) de 2-[(2-hidróxi-etil)-[2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol L7. Uma solução de 1,44 g (4,37 mmoles de oxigênio ativo como KHSO₅) de peroxomonossulfato de potássio em 30 ml de água é em seguida adicionado gota a gota. À solução vermelha resultante é então adicionado gota a gota um total de 25 ml de solução de
 20 hexafluorofosfato de amônio 1 M. O precipitado é filtrado completamente e lavado duas vezes usando 10 ml de água cada vez. O sólido vermelho é por conseguinte extraído em 30 ml de acetonitrila, filtrado através de um filtro de papel e concentrado. O resíduo que permanece é extraído com diclorometano por 16 horas em um aparelho Soxhlet e em seguida secado a 50°C *in*
 25 *vácuo*. 2,15 g de pó vermelho-vinho são obtidos.

IV (cm⁻¹): 2981 (s), 2923 (s), 2866 (m), 2844 (m), 1621 (s), 1571 (w), 1537 (w), 1475 (s), 1356 (m), 1055 (s), 1032 (vs), 1011 (s), 829 (vs), 784 (s), 740 (w).

Exemplo 43: 99 mg (0,5 mmol) de cloreto de manganês (II) tetraidratado são
 adicionados a uma suspensão de 168 mg (0,5 mmol) de 2-[(2-hidróxi-etil)-
 30 [2,2';6',2'']terpiridin-4'-il-amino]-etanol L7. Uma solução de 144 mg (0,44 mmol de oxigênio ativo como KHSO₅) de peroxomonossulfato de potássio em 3 ml de água é em seguida adicionada gota a gota. O sólido quase negro

é filtrado completamente e secado a 50°C *in vácuo*.

IV (cm⁻¹): 3324 (l, m), 3076 (l), 1614 (s), 1523 (w), 1476 (m), 1154 (w), 1055 (w), 1025 (vs), 925 (w), 647 (s).

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

5 Exemplo de Aplicação 1: (Estabilidade dos complexos de Mn)

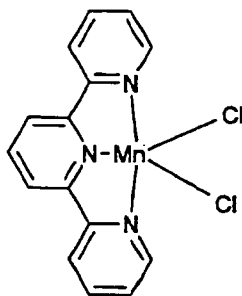
Para esse fim, são preparadas soluções aquosas 50 µ molares de um complexo de cloreto de manganês (II) tetraidratado e um ligante semelhante a terpiridina, dissolvidos em um tampão de bórax de pH 10,0.

10 Para teste de estabilidade, as soluções são expostas a 40°C em uma concentração de peróxido de hidrogênio de 8,6 mM por 30 minutos.

Para fins de comparação, é preparada uma solução correspondente do ligante de terpiridina não-substituída (sem peróxido de hidrogênio).

15 A densidade óptica é determinada por meio do respectivo espectro de UV/VIS no comprimento de onda indicado na Tabela 1 abaixo e é uma medida da estabilidade.

O complexo de Mn de fórmula (137) dado na Tabela 1 abaixo é o composto de fórmula



(137).

Tabela 1

Composto	Tempo	Densidade óptica
Terpiridina não-substituída	-	0,03 (335 nm)
Complexo de Mn (137)	t = 0 min.	0,43 (335 nm)
Complexo de Mn (137)	t = 30 min. (sem H ₂ O ₂)	0,11 (335 nm)
Complexo de Mn (137)	t = 30 min. (com H ₂ O ₂)	0,08 (335 nm)
Complexo de Mn (134)	t = 0 min.	0,60 (320 nm)
Complexo de Mn (134)	t = 30 min. (sem H ₂ O ₂)	0,60 (320 nm)
Complexo de Mn (134)	t = 30 min. (com H ₂ O ₂)	0,60 (320 nm)

- O Exemplo acima mostra que o complexo de manganês com terpiridina substituída apresenta estabilidade notavelmente maior em comparação com o complexo de manganês com terpiridina não-substituída. No caso do complexo de manganês com terpiridina não-substituída, o complexo se decompõe amplamente após 30 minutos, e o espectro de UV/VIS obtido é virtualmente o mesmo que aquele do ligante (terpiridina), considerando que o complexo de manganês com a terpiridina substituída é estável.

Exemplo de Aplicação 2: (Ação de alvejamento em agentes de lavagem)

- 7,5 g de pano branco de algodão e 2,5 g de pano de algodão manchado com chá são tratados em 80 ml de líquido de lavagem. O líquido contém um agente de lavagem padrão (ECE, 456 IEC) em uma concentração de 7,5 g/l. A concentração de peróxido de hidrogênio é de 8,6 mmoles/l. A concentração de catalisador (complexo de cloreto de manganês (II) tetraidratado com o ligante em questão 1:1, preparado em solução metanólica com a adição de uma pequena quantidade de hidróxido de lítio) é de 50 μ moles/l. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 30 minutos a 40°C. Para avaliar os resultados de alvejamento, o aumento na clareza DY (diferença de clareza de acordo com CIE) das manchas produzido pelo tratamento é determinado espectrofotometricamente em comparação com valores obtidos sem a adição de catalisador.

Tabela 2

Complexo de Mn com ligante 1:1	Aumento DY	Ligante	Aumento DY
L1	5,0	L10	4,4
L4	5,0	L11	5,5
L5	5,2	L17	5,3
L6	5,8	L18	3,0
L7	5,6	L19	5,3 ¹⁾
L8	5,0	L25	6,2
L8a	4,5	L28	4,3
L9	3,8		

¹⁾ Metade da concentração usada

Como pode ser observado na Tabela 2 acima, os complexos de manganês exibem uma ação de alvejamento muito boa.

Exemplo de Aplicação 3: (Desempenho de limpeza em superfícies sujas a 53°C)

- 5 Uma xícara manchada de chá é enchida com 100 ml de uma solução tampão (carbonato 10 mM, pH = 10,0) contendo 1,1 mM de peróxido de hidrogênio e 7,3 µM de complexo de manganês 1:1 (preparado conforme descrito no Exemplo de Aplicação 2). Usando um termostato, a temperatura da solução é elevada de 23° para 53°C por um período de 12 minutos e
- 10 mantida na temperatura final por 23 minutos. Após enxague e secagem ao ar, os resultados são avaliados visualmente em uma escala de 1 (sem limpeza) a 10 (limpa). O sistema sem catalisador é usado como referência.

Tabela 3

Complexo de manganês com ligante 1:1	Classificação (classificação de referência)	Diferença
L1	5,0 (3,1)	1,9
L6	7,2 (3,3)	3,9
L7	6,9 (3,3)	3,6
L10	5,2 (3,1)	2,1
L11	5,7 (3,3)	2,4
L28	5,2 (3,0)	2,2
Terpiridina não-substituída	3,8 (3,9)	-0,1

- Exemplo de Aplicação 4: (Desempenho de limpeza em superfícies sujas a 23°C)
- 15

O procedimento é o mesmo do Exemplo de Aplicação 3, mas a limpeza é realizada sob uma temperatura constante de 23°C (duração: 45 minutos).

Tabela 4

Composto usado	Classificação (classificação de referência)	Diferença
Complexo de manganês de fórmula (136)	7,6 (3,8)	3,8
N,N'-tetracetiletlenodiamina (TAED), 0,16 g/l	6,8 (3,9)	2,9

está incluído na Tabela 4 para fins de comparação.

Exemplo de Aplicação 5: (Decomposição de peróxido de hidrogênio)

O procedimento é o mesmo do Exemplo de Aplicação 3, mas o consumo de H_2O_2 é determinado iodometricamente.

5 Tabela 5

Complexo de manganês com ligante 1:1	H_2O_2 residual (mM)	Consumo (%)
L1	0,73	34
Terpiridina não-substituída	0,02	98

Como pode ser observado na Tabela 5, no caso de uso do complexo de manganês com o ligante de terpiridina substituída 1:1 a decomposição indesejada de H_2O_2 em O_2 e H_2O é substancialmente reduzida.

Exemplo de Aplicação 6: (Atividade dos catalisadores de manganês após o
10 ciclo de alvejamento)

O procedimento conforme descrito no Exemplo de Aplicação 2 é realizado para o 1º ciclo, o pano de algodão é removido e para o 2º ciclo o procedimento é realizado outra vez com um novo pano de algodão ainda não tratado. Os valores DY são determinados conforme descritos no Exem-
15 plo de Aplicação 2.

Tabela 6

	Valor de alvejamento com H_2O_2 (sem complexo de Mn)	Valor de alvejamento com H_2O_2 e o complexo de Mn com o ligante L7 1:1	Diferença DDY
1º ciclo	DY = 14,9	DY = 23,0	8,1
2º ciclo	DY = 11	DY = 19,0	8,0

Como pode ser observado na Tabela 6, os líquidos que compreendem o complexo de manganês podem ser usados para ciclos de alvejamento adicionais sem qualquer redução apreciável na ação alvejamento.

20 Exemplo de Aplicação 7: (Alvejamento catalítico de celulose)

20 g de celulose [TPP-CT CSF129, Ref. No. P-178635 (ISO 57,4)] são macerados em um litro de água por 65 horas e em seguida em um misturador por 2 minutos para fornecer uma polpa semelhante a pasta. Um banho de alvejamento contendo 50 g da polpa assim preparada em 180

- ml de água, 100 µM de catalisador *Dequest* 2041 (seqüestrante), 8,6 mM de peróxido de hidrogênio e 20 µM de catalisador do Exemplo 35 é mantido a 40°C por 30 minutos. Ao mesmo tempo, solução de hidróxido de sódio 1 N é dosada no banho de tal maneira que um pH de 10,0 seja mantido. Filtração e secagem ao ar são então realizadas. Uma amostra que foi comprimida para formar uma folha circular de 10 cm de diâmetro é por conseguinte testada em relação à clareza Y obtida (de acordo com CIE, espectroscopia por reflectância). Os resultados são compilados na Tabela seguinte.

Tabela 7

	Clareza Y
Amostra de teste, não-tratada	63,4
Amostra de teste, cataliticamente alvejada	66,9

- 10 Exemplo de Aplicação 8: (Ação como catalisador para DTI (inibição de transferência de corante)

De acordo com esta aplicação, a redeposição de corantes em líquidos de lavagem, especialmente, deve ser evitada.

- 7,5 g de pano branco de algodão são tratados em 80 ml de líquido de lavagem. O líquido contém um agente de lavagem padrão (ECE, 456 IEC) em uma concentração de 7,5 g/l. A concentração de peróxido de hidrogênio é de 8,6 mmoles/l. A concentração de catalisador (cloreto de manganês (II) tetraidratado com o ligante em questão, preparado em solução metanólica com a adição de uma pequena quantidade de hidróxido de lítio) é de 50 µmoles/l, e uma solução do corante de teste *Direct Brown* 172 tendo 10 mg/l da formulação a 250%. O processo de lavagem é realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 30 minutos a 40°C. Para testar a atividade dos catalisadores, é determinada a atividade DTI. A atividade DTI (Inibição de Transferência de Corante) a é definida como a porcentagem seguinte.

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

onde Y(W), Y(A) e Y(E) são os valores de clareza CIE do material branco, do material tratado sem a adição de catalisador e do material tratado com a adição de catalisador, nessa ordem. a = 0 denota um produto completamente

inativo, cuja adição ao líquido de lavagem não impede transferência de corante, considerando que $a = 100\%$ corresponde a um catalisador perfeito que impede totalmente a formação de manchas no material branco.

Os espectros de reflexão das amostras foram medidos utilizando um SPECTRAFLASH 2000 e convertidos em valores de clareza (D65/10) de acordo com um procedimento padrão CIE.

Um complexo de manganês com ligante L7 1:1 fornece um valor de $a = 90\%$ de acordo com o procedimento de teste descrito acima.

Exemplo de Aplicação 9: O uso dos catalisadores de acordo com a invenção dificilmente causa qualquer descolorimento adicional dos corantes na lavagem de algodão tingido. Quando usados conforme descrito acima no Exemplo de Aplicação 8, após tratamento cinco vezes, em média, virtualmente nenhuma perda de corante é registrada. Os valores fornecidos na Tabela seguinte são perdas percentuais relativas de corante, determinadas com base em valores de Kubelka-Munk no respectivo máximo de absorção.

Tabela 8

Tingimento de algodão com corante	Perda de corante (%) no sistema	
	com Mn-L7 (50 μ M)	sem catalisador
<i>Cibanone Brown BR</i>	0	0
<i>Cibanone Blue RS</i>	3	2
<i>Procion Brown H-4RD</i>	9	11
<i>Levafix Scarlet E-2GA</i>	10	10

Exemplo de Aplicação 10: (Ação catalítica para a epoxidação de olefinas)

17 mg (0,05 mmol) de 2-[(2-hidróxi-etil)-[2,2';6',2'')]terpiridin-4'-il-amino]-etanol (L7, Exemplo 7), 10 mg (0,04 mmol) de acetato de manganês (II) tetraidratado e 0,32 mmol de ascorbato de sódio são adicionados a uma solução de 1,09 ml (10 mmoles) de acrilato de etila em 0,5 ml de acetonitrila. A mistura é resfriada em um banho de gelo e uma solução de peróxido de hidrogênio a 30% (2,27 g, 20 mmoles) é adicionada gota a gota no curso de 20 minutos. A mistura é então deixada por 14 horas a temperatura ambiente, em seguida diluída com éter dietílico e as fases são separadas. O extrato orgânico é secado sobre sulfato de sódio, filtrado e concentrado. O número

de ciclos catalíticos para o epóxido formado, oxirano-2-carboxilato de etila, é determinado comparando a intensidade do próton metina do epóxido a 3,34-3,38 ppm com o sinal do ligante L7 a 8,53 ppm como referência, e é de 35 ± 8 . Sinais de epóxido, oxirano-2-carboxilato de etila, RMN de ^1H (360
5 MHz, CDCl_3): 2,68-2,89 (m, 2H, CH_2); 3,34-3,38 (m, 1H, CH). Sem a adição de ligante, o epóxido não pode ser detectado.

(Ver com relação a isso também Berkessel, A. e outros, *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 7965-7968.)

REIVINDICAÇÕES

1. Composto de complexo de metal, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula:



5 na qual

Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,

X é um radical de coordenação ou de formação de ponte,

n e m são cada um independentemente do outro um número inteiro que apresenta um valor de 1 a 8,

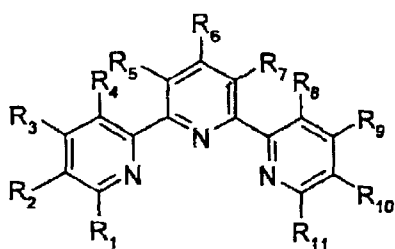
10 p é um número inteiro que apresenta um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo de metal,

Y é um contra-íon,

q = z/(carga de Y), e

L é um ligante de fórmula



(2a),

15 na qual

R₆ é C₁-C₁₈ alquila não-substituída ou substituída; ciano; halo-
gênio; nitro; -COOR₁₂ ou -SO₃R₁₂, na qual R₁₂ é em cada caso hidrogênio,
um cátion ou C₁-C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída; -SR₁₃, -
SO₂R₁₃ ou -OR₁₃, na qual R₁₃ é em cada caso hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila
20 ou arila não-substituída ou substituída; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃, na qual R₁₃, R'₁₃ e
R''₁₃ são como definidos acima para R₁₃; -NR₁₄R₁₅ ou -N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆, na qual
R₁₄, R₁₅ e R₁₆ são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C₁-
C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída, ou R₁₄ e R₁₅ juntamente
com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 mem-
25 bros não-substituídos ou substituídos que poderão opcionalmente conter de
forma adicional heteroátomos; e

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R₁₁ são cada um indepen-

dentemente do outro como definidos acima para R_6 ou são hidrogênio ou arila não-substituída ou substituída,

com a condição de que quando Me é titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,

- 5 R_3 e R_9 não sejam hidrogênio e os três radicais R_3 , R_6 e R_9 não tenham significados idênticos.

2. Composto de complexo de metal, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Me é manganês que está presente no estado de oxidação II, III, IV ou V.

- 10 3. Composto de complexo de metal, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ligante é um composto de fórmula



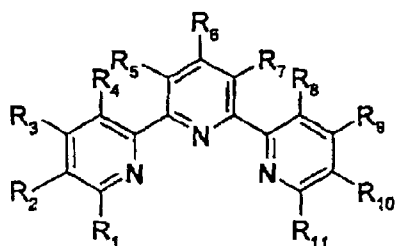
na qual

- R'_6 é C_1 - C_{12} alquila; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou
- 15 $-SO_3R_{12}$, na qual R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di- C_1 - C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou -
- 20 OR_{13} , na qual R_{13} é em cada caso hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima; $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$, na qual R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou -
- 25 $N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$, na qual R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1 - C_4 alquila; e

R'_3 e R'_9 são como definidos acima ou são hidrogênio ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima.

4. Composto de complexo de metal, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ligante é um composto de fórmula

(2b)



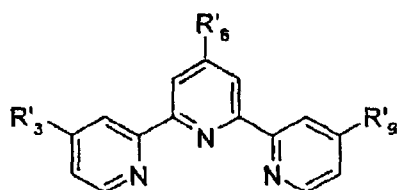
(2b)

na qual

R_6 é ciano; halogênio; nitro; $-\text{COOR}_{12}$ ou $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ na qual R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ ou $-\text{OR}_{13}$ na qual R_{13} é em cada caso hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída; $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-NR}'_{13}\text{R}''_{13}$ na qual R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ou $-\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ na qual R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituídos ou substituídos que poderão opcionalmente conter de forma adicional heteroátomos; e

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} e R_{11} são cada um independentemente do outro como definidos acima para R_6 ou são hidrogênio ou $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila ou arila não-substituída ou substituída, com a condição de que os três radicais R_3 , R_6 e R_9 não tenham significados idênticos.

5. Composto, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula



(3)

na qual

R'_6 é ciano; halogênio; nitro; $-COOR_{12}$ ou $-SO_3R_{12}$ na qual R_{12} é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1-C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída por C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carboxila, sulfo, hidroxila, amino, N-mono ou N,N-di- C_1-C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou por naftóxi; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ ou $-OR_{13}$ na qual R_{13} é em cada caso hidrogênio, C_1-C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima; $-N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$ na qual R_{13} , R'_{13} e R''_{13} são como definidos acima para R_{13} ; $-NR_{14}R_{15}$ ou $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ na qual R_{14} , R_{15} e R_{16} são cada um independentemente do outro hidrogênio, C_1-C_{12} alquila não-substituída ou substituída por hidroxila, ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima, ou R_{14} e R_{15} juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por C_1-C_4 alquila; e

R'_3 e R'_9 são como definidos acima ou são hidrogênio, C_1-C_{12} alquila ou fenila não-substituída ou substituída conforme indicado acima.

6. Agente de lavagem, limpeza, desinfecção ou alvejamento, caracterizado pelo fato de que compreende:

I) 0 - 50% A) de um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-iônico,

II) 0 - 70% C) de uma substância acentuadora de eficácia,

III) 1 - 99% D) de um peróxido, e

IV) E) um composto de complexo de metal, como definido na reivindicação 1, em uma quantidade que, no líquido, fornece uma concentração de 0,5 - 50 mg/litro de líquido, preferencialmente 1 - 30 mg/litro de líquido, quando de 0,5 a 20 g/litro do agente de lavagem, limpeza, desinfecção e alvejamento são adicionados ao líquido,

sendo as porcentagens em cada caso porcentagens em peso, baseadas no peso total do agente.

7. Preparação sólida, caracterizada pelo fato de que compreende:

a) de 1 a 99% em peso de um composto de complexo de metal, como definido na reivindicação 1;

b) de 1 a 99% em peso de um aglutinante;

c) de 0 a 20% em peso de um material de encapsulação;

5 d) de 0 a 20% em peso de um aditivo adicional; e

e) de 0 a 20% em peso de água.

8. Preparação sólida, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que é de forma granulada.

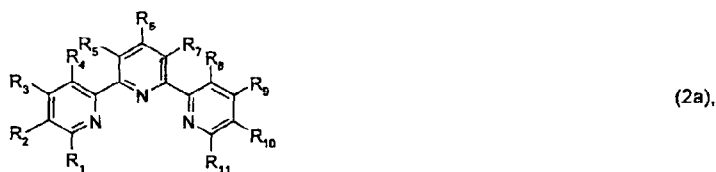
RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSTO DE COMPLEXO DE METAL, AGENTE DE LAVAGEM, LIMPEZA, DESINFECÇÃO OU ALVEJAMENTO, E PREPARAÇÃO SÓLIDA".

5 A presente invenção se refere ao composto de complexo de metal apresentando a fórmula



na qual Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre; X é um radical de coordenação ou de formação de ponte; n e m são cada um independentemente do outro um número inteiro que apresenta um valor de 1 a 8; p é um
10 número inteiro que apresenta um valor de 0 a 32; z é a carga do complexo de metal; Y é um contra-íon, $q = z/(\text{carga de Y})$; e L é um ligante de fórmula



na qual R₆ é C₁-C₁₈ alquila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; -COOR₁₂ ou -SO₃R₁₂ na qual R₁₂ é em cada caso hidrogênio, um cá-
15 tion ou C₁-C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ ou -OR₁₃ na qual R₁₃ é em cada caso hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila ou arila não-substituída ou substituída; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃ na qual R₁₃, R'₁₃ e R''₁₃ são como definidos acima para R₁₃; -NR₁₄R₁₅ ou -N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆ na qual R₁₄, R₁₅ e R₁₆ são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila
20 ou arila não-substituída ou substituída, ou R₁₄ e R₁₅ juntamente com o átomo de nitrogênio que os ligam, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituídos ou substituídos que poderão opcionalmente conter de forma adicional heteroátomos; e R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R₁₁ são cada um independentemente do outro como definidos acima para R₆ ou são hi-
25 drogênio ou arila não-substituída ou substituída, com a condição de que quando Me é titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre, R₃ e R₉ não sejam hidrogênio e os três radicais R₃, R₆ e R₉ não tenham significados idênticos, bem como se refere ainda ao agente de lavagem, limpeza, desinfecção ou alveamento e à preparação sólida compreendendo o referido composto.