



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0621307-3 A2**

(22) Data de Depósito: 06/02/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



(51) *Int.Cl.:*

B01J 31/18
C07B 33/00
A61L 2/18
A61L 2/23
A61L 12/12
C11D 3/39
C11D 17/00
D06L 3/02
D06M 11/32
D06M 11/50
D21C 9/16
C02F 1/72
C02F 1/74
C07D 213/22
C07D 401/14

(54) **Título:** USO DE COMPOSTOS DE COMPLEXO METÁLICO COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO

(73) **Titular(es):** Ciba Holding Inc.

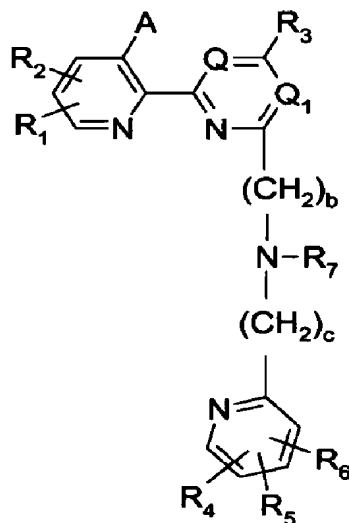
(72) **Inventor(es):** Gunther Schlingloff, Kishor Ramachandra Nivalkar, Marie-Josée Dubs, Nicole End, Torsten Wieprecht

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006050701 de 06/02/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/090461 de 16/08/2007

(57) **Resumo:** USO DE COMPOSTOS DE COMPLEXO METÁLICO COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO. A presente invenção refere-se ao uso, como catalisadores de oxidação, de compostos de complexo metálico tendo ligandos tetradentados de fórmula (2) onde todos os substituintes têm os significados de acordo com a reivindicação 1. A presente invenção também se refere à formulações compreendendo tais compostos de complexo metálico, a novos compostos de complexo metálico e a novos ligandos.



(2)



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "USO DE COMPOSTOS DE COMPLEXO METÁLICO COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO".

5 A presente invenção refere-se ao uso, como catalisadores de oxidação, de compostos de complexo metálico tendo ligandos tetradentados ou misturas de tais ligandos. A presente invenção também refere-se a formulações compreendendo tais compostos de complexo metálico, a novos compostos de complexo metálico e a novos ligandos.

10 Os compostos de complexo metálico são usados especialmente para intensificar a ação de peróxidos, por exemplo, no tratamento de material têxtil, sem ao mesmo tempo causar quaisquer danos consideráveis às fibras e aos corantes. Não ocorrerá dano considerável nas fibras e corantes se esses complexos metálicos forem usados em combinação com uma enzima ou com uma mistura de enzimas.

15 Os compostos de complexo metálico também podem ser usados como catalisadores para oxidação usando oxigênio molecular e/ou ar, isto é, sem compostos de peróxidos e/ou substâncias formadoras de peróxido. O alvejamento do tecido pode ocorrer durante e/ou depois do tratamento da fibra sem a formulação, que compreende os complexos metálicos.

20 Agentes alvejantes contendo peróxido são há muito usados em processos de lavagem e limpeza. Eles possuem uma ação excelente a um temperatura do licor de 90°C e mais, mas seu desempenho diminui consideravelmente com temperaturas mais baixas. Sabe-se que vários íons de metal de transição adicionados na forma de sais adequados, e compostos de coordenação contendo tais cátions ativam o H₂O₂. Dessa maneira é possível
25 que o efeito alvejante, que é insatisfatório a temperaturas mais baixas, do H₂O₂ ou precursores que liberam H₂O₂ e de outros composto de peróxos, seja aumentado. Eles são importantes para fins práticos, nesse sentido, especialmente combinações de íons de metal de transição e ligandos cuja ativação do peróxido se manifesta em uma maior tendência à oxidação em
30 relação a substratos e não apenas em um desproporcionamento similar à catálise. A última ativação, que no presente caso tende a ser indesejável, pode-

ria até mesmo prejudicar os efeitos de alvejamento, que são inadequados a temperaturas baixas, do H₂O₂ e seus derivados.

Em termos de ativação de H₂O₂ com ação alvejante eficaz, variantes mononucleares e polinucleares de complexos de manganês tendo vários ligandos, especialmente 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononana e opcionalmente ligandos formadores de ponte contendo oxigênio, são atualmente consideradas como sendo especialmente eficazes. Tais catalisadores são adequadamente estáveis nas condições práticas e, com Mnⁿ⁺, contêm um cátion metálico aceitável em termos ecológicos mas seu uso infelizmente está associado a danos consideráveis aos corantes e fibras.

O objetivo da presente invenção era por conseguinte oferecer catalisadores de complexo metálico para processos de oxidação que satisfizessem as exigências acima e, especialmente, intensificassem a ação de compostos de peróxido nos mais variados campos de aplicação sem causar danos consideráveis.

A invenção por conseguinte refere-se ao uso, como catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um complexo metálico de fórmula (1)



20 onde

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

X é um radical de coordenação ou de ligação por ponte,

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

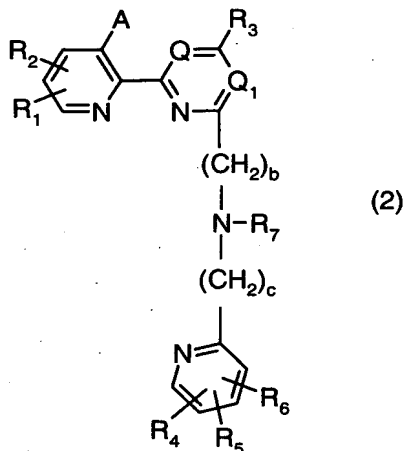
25 p é um número inteiro tendo um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo metálico,

Y é um contraíon,

q = z/(carga de Y), e

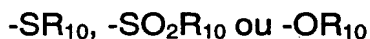
L é um ligando de fórmula (2)



onde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são cada um independentemente do outro hidrogênio; alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$ onde

- 5 R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;



onde

- 10 R_{10} é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;

$-NR_{11}R_{12}$; $-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}]_2$;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}]_2$;

- 15 $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou $-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,

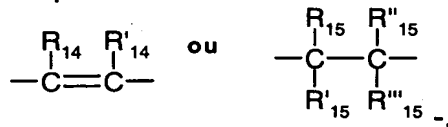
onde

R_{10} é como definido acima e

- 20 R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída, ou

R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter outros heteroátomos,

Q é N ou CR₈, onde R₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇ ou R₈ forma junto com A uma ponte



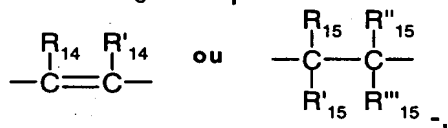
onde

- R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são H, C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-alcóxi,

Q₁ é N ou CR'₈, onde R'₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇,

A tem um dos significados definidos para R₁ - R₇, ou

A forma junto com R₈ uma ponte



onde

- 10 R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ têm os mesmos significados definidos acima b e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

- Substituintes adequados para os grupos alquila, os grupos arila, os grupos alquilenos ou os anéis de 5, 6 ou 7 membros são especialmente C₁-C₄alquila; C₁-C₄alcóxi; hidróxi; sulfo; sulfato; halogênio; ciano; nitro; carbóxi; amino; N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; N-fenilamino; N-naftilamino; fenila; fenóxi ou naftilóxi.

- Os radicais C₁-C₁₈alquila mencionados para os compostos de fórmula (2) são, por exemplo, radicais alquila de cadeia reta ou ramificada, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutyla, terc-butyla ou pentila de cadeia reta ou ramificada, hexila, heptila ou octila. Preferência é dada a radicais C₁-C₁₂alquila, especialmente radicais C₁-C₈alquila e de preferência radicais C₁-C₄alquila. Os radicais alquila mencionados podem ser não-substituídas ou substituídas, por exemplo, com hidróxi, C₁-C₄alcóxi, sulfo ou com sulfato, especialmente com hidróxi. Os radicais alquila não-substituídas correspondentes são preferidos. Preferência muito especial é dada a metila e etila, especialmente metila.

Exemplos de radicais arila que são considerados para os compostos de fórmula (2) são fenila ou naftil cada um não-substituído ou substituído por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, onde os grupos amino podem ser quaternizados, fenila, fenóxi ou com naftilóxi. Substituintes preferidos são C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, fenila e hidróxi.

Preferência especial é dada aos radicais fenila correspondentes.

Os grupos C₁-C₆alquileno mencionados para os compostos de fórmula (2) são, por exemplo, radicais alquileno de cadeia reta ou ramificada, tais como metileno, etileno, n-propileno ou n-butileno. Grupos C₁-C₄alquileno são preferidos. Os radicais alquileno mencionados podem ser não-substituídos ou substituídos, por exemplo, com hidróxi ou C₁-C₄alcóxi.

Nos compostos de fórmulas (1) e (2), halogênio é de preferência cloro, bromo ou flúor, com preferência especial sendo dada ao cloro.

Exemplos de cátions que são considerados para os compostos de fórmulas (1) e (2) incluem cátions de metal alcalino, tais como lítio, potássio e especialmente sódio, cátions de metal alcalino terroso, tais como magnésio e cálcio, e cátions de amônio. Os cátions de metal alcalino, especialmente sódio, são preferidos.

Íons metálicos adequados para Me para os compostos de fórmula (1) 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 preferência especial sendo dada a manganês, especialmente manganês nos estados de oxidação II a IV, de preferência 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 para os compostos de fórmula (1) são considerados, por exemplo, CH₃CN; H₂O; F; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; R₁₆O⁻; LMeO⁻ e LMeOO⁻, onde R₁₆ é hidrogênio, -SO₃C₁-C₄alquila ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída,

e C₁-C₁₈alquila, arila, L e Me têm as definições e os significados preferidos dados acima e abaixo. Especialmente de preferência, R₁₆ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; sulfofenila ou fenila, especialmente hidrogênio.

Como o contração Y para os compostos de fórmula (1) são considerados, por exemplo, R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻ e I⁻, onde R₁₇ é hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída. R₁₇ como C₁-C₁₈alquila ou arila tem as definições e os significados preferidos dados acima e abaixo. Especialmente de preferência, R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila ou sulfofenila, especialmente hidrogênio ou 4-sulfofenila. A carga do contração Y é por conseguinte de preferência 1- ou 2-, especialmente 1-.

Y também pode ser um contração orgânico usual, por exemplo, citrato, oxalato ou tartarato.

Para os compostos de fórmula (1), n é de preferência um número inteiro tendo um valor de 1 a 4, de preferência 1 ou 2 e especialmente 1.

Para os compostos de fórmula (1), m é de preferência um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2, especialmente 1.

Para os compostos de fórmula (1), p é de preferência um número inteiro tendo um valor de 0 a 4, especialmente 2.

Para os compostos de fórmula (1), z é de preferência um número inteiro tendo um valor de 8- a 8+, especialmente de 4- a 4+ e especialmente de preferência de 0 a 4+. z é mais especialmente o número 0.

Para os compostos de fórmula (1), q é de preferência um número inteiro de 0 a 8, especialmente de 0 a 4, e é especialmente de preferência o número 0.

R₉ nos compostos de fórmula (2) é de preferência hidrogênio, um cátion, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima. Especialmente de preferência, R₉ é hidrogênio, um cátion de metal alcalino, um cátion de metal alcalino terroso ou um cátion de amônio, C₁-C₄alquila ou fenila, especialmente hidrogênio ou um cátion de metal alcalino, um cátion de metal alcalino terroso ou um cátion de amônio.

R₁₀ nos compostos de fórmula (2) é de preferência hidrogênio,

C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima. Especialmente de preferência, R₁₀ é hidrogênio, C₁-C₄alquila ou fenila, mais especialmente hidrogênio ou C₁-C₄alquila, de preferência hidrogênio. Exemplos do radical de fórmula -OR₁₀ que podem ser mencionados são hidróxi e C₁-C₄alcóxi, tais como metóxi e especialmente etóxi.

Quando R₁₁ e R₁₂ nos compostos de fórmula (2), juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros, esse anel é de preferência um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou C₁-C₄alquila-substituído, onde os grupos amino podem ser quaternizados, em cujo caso de preferência os átomos de nitrogênio, que não são ligados diretamente aos anéis piridina ou pirimidina, são quaternizados.

O anel piperazina pode, por exemplo, ser substituído por um ou dois C₁-C₄alquila não-substituída e/ou C₁-C₄alquila substituída no átomo de nitrogênio não ligado ao anel piridina. Além disso, R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são de preferência hidrogênio, C₁-C₁₂alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima. Preferência especial é dada a hidrogênio, C₁-C₄alquila não-substituída ou hidróxi-substituído ou fenila não-substituído ou hidróxi-substituído, especialmente hidrogênio ou C₁-C₄alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, de preferência hidrogênio.

R₃ em L da fórmula (2) é de preferência C₁-C₁₂alquila; fenila não-substituída ou substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou com naftilóxi; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; -SR₁₀, -SO₂R₁₀ ou -OR₁₀ onde R₁₀ é em cada caso hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima;

-NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,
 $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou $-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,

onde

R_{10} pode ter um dos significados dados acima e R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um
 5 independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, C_1-C_{12} alquila não-substituída
 ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indi-
 cado acima, ou R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os
 mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina,
 morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1-
 10 C_4 alquila não-substituída e/ou C_1-C_4 alquila substituída, onde o átomo de ni-
 trogênio pode ser quaternizado.

R_3 em L da fórmula (2) é especialmente de preferência fenila não-substituída
 ou substituída por C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi, halogênio, fenila ou com hidróxi;
 ciano; nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$ onde R_9 é em cada caso hidrogênio, um cá-
 15 tion, C_1-C_4 alquila ou fenila; $-SR_{10}$, $-SO_2R_{10}$ ou $-OR_{10}$ onde R_{10} é em cada
 caso hidrogênio, C_1-C_4 alquila ou fenila; $-N(R_{10})-CH_2CH_2-R_{\alpha}$, onde R_{10} tem o
 significado definido acima e R_{α} é um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, pipe-
 ridina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por
 pelo menos um C_1-C_4 alquila não-substituída e/ou C_1-C_4 alquila substituída,
 20 onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado; $-N(CH_3)-NH_2$ ou $-NH-$
 NH_2 ; amino; N-mono- ou N,N-di- C_1-C_4 alquilamino não-substituído ou substi-
 tuído por hidróxi na porção alquila; ou um anel pirrolidina, piperidina, piper-
 azina, morfolina ou azepano não-substituído ou C_1-C_4 alquila-substituído.

R_3 em L da fórmula (2) é muito especialmente de preferência C_1-C_4 alcóxi;
 25 hidróxi; fenila não-substituída ou substituída por C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi,
 fenila ou com hidróxi; $-N(R_{10})-CH_2CH_2-R_{\alpha}$, onde R_{10} é H ou C_1-C_2 alquila e
 R_{α} é um anel imidazol ou pirazol não-substituído ou substituído por pelo
 menos um C_1-C_2 alquila não-substituída, onde o átomo de nitrogênio pode
 ser quaternizado; hidrazina; amino; N-mono- ou N,N-di- C_1-C_4 alquilamino
 30 não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; ou um anel pir-
 rolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou C_1-
 C_4 alquila-substituído.

Como radicais R_3 em L da fórmula (2) são especialmente importantes C_1 - C_4 alcóxi; hidróxi;

5 $-N(R_{10})-CH_2CH_2-R\alpha$, onde R_{10} é H ou C_1 - C_2 alquila e $R\alpha$ é um anel imidazol ou pirazol não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1 - C_2 alquila não-substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado; hidrazina; amino; N-mono- ou N,N-di- C_1 - C_4 alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila; e um anel pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou C_1 - C_4 alquila-substituído.

10 Como radicais R_3 em L da fórmula (2) são muito especialmente importantes C_1 - C_4 alcóxi; hidróxi;

15 $-N(R_{10})-CH_2CH_2-R\alpha$, onde R_{10} é H ou C_1 - C_2 alquila e $R\alpha$ é um anel imidazol ou pirazol não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1 - C_2 alquila não-substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado; N-mono- ou N,N-di- C_1 - C_2 alquilamino substituído por hidróxi na porção alquila; e um anel pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou C_1 - C_2 alquila-substituído. Destes, hidróxi é de interesse especial.

Os significados preferidos dados acima para R_3 também se aplicam a R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 em L da fórmula (2), mas esses radicais podem ser ainda hidrogênio.

20 Q_1 é de preferência N; CH; ou CR'_8 , onde R'_8 é de preferência C_1 - C_{12} alquila; fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, 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 com naftilóxi; ciano; halogênio;

25 nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$ onde R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1 - C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; $-SR_{10}$, $-SO_2R_{10}$ ou $-OR_{10}$ onde R_{10} é em cada caso hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; $-NR_{11}R_{12}$; $-(C_1-C_6\text{alquilen})-NR_{11}R_{12}$; $-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;

30 $-(C_1-C_6\text{alquilen})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquilen})-NR_{11}R_{12}$;
 $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquilen})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$, $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou $-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,

onde

R_{10} pode ter um dos significados dados acima e R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima, ou R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1 - C_4 alquila não-substituída e/ou C_1 - C_4 alquila substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado.

- 10 Q é de preferência N; CH; ou CR_8 , onde R_8 é de preferência C_1 - C_{12} alquila; fenila não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, 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 com naftilóxi; ciano; halogênio;
- 15 nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$ onde R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1 - C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; $-SR_{10}$, $-SO_2R_{10}$ ou $-OR_{10}$ onde R_{10} é em cada caso hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; $-NR_{11}R_{12}$; $-(C_1-C_6\text{alquilenos})-NR_{11}R_{12}$; $-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;
- 20 $-(C_1-C_6\text{alquilenos})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquilenos})-NR_{11}R_{12}$; $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquilenos})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$, $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou $-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$, onde

- R_{10} pode ter um dos significados dados acima e R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, C_1 - C_{12} alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima, ou R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1 - C_4 alquila não-substituída e/ou C_1 - C_4 alquila substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado ou
- 25
- 30

Q forma junto com A uma ponte $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CHR''_{15}-$, $-CH_2-CR''_{15}R'''_{15}-$, $-CHR_{15}-CH_2-$, $-CHR_{15}-CHR''_{15}-$, $-CHR_{15}-CR''_{15}R'''_{15}-$, $-CR_{15}R'_{15}-CH_2-$,

-CR₁₅R'₁₅-CHR''₁₅-, -CR₁₅R'₁₅-CR''₁₅R'''₁₅-, -CH=CH-, -CR₁₄=CR'₁₄-,
-CH=CR'₁₄- ou uma ponte -CR₁₄=CH-,

onde

R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são C₁-C₂-
5 alquila.

A é de preferência C₁-C₁₂alquila; fenila não-substituída ou substituída por C₁-
C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino,
N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído por hi-
10 dróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou com
naftilóxi; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde R₉ é em cada caso
hidrogênio, um cátion, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substitu-
ída como indicado acima; -SR₁₀, -SO₂R₁₀ ou -OR₁₀ onde R₁₀ é em cada caso
hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como
indicado acima;

15 -NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquileno)-
N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;

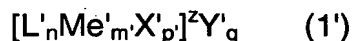
-N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, -
N(R₁₀)-N-R₁₁R₁₂ ou

-N(R₁₀)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, onde R₁₀ pode ter um dos significados dados acima e
20 R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio,
C₁-C₁₂alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou
fenila substituída como indicado acima, ou R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de
nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina,
piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído
25 por pelo menos um C₁-C₄alquila não-substituída e/ou C₁-C₄alquila substituí-
da, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado ou

A forma junto com Q a -CH₂-CH₂-, -CH₂-CHR''₁₅-, -CH₂-
CR''₁₅R'''₁₅-, -CHR₁₅-CH₂-, -CHR₁₅-CHR''₁₅-, -CHR₁₅-CR''₁₅R'''₁₅-, -CR₁₅R'₁₅-
CH₂-, -CR₁₅R'₁₅-CHR''₁₅-, -CR₁₅R'₁₅-CR''₁₅R'''₁₅-, -CH=CH-, -CR₁₄=CR'₁₄-,
30 -CH=CR'₁₄- ou uma ponte -CR₁₄=CH-, onde R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅
independentemente um do outro são C₁-C₂-alquila.

Uma modalidade preferida da presente invenção refere-se ao

uso, como catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um complexo metálico de fórmula (1'),



onde

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

X' é CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻,

onde

R₁₆ é hidrogênio, C₁-C₄alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

10 m' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2, de preferência 1,

p' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4, especialmente 2,

z' é um número inteiro tendo um valor de 8- a 8+, de preferência de 4- a 4+,

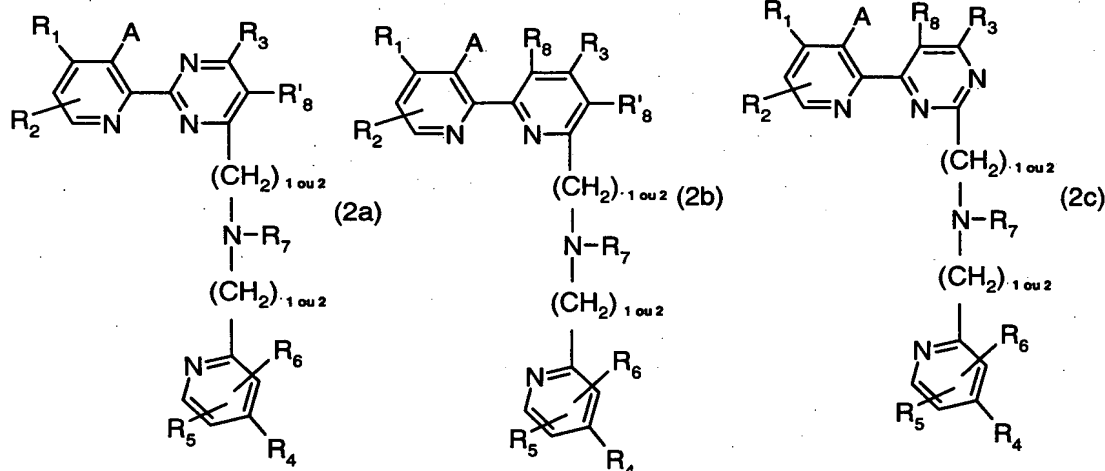
de preferência de 0 a 4+, especialmente de preferência o número 0,

Y' é R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻, I⁻,

15 citrato, oxalato ou tartarato, onde R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila, ou sulfofenila,

q' é um número inteiro de 0 a 8, de preferência de 0 a 4, mais preferivelmente o número 0,

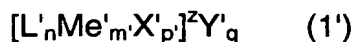
L' é um ligando de fórmula (2a), (2b) ou (2c)



20 onde todos os substituintes têm os mesmos significados definidos para a fórmula (2).

Uma modalidade mais preferida da presente invenção refere-se ao uso, como catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um

complexo metálico de fórmula (1'),



onde

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

5 X' é CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻,

onde

R₁₆ é hidrogênio, C₁-C₄alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

m' é um número inteiro tendo um valor de 1,

10 p' é um número inteiro tendo um valor de 2,

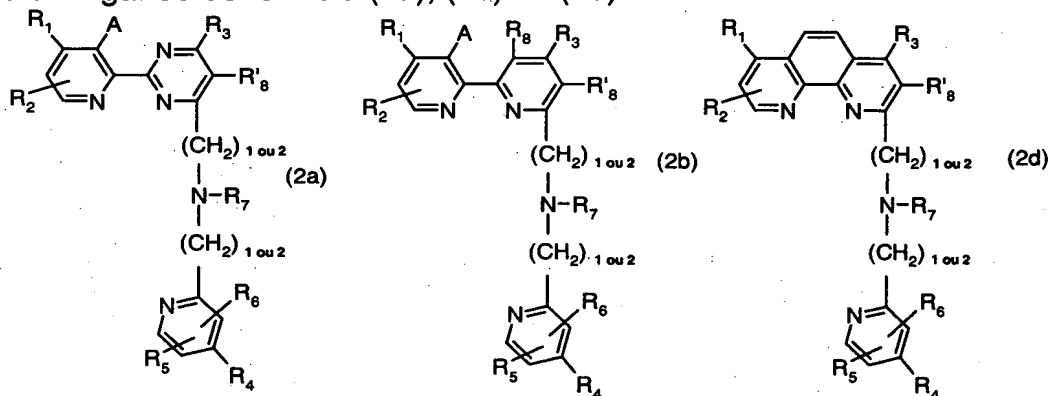
z' é um número inteiro tendo um valor de 4- a 4+, de preferência de 0 a 4+, especialmente de preferência o número 0,

Y' é R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻, citrato, oxalato ou tartarato, onde R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila, ou

15 sulfofenila,

q' é um número inteiro de 0 a 4, de preferência o número 0,

L' é um ligando de fórmula (2a), (2b) ou (2d)



onde

20 R₁, R₂, R₄, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R'₈ e A são independentemente um do outro hidrogênio; C₁-C₁₂alquila não-substituída; C₁-C₁₂alquila, que é substituída por pelo menos um substituinte selecionado do grupo que consiste em -OH, -CN, -NH₂, COOH e COOC₁-C₂alquila; fenila não-substituída ou substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído

por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou com naftilóxi; ciano; halogênio; nitro; $-\text{COOR}_9$ ou $-\text{SO}_3\text{R}_9$ onde R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; $-\text{SR}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$ ou $-\text{OR}_{10}$ onde R_{10} é em

5 cada caso hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima;

$-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alquilenos})-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; $-\text{N}^\oplus\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$; $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alquilenos})-\text{N}^\oplus\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$;

$-\text{N}(\text{R}_{10})-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alquilenos})-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; $-\text{N}(\text{R}_{10})-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alquilenos})-\text{N}^\oplus\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$,

10 $-\text{N}(\text{R}_{10})-\text{N}-\text{R}_{11}\text{R}_{12}$ ou $-\text{N}(\text{R}_{10})-\text{N}^\oplus\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$,

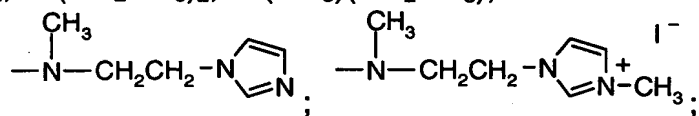
onde

R_{10} é hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila ou fenila, e R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado

15 acima, ou R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por pelo menos um $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila não-substituída e/ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado.

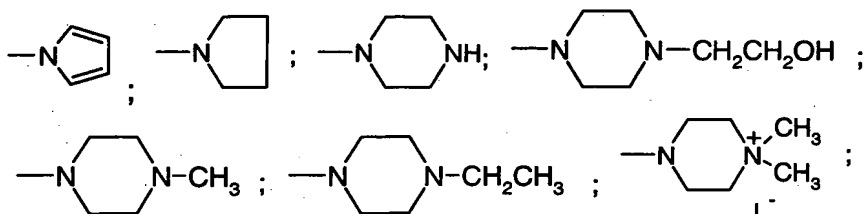
20 Como exemplos do radical R_3 em L' da fórmula (2a), (2b), (2c) e (2d) pode-se mencionar especialmente $-\text{CH}_3$; $-\text{Cl}$; $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CN}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

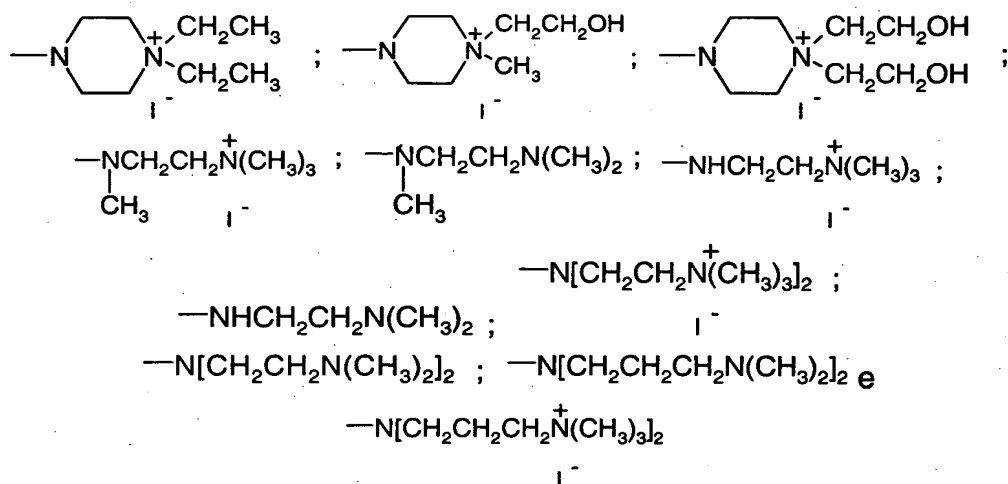
$-\text{NH}_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$;



$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$; $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

25 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;

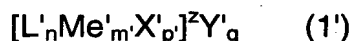




Destes, hidróxi é de interesse especial.

Os significados preferidos dados acima para R_3 em L' de fórmula (2a) e (2b) também se aplicam a R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R'_8 e A mas esses radicais podem ser ainda hidrogênio.

- 5 Uma modalidade especialmente preferida da presente invenção refere-se ao uso, como catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um complexo metálico de fórmula (1'),



onde

- 10 Me' é manganês ou ferro,

X' é CH_3CN ; H_2O ; F ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $\text{R}_{16}\text{COO}^-$; ou R_{16}O^- ,

onde

R_{16} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

- 15 m' é um número inteiro tendo um valor de 1,

p' é um número inteiro tendo um valor de 2,

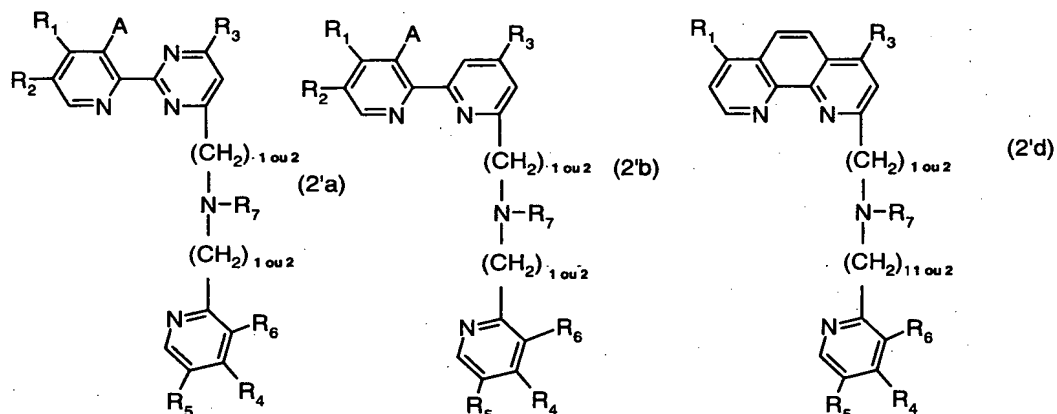
z' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4+, de preferência o número 0,

Y' é $\text{R}_{17}\text{COO}^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F ; Cl^- ; Br^- , I^- , citrato, oxalato ou tartarato, onde R_{17} é hidrogênio; C_1 - C_4 alquila; fenila, ou

- 20 sulfofenila,

q' é um número inteiro de 0 a 4, de preferência o número 0,

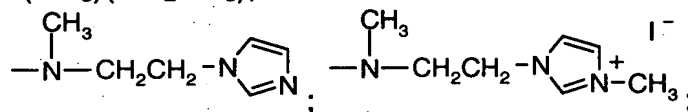
L' é um ligando de fórmula (2'a), (2'b) ou (2'd)



onde

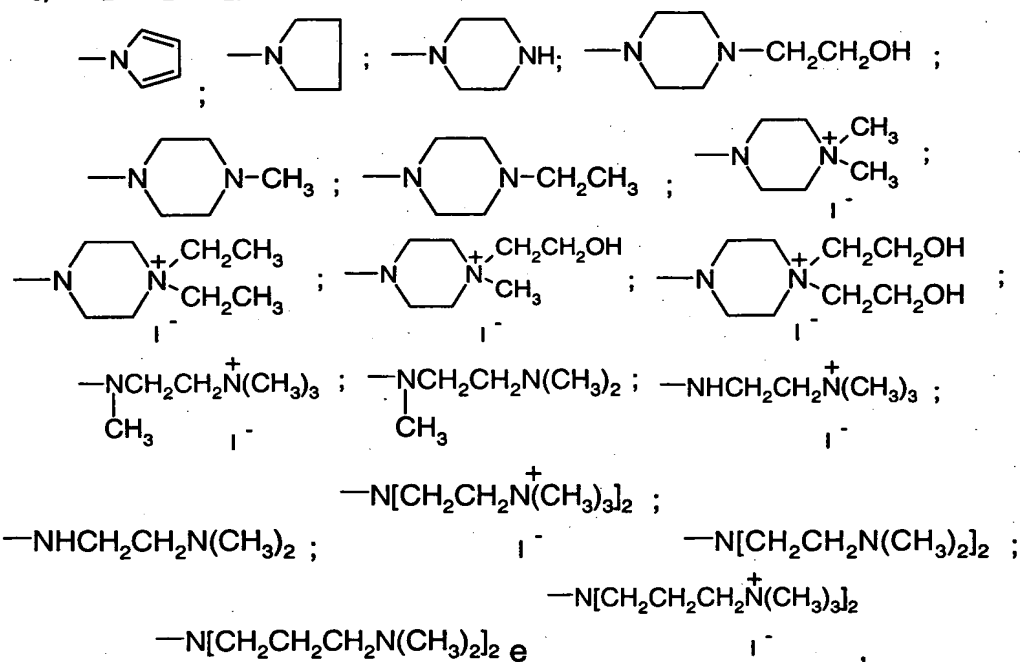
R_1 e R_4 , são independentemente um do outro H; $-CH_3$; $-Cl$; $-OH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$;

$-N(CH_2CH_3)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_3)$;



5 $-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$;

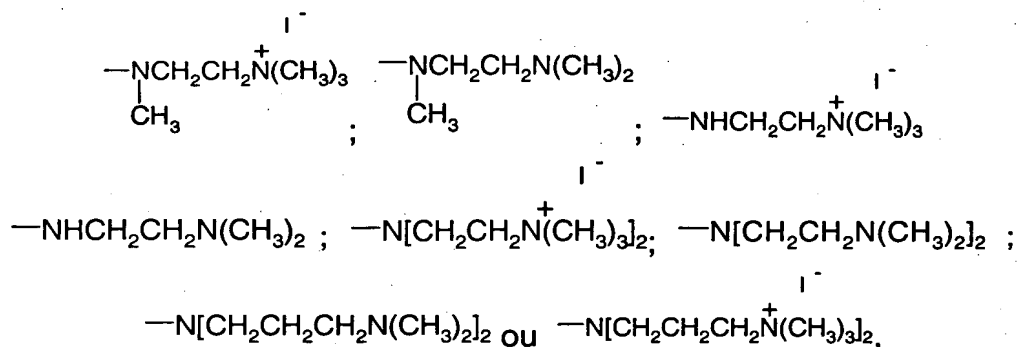
$-N(CH_3)CH_2CH_2NH_2$;



A e R_2 , são independentemente um do outro H ou $-CH_3$,

R_3 é $-OH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$; $-N(CH_2CH_3)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_3)$;

$-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$;



R₅ e R₆ são independentemente um do outro hidrogênio; -CH₃; -Cl; -NH₂; -N(CH₃)₂;

-N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃); -N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH) ou -N(CH₃)CH₂CH₂OH, e

- 5 R₇ é H; -CH₃; -CH₂COOH; -CH₂CH₂COOH; -CH₂CN ou -CH₂CH₂CN.

Os compostos de complexo metálico de fórmula (1) são usados junto como catalisadores com peróxido ou com uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar. Exemplos que podem ser mencionados neste contexto incluem os seguintes usos:

- 10 a) o alvejamento de manchas ou de sujeira em material têxtil no contexto de um processo de lavagem ou com a aplicação direta de um removedor de manchas;
- b) o alvejamento de superfícies duras, especialmente superfícies de cozinha, azulejos de parede ou azulejos de piso, por exemplo, para remover manchas que foram formadas como resultado da ação de mofos ("manchas de mofo"); o uso em composições para lavadoras de louça automáticas também é um uso preferido;
- 15 c) o alvejamento de manchas ou de sujeira em material têxtil por oxigênio atmosférico, por meio do que o alvejamento é catalisado durante e/ou
- 20 depois do tratamento do têxtil no licor de lavagem;
- d) a prevenção de redeposição de corantes migratórios durante a lavagem do material têxtil;
- e) uso em soluções de lavagem e de limpeza com ação antibacteriana;
- f) como agentes de pré-tratamento para clarear têxteis;
- 25 g) como catalisadores em reações de oxidação seletiva no contexto da síntese orgânica;

- h) tratamento de águas servidas;
- i) uso como catalisador para reação com compostos de peróxi para alveamento no contexto da fabricação de papel. Este refere-se especialmente à deslignificação de celulose e ao alveamento da polpa, que podem ser realizados de acordo com procedimentos usuais. Também de interesse é o uso como catalisador para reação com compostos de peróxi para o alveamento de papel impresso usado;
- j) esterilização e
- k) desinfecção de lentes de contato.

10 Preferência é dada ao alveamento de manchas ou sujeira em material têxtil; ao alveamento de superfícies duras, especialmente superfícies de cozinha, azulejos de parede, azulejos de piso assim como ao uso em formulações para lavadoras de louça automática; ao alveamento de manchas ou de sujeira em material têxtil pelo oxigênio atmosférico, por meio do que o alveamento é catalisado durante e/ou depois do tratamento do têxtil

15 no licor de lavagem; ou à prevenção de redeposição de corantes migratórios no contexto de um processo de lavagem.

Os metais preferidos para esses usos são manganês e/ou ferro.

Deve ser enfatizado que o uso de compostos de complexo metálico, por exemplo, no alveamento de material têxtil ou de superfície dura, não causa qualquer dano considerável às fibras e aos corantes assim como aos materiais de superfície dura, tais como louça de mesa e louça de cozinha, assim como azulejos.

20

Os processos para alveamento de manchas em qualquer licor de lavagem geralmente são realizados pela adição ao licor de lavagem (com H_2O_2 ou um precursor de H_2O_2) de um ou mais compostos de complexo metálico de fórmula (1) ou (1'). Alternativamente, é possível adicionar um detergente que já compreende um ou dois compostos de complexo metálico. Ficará entendido que em tal aplicação, assim como nas outras aplicações, os

25

30 compostos de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') podem ser alternativamente formados *in situ*, o sal metálico (por exemplo sal de manganês (II), tal como cloreto de manganês (II), e/ou sal ferro (II), tal como cloreto de ferro

(II)) e o ligando sendo adicionados nas proporções molares desejadas.

A presente invenção também se refere a uma composição de detergente, limpante, desinfetante ou alvejante compreendendo

- 5 I) de 0 - 50% em peso (% em peso), de preferência de 0 - 30 % em peso, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-niônico,
- 10 II) de 0 - 70 % em peso, de preferência de 0 - 50 % em peso, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- 10 III) de 1 - 99 % em peso, de preferência 1 - 50 % em peso, D) de pelo menos um peróxido ou uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,
- 15 IV) E) pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') em uma quantidade que, no licor, dá uma concentração de 0,5 - 100 mg/litro de licor, de preferência de 1 - 50 mg/litro de licor, quando de 0,5 - 50 g/litro do agente detergente, limpante, desinfetante ou alvejante são adicionados ao licor,
- 15 V) de 0 - 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo, e
- VI) água ad 100 % em peso.

Todas as percentagens em peso baseiam-se no peso total da composição detergente, limpante, desinfetante ou alvejante.

20 A composição detergente, limpante, desinfetante ou alvejante pode ser qualquer tipo de formulação limpante, desinfetante ou alvejante de uso industrial ou doméstico.

25 Ela pode ser usada, por exemplo, em composições usadas para material têxtil assim como em uma composição usada para superfícies duras, tais como materiais de superfície dura, tais como louça de mesa e louça de cozinha, assim como azulejos.

As composições de limpeza de superfícies duras preferidas são formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadoras de louça automáticas.

30 As percentagens acima são em cada caso percentagens em peso, com base no peso total da composição. As composições de preferência contêm de 0,005 a 2 % em peso de pelo menos um composto de complexo

metálico de fórmula (1) ou (1'), mais preferivelmente de 0,01 a 1 % em peso e mais preferivelmente ainda de 0,05 a 1 % em peso.

Por conseguinte uma outra modalidade da presente invenção refere-se a uma composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante compreendendo

- I) de 0 - 50 % em peso, de preferência de 0 - 30 % em peso, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-niônico,
- II) de 0 - 70 % em peso, de preferência de 0 - 50 % em peso, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- 10 III) de 1 - 99 % em peso, de preferência 1 - 50 % em peso, D) de pelo menos um peróxido e/ou pelo menos uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,
- IV) de 0,005 - 2 % em peso, mais preferivelmente de 0,01 - 1 % em peso e mais preferivelmente de 0,05 - 1 % em peso E) de pelo menos um
- 15 composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') definido acima,
- V) de 0 - 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo, e
- VI) água ad 100% em peso.

Todas as percentagens em peso baseiam-se no peso total da composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante.

20 Quando as composições de acordo com a invenção compreendem um componente A) e/ou B), a quantidade do mesmo é de preferência de 1 a 50 % em peso, especialmente de 1 a 30 % em peso.

Por conseguinte uma outra modalidade da presente invenção refere-se a uma composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante compreendendo

- I) de 1 - 50 % em peso, de preferência de 1 - 30 % em peso, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de pelo menos um tensoativo não-iônico,
- II) de 0 - 70 % em peso, de preferência de 0 - 50 % em peso, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- 30 III) de 1 - 99 % em peso, de preferência 1 - 50 % em peso, D) de pelo menos um peróxido ou de pelo menos uma substância formadora de pe-

róxido, O_2 e/ou ar,

- IV) de 0,005 - 2 % em peso, mais preferivelmente de 0,01 - 1 % em peso e mais preferivelmente de 0,05 - 1 % em peso E) de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') definido acima,
- 5 V) de 0 - 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo, e
- VI) água ad 100% em peso.

Todas as percentagens em peso baseiam-se no peso total da composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante.

- Quando as composições de acordo com a invenção compreendem um componente C), a quantidade do mesmo é de preferência de 1 to 70 % em peso, especialmente de 1 a 50 % em peso. Preferência especial é dada a uma quantidade de 5 a 50 % em peso e especialmente uma quantidade de 10 a 50 % em peso.

- Por conseguinte uma outra modalidade da presente invenção refere-se a uma composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante compreendendo

- I) de 1 - 50 % em peso, de preferência de 1 - 30 % em peso, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de pelo menos um tensoativo não-iônico,
- 20 II) de 1 - 70 % em peso, de preferência de 1 - 50 % em peso, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- III) de 1 - 99 % em peso, de preferência 1 - 50 % em peso, D) de pelo menos um peróxido e/ou uma substância formadora de peróxido, O_2 e/ou ar,
- 25 IV) de 0,005 - 2 % em peso, mais preferivelmente de 0,01 - 1 % em peso e mais preferivelmente ainda de 0,05 - 1 % em peso E) de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') definido acima,
- V) de 0 - 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo, e
- 30 VI) água ad 100% em peso.

Todas as percentagens em peso baseiam-se no peso total da composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante.

Os processos de lavagem, limpeza, desinfecção ou alvejamento correspondentes geralmente são realizados usando-se de um licor aquoso contendo de 0,1 a 200 mg de um ou mais compostos de fórmula (1) por litro de licor. O licor de preferência contém de 1 a 50 mg de pelo menos um com-
5 posto de fórmula (1) por litro de licor.

A composição de acordo com a invenção pode ser, por exemplo, um detergente para limpeza pesada contendo peróxido ou um aditivo alvejante separado, ou um removedor de manchas que deve ser aplicado dire-
tamente. Um aditivo alvejante é usado para remover manchas coloridas em
10 têxteis em um licor separado antes de a roupa ser lavada com um detergente livre de alvejante. Um aditivo alvejante também pode ser usado em um licor junto com um detergente livre de alvejante.

Os removedores de manchas podem ser aplicados diretamente ao têxtil em questão e são usados especialmente para pré-tratamento no
15 caso de sujeira localizada pesada.

O removedor de manchas pode ser aplicado na forma líquida, por um método de aspersão ou na forma de uma substância sólida, tal como um pó especialmente como um grânulo.

Os grânulos podem ser preparados, por exemplo, preparando-se
20 primeiro um pó inicial por secagem por aspersão de uma suspensão aquosa compreendendo todos os componentes listados acima exceto o componente E), e em seguida adicionando-se o componente E) seco e misturando-se tudo. Também é possível adicionar o componente E) a uma suspensão a-
quosa contendo os componentes A), B), C) e D) e em seguida realizar a se-
25 cagem por aspersão.

Também é possível partir de uma suspensão aquosa que conte-
nha os componentes A) e C), mas nada do componente B) ou apenas um pouco dele. A suspensão é seca por aspersão, e em seguida o componente E) é misturado com o componente B) e adicionado, e em seguida o compo-
30 nente D) é misturado no estado seco. Também é possível misturar todos os componentes no estado seco.

O tensoativo aniônico A) pode ser, por exemplo, um tensoativo

do tipo sulfato, sulfonato ou carboxilato ou uma mistura dos mesmos. Preferência é dada a alquilbenzenossulfonatos, sulfatos de alquila, sulfato de éter alquilas, olefina sulfonatos, sais de ácidos graxos, carboxilatos de éter alquila e alquenila ou a um sal de ácido graxo α -sulfônico ou um éster do mesmo.

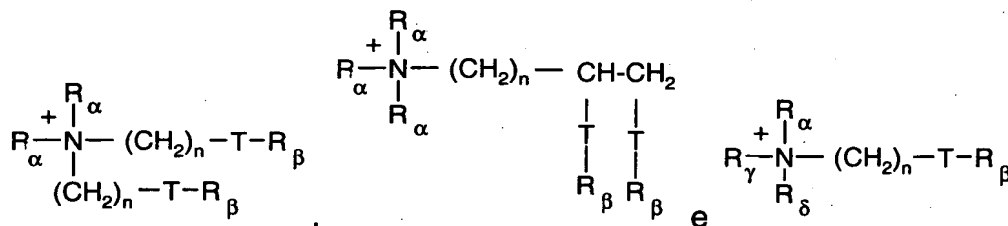
5 Sulfonatos preferidos são, por exemplo, alquilbenzenossulfonatos tendo de 10 a 20 átomos de carbono no radical alquila, sulfatos de alquila tendo de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila, sulfato de éter alquilas tendo de 8 a 18 átomos de carbono no radical alquila, e sais de ácidos graxos derivados de óleo de palma ou sebo e tendo de 8 to 18 átomos de
10 carbono na porção alquila. O número molar médio de unidades óxido de etileno adicionado aos sulfato de éter alquilas é de 1 a 20, de preferência de 1 a 10. O cátion nos tensoativos aniônicos é de preferência um cátion de metal alcalino, especialmente sódio ou potássio, mais especialmente sódio. Carboxilatos preferidos são sarcosinatos de metal alcalino de fórmula R_{19} -
15 $CON(R_{20})CH_2COOM_1$ onde R_{19} é C_9 - C_{17} alquila ou C_9 - C_{17} alquenila, R_{20} é C_1 - C_4 alquila e M_1 é um metal alcalino, especialmente sódio.

O tensoativo não-iônico B) pode ser, por exemplo, um etoxilato de álcool primário ou secundário, especialmente um C_8 - C_{20} álcool alifático etoxilado com uma média de 1 a 20 mols de óxido de etileno por grupo álcool. Preferência é dada a C_{10} - C_{15} álcoois alifáticos primários e secundários etoxilados com uma média de 1 a 10 mols de óxido de etileno por grupo álcool. Tensoativos não-iônicos não etoxilados, por exemplo, alquilpoliglicosídeos, monoéteres de glicerol e poliidroxiâmidas (glucamida), também podem ser usados.

25 A quantidade total de tensoativos aniônicos e não-iônicos é de preferência de 5 a 50 % em peso, especialmente de 5 a 40 % em peso e mais especialmente de 5 a 30 % em peso. O limite inferior desses tensoativos aos quais se dá preferência ainda maior é 10 % em peso.

Além de tensoativos aniônicos e/ou não-iônicos a composição
30 pode conter tensoativos catiônicos. Tensoativos catiônicos possíveis incluem todos os compostos tensoativos catiônicos comuns, especialmente tensoativos tendo um efeito amaciante de têxtil.

Exemplos não limitativos de tensoativos catiônicos estão dados nas fórmulas abaixo:



onde

5 cada radical R_α é independente dos outros C_{1-6} -alquila-, -alquenila- ou -hidroxialquila; cada radical R_β é independente dos outros C_{8-28} -alquila- ou alquenila;

R_γ é R_α ou $(\text{CH}_2)_n - \text{T} - \text{R}_\beta$;

R_δ é R_α ou R_β ou $(\text{CH}_2)_n - \text{T} - \text{R}_\beta$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ou $-\text{CO}-\text{O}-$ e n varia entre 0 e 5.

10 Os tensoativos catiônicos preferidos presentes na composição de acordo com a invenção incluem compostos de hidroxialquila-trialquila-amônio, especialmente compostos de C_{12-18} -alquila(hidroxietil)dimetilamônio, e especialmente preferidos os sais de cloreto correspondentes. As composições da presente invenção podem conter entre 0,5 % em peso e 15 % em

15 peso do tensoativo catiônico, com base no peso total da composição.

Como a substância de reforço C) são considerados, por exemplo, fosfatos de metal alcalino, especialmente tripolifosfatos, carbonatos e carbonatos ácidos, especialmente seus sais sódicos, silicatos, silicatos de alumínio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgânicos, aminoalquilenopoli(alquilenofosfonatos) e misturas de tais compostos.

20

Silicatos que são especialmente adequados são sais sódicos de silicatos em camadas cristalinos da fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ onde t é um número de 1,9 a 4 e p é um número de 0 a 20.

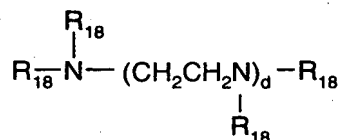
Entre os silicatos de alumínio, preferência é dada àqueles comercialmente disponíveis sob os nomes zeólito A, B, X e HS, e também a

25 misturas compreendendo dois ou mais desses componentes. Preferência especial é dada ao zeólito A.

Entre os policarboxilatos, preferência é dada a poliidroxicarboxi-

latos, especialmente citratos, e acrilatos, e também a copolímeros dos mesmos com anidrido maléico. Ácidos policarboxílicos preferidos são ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético e dissuccinato de etilenodiamina seja na forma racêmica ou na forma enantiomericamente pura (S,S).

- 5 Fosfonatos ou aminoalquilenopoli(alquilenofosfonatos) que são especialmente adequados são sais de metal alcalino de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico, nitrilotris(ácido metilenofosfônico), ácido etilenodiaminatetrametilenofosfônico e ácido dietilenotriaminapentametilenofosfônico, e também sais dos mesmos. Polifosfonatos também preferidos têm a
- 10 seguinte fórmula



onde

R_{18} é $CH_2PO_3H_2$ ou um sal solúvel em água do mesmo e d é um número inteiro tendo o valor 0, 1, 2 ou 3.

- Especialmente preferidos são os polifosfonatos onde b é um
- 15 número inteiro tendo o valor de 1.

A quantidade do peróxido ou da substância formadora de peróxido é de preferência 0,5 - 30 % em peso, mais preferivelmente 1 - 20 % em peso e especialmente de preferência 1 - 15 % em peso.

- Como o componente peróxido D) é considerado todo composto
- 20 que é capaz de produzir peróxido de hidrogênio em soluções aquosas, por exemplo, os peróxidos orgânicos e inorgânicos conhecidos na técnica e comercialmente disponíveis que clareiam materiais têxteis a temperaturas de lavagem convencionais, por exemplo, a temperaturas de 10 a 95°C.

- De preferência, no entanto, são usados peróxidos inorgânicos,
- 25 por exemplo, persulfatos, perboratos, percarbonatos e/ou persilicatos.

Exemplos de peróxidos inorgânicos adequados são perborato de sódio tetrahidratado ou perborato de sódio monoidratado, percarbonato de sódio, compostos do tipo peroxiácido inorgânico, tais como, por exemplo, monopersulfato de potássio (MPS). Se peroxiácidos orgânicos ou inorgânicos

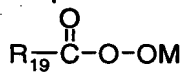
cos forem usados como o composto de peroxigênio, a quantidade do mesmo normalmente vai estar na faixa de cerca de 2-80 % em peso, de preferência de 4-30 % em peso.

5 Os peróxidos orgânicos são, por exemplo, mono- ou poli-peróxidos, peróxidos de uréia, uma combinação de uma C₁-C₄alcanol oxidase e C₁-C₄alcanol (tais como metanol oxidase e etanol descritos no documento WO95/07972), alquila hidróxi peróxidos, tais como hidroperóxido de cumeno e t-butila hidroperóxido.

10 Os peróxidos podem estar em várias formas cristalinas e contêm diferentes teores de água, e também podem ser usados junto com outros compostos inorgânicos ou orgânicos para melhorar sua estabilidade ao armazenamento.

15 Todos esses compostos de peróxi podem ser utilizados isolados ou em conjunto com um precursor de alvejante do tipo peroxiácido e/ou com um catalisador de alvejante orgânico não contendo um metal de transição. Geralmente, a composição alvejante da invenção pode ser adequadamente formulada de forma a conter de 2 a 80 % em peso, de preferência de 4 a 30 % em peso, do agente alvejante à base de peróxi.

20 Como oxidantes, também podem ser usados ácidos de peróxo. Um exemplo são monoperácidos orgânicos de fórmula

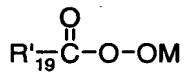


onde

M significa hidrogênio ou um cátion,

25 R₁₉ significa C₁-C₁₈alquila não-substituída; C₁-C₁₈alquila substituída; arila não-substituído; arila substituído; -(C₁-C₆alquileno)-arila, onde o grupo alquileno e/ou o grupo alquila pode ser substituído; e ftalimidoC₁-C₈alquileno, onde o grupo ftalimido e/ou o grupo alquileno pode ser substituído.

Ácido monoperóxi orgânicos preferidos e seus sais são aqueles de fórmula



onde

M significa hidrogênio ou um metal alcalino, e

R'₁₉ significa C₁-C₄alquila não-substituída; fenila;-C₁-C₂alquilenofenila ou ftalimidoC₁-C₈alquilenofenila.

Especialmente preferido é CH₃COOOH e seus sais alcalinos.

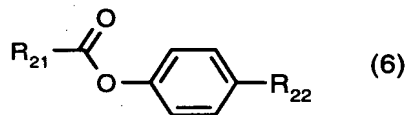
5 Especialmente preferido é também o ácido ε-ftalimido peróxi hexanóico e seus sais alcalinos.

Também adequados são diperoxiácidos, por exemplo, ácido 1,12-diperoxidodecanodióico (DPDA), ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxibrassílico, ácido diperoxissebácico, ácido diperoxiisoftálico, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dióico e ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

10 No lugar do ácido de peróxi também é possível usar precursores de ácido de peróxi orgânico e H₂O₂. Tais precursores são o carboxiácido correspondente ou o carboxianidrido correspondente ou carbonilcoreto correspondente, ou amidas, ou ésteres, que podem formar os ácido peróxidos por peridrólise. Estas reações são comumente conhecidas.

15 Precursores de alvejante de ácido de peróxi são conhecidos e amplamente descritos na técnica, tais como nas Patentes Britânicas 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 e 1.519.351; na Patente Alemã 3.337.921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; e Patentes US N^{os} 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 e 4.675.393.

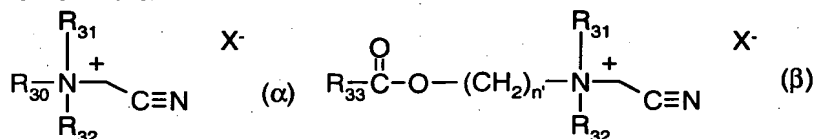
20 Os precursores de ácido peróxido são geralmente chamados de ativadores de alvejamento. Ativadores de alvejamento adequados incluem ativadores de alvejamento que contêm grupos O- e/ou N-acila e/ou grupos benzoil não-substituído ou substituído. Preferência é dada a alquilenodiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetiletlenodiamina (TAED); glicolurilas aciladas, especialmente tetraacetil glicol uréia (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetiluréia (DDU); sulfonato de sódio-4-benzoilóxi benzeno (SBOBS); benzoato de sódio-1-metila-2-benzoilóxi benzeno-4-sulfonato; benzoato de sódio-4-metila-3-benzolóxi benzoato; trimetil amônio toluilóxi-benzeno; derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxoexahidro-1,3,5-
30 triazina (DADHT); compostos de fórmula (6):

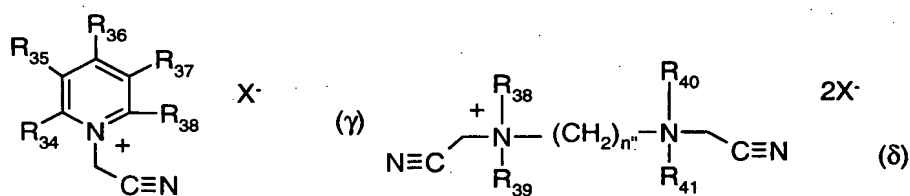


onde R_{22} é um grupo sulfonato, um grupo ácido carboxílico ou um grupo carboxilato, e onde R_{21} é ($\text{C}_7\text{-C}_{15}$)alquila linear ou ramificado, especialmente ativadores conhecidos sob os nomes SNOBS, SLOBS e DOBA; álcoois poliidrícos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etileno glicol e 2,5-diacetóxi-2,5-dihidrofurano; e também sorbitol e manitol acetilados e derivados de açúcar acilados, especialmente pentaacetilglicose (PAG), poliacetato sacarose (SUPA), pentaacetilfrutose, tetraacetilxilose e octaacetilactose assim como glucamina e gluconolactona acetiladas, opcionalmente N-alquiladas. Também é possível usar as combinações de ativadores de alve-
 5 jamento convencionais conhecidos através do Pedido de Patente Alemã DE-A-44 43 177. Compostos à base de nitrila que formam ácidos de perimina com peróxidos também são considerados como ativadores de alveamento.

Um outra classe útil de precursores de alvejante de ácido de peróxi é aquela dos precursores de ácido de peróxi catiônicos, isto é, substituídos por amônio quaternário descritos nas Patentes US N^{os} 4.751.015 e
 15 4.397.757, nos documentos EP-A0284292 e EP-A-331,229. Exemplos de precursores de alvejante de ácido de peróxi desta classe são: 2-(N,N,N-trimetil amônio) etila sódio-4-cloreto de carboneto sulfonfenil - (SPCC), N-ocitila,N,N-dimetil-N10 -cloreto de carbofenóxi decil amônio - (ODC), carboxi-
 20 lato de sulfonato de 3-(N,N,N-trimetil amônio) propila sódio-4-sulfofenila e N,N,N-trimetil amônio toluilóxi benzeno sulfonato.

Uma outra classe especial de precursores de alvejante é formada pelas nitrilas catiônicas descritas nos documentos EP-A-303,520, WO 96/40661 e nos Relatórios Descritivos de Patente Européia N^{os} 458,396,
 25 790244 e 464.880. Estas nitrilas catiônicas também conhecidas como "nitril quats" têm a fórmula





onde

R_{30} é um C_1 - C_{24} alquila; a C_1 - C_{24} alquenila; uma alcarila tendo um C_1 - C_{24} alquila; um C_1 - C_{24} alquila substituída; um C_1 - C_{24} alquenila substituída; uma arila substituída,

5 R_{31} e R_{32} são cada um independentemente um C_1 - C_3 alquila; hidroxialquila tendo 1 a 3 átomos de carbono, $-(C_2H_4O)_nH$, n sendo 1 a 6; $-CH_2-CN$

R_{33} é um C_1 - C_{20} alquila; um C_1 - C_{20} alquenila; um C_1 - C_{20} alquila substituída; um C_1 - C_{20} alquenila substituída; uma alcarila tendo um C_1 - C_{24} alquila e pelo menos um outro substituinte,

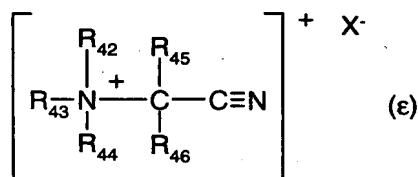
10 R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} e R_{38} são cada um independentemente hidrogênio, um C_1 - C_{10} alquila, um C_1 - C_{10} alquenila, um C_1 - C_{10} alquila substituída, um C_1 - C_{10} alquenila substituído, carboxila, sulfonila ou ciano

R_{38} , R_{39} , R_{40} e R_{41} são cada um independentemente um C_1 - C_6 alquila, n' é um número inteiro de 1 a 3,

15 n'' é um número inteiro de 1 a 16, e

X é um ânion.

Outras "nitril quats" têm a seguinte fórmula



onde

20 R_{42} e R_{43} formam, junto com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, um anel compreendendo 4 a 6 átomos de carbono, este anel também pode ser substituído por C_1 - C_5 -alquila, C_1 - C_5 -alcóxi, C_1 - C_5 -alcanoil, fenila, amino, amônio, ciano, cianamino ou cloro e 1 ou 2 átomos de carbono deste anel também podem ser substituídos por um átomo de nitrogênio, com um átomo de oxigênio, com um grupo $N-R_{47}$ e/ou com um grupo $R_{44}-N-R_{47}$, onde R_{47}

é hidrogênio, C₁-C₅-alquila, C₂-C₅-alquenila, C₂-C₅-alquinil, fenila, C₇-C₉-aralquila, C₅-C₇-cicloalquila, C₁-C₅-alcanoil, cianometil ou ciano,

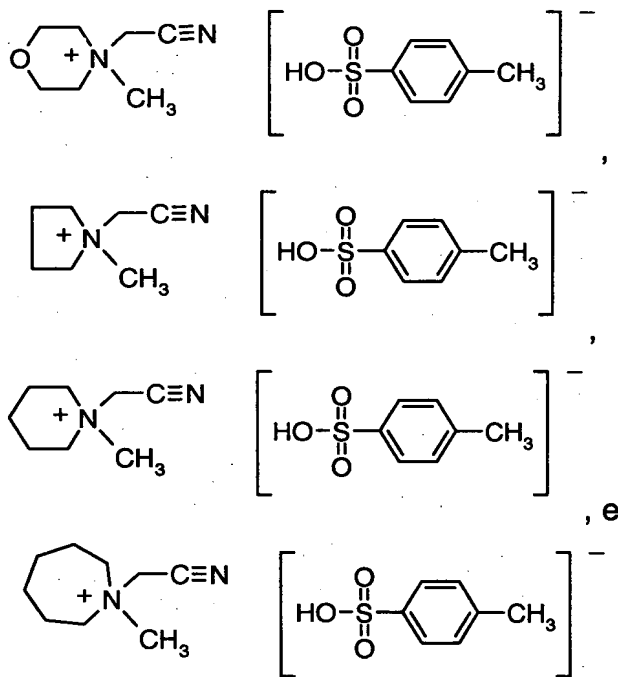
R₄₄ é C₁-C₂₄-, de preferência C₁-C₄-alquila; C₂-C₂₄- alquenila, de preferência C₂-C₄-alquenila, cianometil ou C₁-C₄-alcóxi-C₁-C₄-alquila,

5 R₄₅ e R₄₆ são independentemente um do outro hidrogênio; C₁-C₄-alquila; C₁-C₄-alquenila;

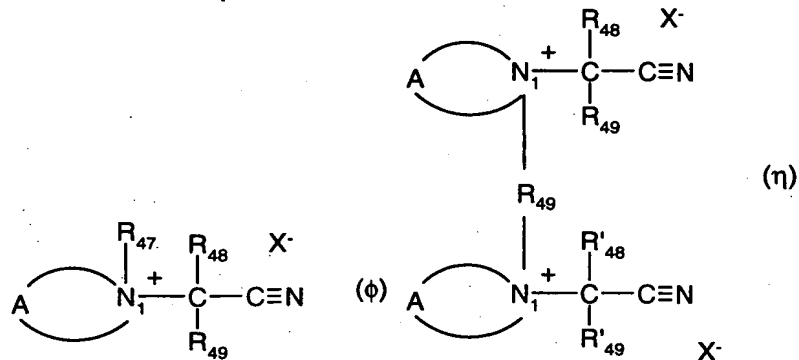
C₁-C₄-alcóxi-C₁-C₄-alquila; fenila ou C₁-C₃-alquilfenil, de preferência hidrogênio, metila ou fenila, com o que de preferência a porção R₄₅ significa hidrogênio, se R₄₆ não for hidrogênio, e

10 X⁻ é um ânion.

Exemplos adequados de "nitril quats" de fórmula (e) são



Outras "nitril quats" têm a fórmula



onde

A é um anel saturado formado por uma pluralidade de átomos além do átomo N_1 , os átomos do anel saturado incluindo pelo menos um átomo de carbono e pelo menos um heteroátomo além do átomo N_1 , o referido um heteroátomo selecionado do grupo que consiste em átomos de O, S e N, o substituinte R_{47} ligado ao átomo N_1 da estrutura de fórmula (\emptyset) é (a) um C_1 - C_8 -alquila ou alquila alcoxilada onde o alcóxi é C_{2-4} , (b) um C_4 - C_{24} cicloalquila, (c) um C_7 - C_{24} alcarila, (d) um alcóxi repetitivo ou não-repetitivo ou um álcool alcoxilada, onde a unidade alcóxi é C_{2-4} , ou (e) $-CR_{50}R_{51}-C\equiv N$ onde R_{50} e R_{51} são cada um H, um C_1 - C_{24} alquila, cicloalquila, ou alcarila, ou uma alcoxila repetitiva ou não-repetitiva ou um álcool alcoxilada onde a unidade alcóxi é C_2 - C_4 , na fórmula (\emptyset) pelo menos um dos substituintes R_{48} e R_{49} é H e o outro de R_{48} e R_{49} é H, um C_1 - C_{24} alquila, cicloalquila, ou alcarila, ou uma alcoxila repetitiva ou não-repetitiva ou um álcool alcoxilada onde a unidade alcóxi é C_{2-4} , e Y é pelo menos um contraíon.

Os precursores podem ser usados em uma quantidade de até 12 % em peso, de preferência de 2-10 % em peso com base no peso total da composição.

Também é possível usar outros catalisadores de alvejamento, que são comumente conhecidos, por exemplo, complexos de metal de transição descritos nos documentos EP 1194514, EP 1383857 ou WO04/007657.

É possível usar H_2O_2 , O_2 , ar, os compostos contendo peróxido, os ácido peróxis assim como seus precursores, outros catalisadores de alvejamento e ativadores de alvejamento em qualquer combinação com os complexos metálicos da invenção.

As composições podem compreender, além da combinação de acordo com a invenção, um ou mais abrilhantadores óticos, por exemplo, das classes ácido bis-triazinilamino-estilbenodissulfônico, ácido bis-triazolil-estilbenodissulfônico, um derivado bis-estiril-bifenílico ou bis-benzofuranil-bifenílico, um derivado α bis-benzoxalílico, um derivado bis-benzimidazolílico ou um derivado de cumarina ou um derivado de pirazolina.

As composições podem compreender ainda um ou mais outros aditivos. Tais aditivos são, por exemplo, agentes suspensores de sujeira, por exemplo, carboximetilcelulose sódica; reguladores de pH, por exemplo, silicatos de metal alcalino ou de metal alcalino terroso; reguladores de espuma, por exemplo, sabão; sais para ajustar as propriedades de secagem por aspersão e de granulação, por exemplo, sulfato de sódio; e também, se apropriado, antiestáticos e agentes amaciantes tais como, por exemplo, esmectita; agentes alvejantes; pigmentos; e/ou agentes tonalizantes. Estes constituintes devem ser especialmente estáveis a qualquer agente alvejante empregado.

Se a composição detergente for usado em uma lavadora de louça automática também é comum usar inibidores de corrosão de prata.

Tais auxiliares são adicionados em uma quantidade total de 0,1 - 20 % em peso, de preferência de 0,5 - 10 % em peso, especialmente de 0,5 - 5 % em peso, com base no peso total da composição detergente.

Além disso, o detergente também pode opcionalmente compreender enzimas. Enzimas podem ser adicionadas com o propósito de remover manchas. As enzimas geralmente aumentam a ação sobre manchas causadas por proteínas ou amido, tais como, por exemplo, sangue, leite, capim ou sucos de frutas. Enzimas preferidas são celulasas e proteases, especialmente proteases. Celulasas são enzimas que reagem com celulose e seus derivados e as hidrolisam para formar glicose, celobiose e celooligosacarídeos. As celulasas removem a sujeira e, além disso, têm o efeito de facilitar o manuseio macio do tecido.

Exemplos de enzimas usuais incluem, porém de forma alguma limitativa, as seguintes:

as proteases como descritas no documento US-B-6 242 405, coluna 14, linhas 21 a 32;

as lipases como descritas no documento US-B-6 242 405, coluna 14, linhas 33 a 46;

as amilases como descritas no documento US-B-6 242 405, coluna 14, linhas 47 a 56; e

celulases como descritas no documento US-B-6 242 405, coluna 14, linhas 57 a 64.

5 Proteases detergentes comercialmente disponíveis, tais como Alcalase[®], Esperase[®], Everlase[®], Savinase[®], Kannase[®] e Durazym[®], são vendidas, por exemplo, pela NOVOZYMES A/S.

Amilases detergentes comercialmente disponíveis, tais como Termamyl[®], Duramyl[®], Stainzyme[®], Natalase[®], Ban[®] e Fungamyl[®], são vendidas, por exemplo, pela NOVOZYMES A/S.

10 Celulases detergentes comercialmente disponíveis, tais como Celluzyme[®], Carezyme[®] e Endolase[®], são vendidas, por exemplo, pela NOVOZYMES A/S.

Lipases detergentes comercialmente disponíveis, tais como Lipolase[®], Lipolase Ultra[®] e Lipoprime[®], são vendidas, por exemplo, pela NOVOZYMES A/S.

15 Mananases adequadas, tais como Mannanaway[®], são vendidas pela NOVOZYMES A/S.

Além de produtos para cuidado de roupas, em um limpador de superfícies duras, especialmente em uma composição usada em lavadoras de louça automáticas são comumente usadas as seguintes enzimas: proteases, amilases, pululanases, cutinases e lipases, por exemplo, proteases tais como BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Esperase[®] e/ou Savinase[®], amilases tais como Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®] e/ou Duramyl[®], lipases tais como Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] e/ou Lipozym[®]. As enzimas que podem ser usadas podem, como descrito, por exemplo, nos Pedidos de Patente Internacional WO 92/11347 e WO 94/23005, ser adsorvidas em carreadores e/ou embebidas em substâncias encapsulantes para protegê-las contra inativação prematura. Elas estão presentes nas formulações de limpeza de acordo com a invenção de preferência em quantidades não superiores a 5 % em peso, especialmente em quantidades de 0,1 % em peso a 1,2 % em peso.

30 Amilases: A presente invenção de preferência utiliza amilases com estabilidade melhorada em detergentes, especialmente estabilidade oxidativa me-

lhorada. Tais amilases são ilustradas de forma não limitativa pelas seguintes: (a) uma amilase de acordo com o documento WO 94/02597, Novo Nordisk A/S, publicada em 3 de fevereiro de 1994, ilustrada por um mutante no qual é feita uma substituição, usando alanina ou treonina (de preferência treonina), do resíduo metionina localizado na posição 197 da alfaamilase de B.licheniformis, conhecida como TERMAMYL[®], ou a variação de posição homóloga de uma amilase original similar, tais como B. amyloliquefaciens, B.subtilis, ou B.stearothermophilus; (b) amilases de estabilidade melhorada como as descritas por Genencor International em um trabalho intitulado "Oxidatively Resistant alpha-Amylases" apresentado no 207th American Chemical Society National Meeting, 13-17 de março de 1994, por C. Mitchinson. Nesse trabalho foi observado que alvejantes em detergentes para lavadoras de louça automáticas inativam as alfaamilases mas que amilases de estabilidade oxidativa melhorada foram feitas pela Genencor a partir de B. licheniformis NCIB8061. Pode-se usar qualquer outra amilase de estabilidade oxidativa melhorada.

Proteases: Enzimas protease geralmente estão presentes nas modalidades preferidas da invenção em níveis entre 0,001 % em peso e 5 % em peso. As enzimas proteolíticas podem ser de origem animal, vegetal ou de microorganismo (preferido). Mais preferida é a enzima proteolítica serina de origem bacteriana. Podem ser usadas formas purificadas ou não-purificadas da enzima. Enzimas proteolíticas produzidas por mutantes quimicamente ou geneticamente modificados estão incluídas por definição, assim como variantes da enzima com estruturas parecidas. Enzimas proteolíticas comerciais adequadas incluem Alcalase[®], Esperase[®], Durazyme[®], Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®], e Maxapem[®] 15 (proteína geneticamente construída Maxacal). Purafect[®] e subtilisina BPN e BPN' também se encontram comercialmente disponíveis.

Quando presentes, as lipases compreendem de cerca de 0,001 % em peso a cerca de 0,01 % em peso das presentes composições e são opcionalmente combinadas com de cerca de 1 % em peso a cerca de 5 % em peso de um tensoativo tendo propriedades dispersantes de pedra-

pomes, tais como um N-óxido de alquildimetilamina ou uma sulfobetaína. Lipases adequadas para uso nesta invenção incluem aquelas de origem bacteriana, animal ou fúngica, inclusive aquelas de mutantes quimicamente ou geneticamente modificados.

5 Quando lipases são incorporadas nas presentes composições, sua estabilidade e eficácia podem em certos casos ser melhoradas combinando-se as mesmas com pequenas quantidades (por exemplo, menores que 0,5 % em peso da composição) de materiais oleosos porém não hidrolisantes.

10 As enzimas, quando usadas, podem estar presentes em uma quantidade total de 0,01 a 5 % em peso, especialmente de 0,05 a 5 % em peso e mais especialmente de 0,1 a 4 % em peso, com base no peso total da composição detergente.

15 Se a formulação detergente for uma composição de limpeza de superfícies duras, de preferência uma formulação detergente para lavar louça, mais preferivelmente uma formulação detergente para lavadora de louça automática, então ela também pode opcionalmente compreender de cerca de 0,001 % em peso a cerca de 10 % em peso, de preferência de cerca de 0,005 % em peso a cerca de 8 % em peso, mais preferivelmente de cerca de 20 0,01 % em peso a cerca de 6 % em peso de um sistema estabilizador de enzimas. O sistema estabilizador de enzimas pode ser qualquer sistema estabilizador que seja compatível com a enzima detergente. Tal sistema pode ser inerentemente oferecido por outros ativos da formulação, ou pode ser adicionado separadamente, por exemplo, pelo formulador ou pelo fabricante 25 de enzimas prontas para detergente. Tais sistemas estabilizadores podem, por exemplo, compreender íon de cálcio, ácido bórico, propileno glicol, ácidos carboxílicos de cadeia curta, ácidos borônicos, e misturas dos mesmos, e são projetados para resolver diferentes problemas de estabilização dependendo do tipo e da forma física da composição detergente.

30 Para aumentar a ação alvejante, as composições farmacêuticas podem, além de compreender os catalisadores descritos nesta invenção, compreender também fotocatalisadores cuja ação baseia-se na geração de

oxigênio singleto.

Outros aditivos preferidos para as composições de acordo com a invenção são agentes e/ou polímeros fixadores de corantes que, durante a lavagem de têxteis, impedem a formação de manchas causadas por corantes no licor de lavagem que foram liberados dos têxteis nas condições de lavagem. Tais polímeros são de preferência polivinilpirrolidonas, polivinilimidazóis ou N-óxidos de polivinilpiridina, que foram modificados pela incorporação de substituintes aniônicos ou catiônicos, especialmente aqueles tendo um peso molecular na faixa de 5000 a 60 000, mais especialmente de 10 000 a 50 000. Tais polímeros geralmente são usados em uma quantidade total de 0,01 a 5 % em peso, especialmente de 0,05 a 5 % em peso, more especialmente de 0,1 a 2 % em peso, com base no peso total da composição detergente. Polímeros preferidos são aqueles mencionados no documento WO-A-02/02865 (vide especialmente página 1, último parágrafo e página 2, primeiro parágrafo) e aqueles mencionados no documento WO-A-04/05688.

Quando a composição detergente da invenção é usada como limpador de superfícies duras, especialmente quando a composição é usada em uma formulação para lavadora de louça automática, então, foi verificado que é preferível evitar o uso de sabões precipitadores de cálcio simples como antiespumantes nas presentes composições já que eles tendem a se depositar sobre a louça. Na verdade, ésteres de fosfato não são totalmente isentos destes problemas e o formulador de um modo geral vai querer minimizar o teor de antiespumantes de deposição potencial nas presentes composições.

Outros exemplos de supressores de espuma são parafina, combinações parafina/álcool, ou amidas de ácido digraxe.

As composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática desta invenção também podem opcionalmente conter um ou mais agentes quelantes de metal pesado, tais como hidroxietildifosfonato (HEDP). Mais geralmente, os agentes que-

lantes adequados para uso nesta invenção podem selecionados do grupo que consiste em amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente substituídos e misturas dos mesmos. Outros agentes quelantes adequados para uso nesta invenção são os da série comercial DEQUEST, e os quelantes da Nalco, Inc.

5 Aminocarboxilatos úteis como quelantes opcionais incluem etilenodiaminatetracetatos, N-hidroxi-etilenodiaminatriacetatos, nitrilotriacetatos, etilenodiamina tetrapropionatos, trietilenotetraaminahexacetatos, dietilenotriamina-pentaacetatos, e etanoldiglicinas, sais de metal alcalino, de amônio, e de amônio substituídos dos mesmos e misturas dos mesmos.

10 Aminofosfonatos também são adequados para uso como agentes quelantes nas composições da invenção quando pelo menos níveis baixos de fósforo total são permitidos nas composições detergentes, e incluem etilenodiaminatetracis (metilenofosfonatos).

15 De preferência, esses aminofosfonatos não contêm grupos alquila ou alquenila com mais de cerca de 6 átomos de carbono.

Um quelante biodegradável altamente preferido para uso nesta invenção é etilenodiamina dissuccinato ("EDDS").

20 Se utilizados, esses agentes quelantes ou seqüestrantes seletivos de metal de transição geralmente vão compreender de cerca de 0,001 % em peso a cerca de 10 % em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,05 % em peso a cerca de 1 % em peso das composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática desta invenção.

25 As composições de limpeza de superfícies duras preferidas, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática desta invenção podem adicionalmente conter um polímero dispersante. Quando presente, o polímero dispersante aparece tipicamente em níveis na faixa de 0 % em peso a cerca de 25 % em peso, de preferência de cerca de 0,5 % em peso a cerca de 20 % em peso, mais preferivelmente de cerca de 1 % em peso a

cerca de 8 % em peso da composição detergente. Os polímeros dispersantes são úteis para desempenho melhorado de formação de película das presentes composições detergentes para lavar louça, especialmente em modalidades com pH mais alto, tais como aquelas em que o pH de lavagem é superior a cerca de 9,5. Particularmente preferidos são polímeros que inibem a deposição de carbonato de cálcio ou de silicato de magnésio sobre a louça.

Polímeros adequados são de preferência pelo menos parcialmente neutralizados ou sais de metal alcalino, de amônio de amônio substituído (por exemplo, mono-, di- ou trietanolamônio) de ácidos policarboxílico. Os sais de metal alcalino, especialmente sais de sódio são mais preferidos. Embora o peso molecular do polímero possa variar em uma ampla faixa, ele é de preferência de cerca de 1.000 a cerca de 500.000, mais preferivelmente é de cerca de 1.000 a cerca de 250.000.

Ácidos monoméricos insaturados que podem ser polimerizados para formar polímeros dispersantes adequados incluem ácido acrílico, ácido maléico (ou anidrido maléico), ácido fumárico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido mesacônico, ácido citracônico e ácido metilenomalônico. A presença de segmentos monoméricos não contendo radicais carboxilato tais como éter de vinil metila, estireno, etileno, etc. é adequada contanto que tais segmentos não constituam mais de cerca de 50 % em peso do polímero dispersante.

Copolímeros de acrilamida e acrilato tendo um peso molecular de cerca de 3.000 a cerca de 100.000, de preferência de cerca de 4.000 a cerca de 20.000, e um teor de acrilamida inferior a cerca de 50 % em peso, de preferência inferior a cerca de 20 % em peso do polímero dispersante também podem ser usados. Mais preferivelmente, tal polímero dispersante tem um peso molecular de cerca de 4.000 a cerca de 20.000 e um teor de acrilamida de cerca de 0 % em peso a cerca de 15 % em peso, com base no peso total do polímero.

Polímeros dispersantes particularmente preferidos são copolímeros de poliacrilato modificado de baixo peso molecular. Tais copolímeros contêm como unidades monoméricas: a) de cerca de 90 % em peso a cerca

de 10 % em peso, de preferência de cerca de 80 % em peso a cerca de 20 % em peso de ácido acrílico ou seus sais e b) de cerca de 10 % em peso a cerca de 90 % em peso, de preferência de cerca de 20 % em peso a cerca de 80 % em peso de um monômero acrílico substituído ou seus sal e têm a

5 fórmula geral:



onde as valências aparentemente não preenchidas estão na verdade ocupadas por hidrogênio e pelo menos um dos substituintes $R\alpha$, $R\beta$, ou R_c , de preferência $R\alpha$ ou $R\beta$, é um grupo alquila ou hidroxialquila de 1 a 4 carbonos;

10 $R\alpha$ ou $R\beta$ podem ser um hidrogênio e R_c pode ser um hidrogênio ou um sal de metal alcalino. Mais preferido é um monômero acrílico substituído onde $R\alpha$ é metila, $R\beta$ é hidrogênio, e R_c é sódio.

Um polímero dispersante do tipo poliacrilato de baixo peso molecular adequado tem de preferência um peso molecular inferior a cerca de 15.000, de preferência de cerca de 500 a cerca de 10.000, mais preferivelmente de cerca de 1.000 a cerca de 5.000. O polímero do tipo poliacrilato mais preferido para uso nesta invenção tem um peso molecular de cerca de 3,500 e é a forma completamente neutralizada do polímero compreendendo cerca de 70 % em peso de ácido acrílico e cerca de 30 % em peso de ácido metacrílico.

20

Outros polímeros dispersantes úteis nesta invenção incluem polietileno glicóis e polipropileno glicóis tendo um peso molecular de cerca de 950 a cerca de 30.000.

Ainda outros polímeros dispersantes úteis nesta invenção incluem ésteres de sulfato de celulose tais como sulfato de acetato de celulose, sulfato de celulose, sulfato de hidroxietil celulose, sulfato de metilcelulose, e sulfato de hidroxipropilcelulose. Sulfato de celulose sódica é o polímero mais preferido deste grupo.

25

Outros polímeros dispersantes adequados são os polissacarídeos carboxilados, particularmente amidos, celulosas e alginatos.

30

Ainda um outro grupo de dispersantes adequados são polímeros dispersantes orgânicos, tais como poliaspartato.

Dependendo do fato de ser necessário um grau de compactação maior ou menos, materiais de carga também podem estar presentes nas presentes composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática. Estas incluem sacarose, ésteres de sacarose, sulfato de sódio, sulfato de potássio etc., em quantidades de até cerca de 70 % em peso, de preferência de 0 % em peso a cerca de 40 % em peso das composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática. A carga preferida é sulfato de sódio, especialmente em graus satisfatórios tendo no máximo níveis baixos de traços de impurezas.

O sulfato de sódio usado nesta invenção tem de preferência uma pureza suficiente para assegurar que ele seja não-reativo com o alvejante; ele também pode ser tratado com baixos níveis de seqüestrantes, tais como fosfonatos ou EDDS em sua forma de sal de magnésio. Observa-se que as preferências, em termos de pureza suficiente para evitar decomposição do alvejante, também se aplicam aos ingredientes do componente de ajuste de pH, incluindo especificamente quaisquer silicatos usados nesta invenção.

Os solventes orgânicos que podem ser usados nas formulações de limpeza de acordo com a invenção, especialmente quando estes últimos estão em forma líquida ou em forma de pasta, incluem álcoois tendo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol, dióis tendo de 2 a 4 átomos de carbono, especialmente etileno glicol e propileno glicol, e misturas dos mesmos, e os éteres deriváveis das classes mencionadas de composto. Tais solventes miscíveis em água estão presentes nas formulações de limpeza de acordo com a invenção de preferência em quantidades não superiores a 20 % em peso, especialmente em quantidades de 1 % em peso a 15 % em peso.

Muitas composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática desta invenção

serão tamponadas, isto é, elas são relativamente resistentes à queda de pH na presença de sujeiras ácidas. No entanto, outras composições desta invenção podem ter capacidade tamponante excepcionalmente baixa, ou podem ser substancialmente não-tamponadas. Técnicas para controlar ou variar o pH em níveis de uso recomendados incluem de forma mais geral o uso não apenas de tampões, mas também de álcalis, ácidos, sistemas de salto de pH, recipientes de compartimento duplo adicionais etc., e são bastante conhecidas pelos versados na técnica.

Certas composições de limpeza de superfícies duras, de preferência formulações detergentes para lavar louça, mais preferivelmente formulações detergentes para lavadora de louça automática, compreendem um componente de ajuste de pH selecionado de sais inorgânicos alcalinos solúveis em água e reforçadores orgânicos ou inorgânicos solúveis em água. Os componentes de ajuste de pH são selecionados de modo que quando a composição de limpeza de superfícies duras, de preferência a formulação detergente para lavar louça, mais preferivelmente formulação detergente para lavadora de louça automática é dissolvida em água a uma concentração de 1.000 - 5.000 ppm, o pH permanece na faixa acima de cerca de 8, de preferência de cerca de 9,5 a cerca de 11. O componente de ajuste de pH do tipo não-fosfato preferido pode ser selecionado do grupo que consiste em:

- (i) carbonato ou sesquicarbonato de sódio;
- (ii) silicato de sódio, de preferência silicato de sódio hidratado tendo uma proporção de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de cerca de 1:1 a cerca de 2:1, e misturas dos mesmos com quantidades limitadas de metassilicato de sódio;
- (iii) citrato de sódio;
- (iv) ácido cítrico;
- (v) bicarbonato de sódio;
- (vi) borato de sódio, de preferência bórax;
- (vii) hidróxido de sódio; e
- (viii) misturas de (i)-(vii).

As modalidades preferidas podem conter níveis baixos de sílica-

to (isto é, de cerca de 3 % em peso a cerca de 10 % em peso de SiO_2).

Ilustrativos de sistemas de componentes de ajuste de pH altamente preferidos deste tipo particular são misturas binárias de citrato de sódio granular com carbonato de sódio anidro, e misturas de três componentes
5 de citrato de sódio trihidratado granular, ácido cítrico monoidratado e carbonato de sódio anidro.

A quantidade do componente de ajuste de pH nas composições usadas para lavadora de louça automática é de preferência de cerca de 1 % em peso a cerca de 50 % em peso da composição. Em uma modalidade preferida, o componente de ajuste de pH está presente na composição em uma
10 quantidade de cerca de 5 % em peso a cerca de 40 % em peso, de preferência de cerca de 10 % em peso a cerca de 30 % em peso.

Para as composições desta invenção tendo um pH entre cerca de 9,5 e cerca de 11 da solução de lavagem inicial, modalidades particularmente preferidas das formulações detergentes para lavadora de louça automática compreendem, em peso das formulações detergentes para lavadora
15 de louça automática, de cerca de 5 % em peso a cerca de 40 % em peso, de preferência de cerca de 10 % em peso a cerca de 30 % em peso, mais preferivelmente de cerca de 15 % em peso a cerca de 20 % em peso, de citrato de sódio com de cerca de 5 % em peso a cerca de 30 % em peso, de preferência de cerca de 7 % em peso a 25 % em peso, mais preferivelmente de
20 cerca de 8 % em peso a cerca de 20 % em peso carbonato de sódio.

O sistema de ajuste de pH essencial pode ser complementado (isto é, para sequestro melhorado em água dura) por outros sais de reforçadores de detergência opcionais selecionados de reforçadores de detergência
25 do tipo não-fosfato conhecidos na técnica, que incluem os vários boratos, hidroxissulfonatos, poliacetatos, e policarboxilatos de metal alcalino, de amônio ou de amônio substituído solúveis em água. Preferidos são os sais de metal alcalino, especialmente sódio, de tais materiais. Reforçadores orgânicos sem fósforo solúveis em água alternativos podem ser usados por suas
30 propriedades seqüestrantes. Exemplos de reforçadores do tipo poliacetato e policarboxilato são os sais de sódio, potássio, lítio, amônio e amônio substi-

tuído de ácido etilenodiamina tetraacético; sais ácido nitrilotriacético, tartarato de ácido monossuccínico, tartarato de ácido dissuccínico, ácido oxidissuccínico, ácido carboximetoxissuccínico, ácido melítico, e benzeno policarboxilato de sódio.

5 As formulações detergentes podem adquirir uma variedade de formas físicas tais como, por exemplo, grânulos em pó, comprimidos (tabs), gel e líquido. Exemplos das mesmas incluem, *inter alia*, pós detergentes de alto desempenho convencionais, pós e tabs detergentes de alto desempenho supercompactos. Uma forma física importante é a chamada forma granular concentrada, que é adicionada a uma lavadora.

10 Também importantes são os chamados detergentes compactos ou supercompactos. No campo da produção de detergentes, existe uma tendência para a produção de detergentes que contenham uma quantidade aumentada de substâncias ativas. Para minimizar o consumo de energia durante o procedimento de lavagem, os detergentes compactos ou supercompactos precisam funcionar de forma eficaz a baixas temperaturas de lavagem, por exemplo, abaixo de 40°C, ou mesmo à temperatura ambiente (25°C). Tais detergentes normalmente contêm apenas pequenas quantidades de cargas ou de substâncias, tais como sulfato de sódio ou cloreto de sódio, necessárias para a produção do detergente. A quantidade total de tais substâncias geralmente varia de 0 a 10 % em peso, especialmente de 0 a 5 % em peso, mais especialmente de 0 a 1 % em peso, com base no peso total da composição detergente. Tais detergentes (super)compactos geralmente têm uma densidade de massa de 650 a 1000 g/l, especialmente de 700 a 1000 g/l e mais especialmente de 750 a 1000 g/l.

25 As formulações detergentes também podem estar na forma de comprimidos (tabs). As vantagens dos tabs residem na facilidade de dispensa e na conveniência de manipulação. Os tabs constituem a forma mais compacta de formulação detergente sólida e geralmente têm uma densidade volumétrica de, por exemplo, 0,9 a 1,3 kg/litro. Para obter uma dissolução rápida, tais tabs geralmente contêm auxiliares de dissolução especiais:

- carbonato/ carbonato ácido/ácido cítrico como efervescentes;

- desintegrantes, tais como celulose, carboximetil celulose ou poli(N-vinilpirrolidona) reticulada;
 - materiais de dissolução rápida, tais como acetatos de sódio (potássio), ou citratos de sódio (potássio);
- 5 - agentes de revestimento rígido, solúveis em água e de dissolução rápida, tais como ácidos dicarboxílicos.

Os tabs também podem compreender combinações destes auxiliares de dissolução.

A formulação detergente também pode estar na forma de um líquido aquoso contendo de 5 % em peso a 50 % em peso, de preferência de 10 % em peso a 35 % em peso, de água ou na forma de um líquido não aquoso contendo não mais que 5 % em peso, de preferência de 0 % em peso a 1 % em peso de água. As formulações detergentes líquidas não aquosas podem compreender outros solventes como carreadores. Álcoois primários ou secundários de baixo peso molecular, por exemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol, são adequados para tanto. O tensoativo solubilizante usado é de preferência um monohidróxi álcool mas polióis, tais como aqueles contendo de 2 a 6 átomos de carbono e de 2 a 6 grupos hidróxi (por exemplo, 1,3-propanodiol, etileno glicol, glicerol e 1,2-propanodiol) também podem ser usados. Tais carreadores são geralmente usados em uma quantidade total de 5 % em peso a 90 % em peso, de preferência de 10 % em peso a 50 % em peso, com base no peso total da composição detergente. As formulações detergentes também podem ser usadas na chamada forma de "dose líquida unitária".

25 A invenção também se refere a grânulos que compreendem os catalisadores de acordo com a invenção e são adequados para incorporação em uma composição detergente, limpante ou alvejante granular ou na forma de pó. Tais grânulos de preferência compreendem:

30 a) de 1 % em peso a 99 % em peso, de preferência de 1 % em peso a 40 % em peso, especialmente de 1 % em peso a 30 % em peso, de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) e de pelo menos um peróxido,

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

5 c) de 0 % em peso a 20 % em peso, especialmente de 1 a 20 % em peso, de pelo menos um material encapsulante,

d) de 0 % em peso a 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo e

e) de 0 % em peso a 20 % em peso de água.

10 Todas as percentagens em peso são com base no peso total do grânulo.

Ou como alternativa o grânulo pode compreender

15 a) de 1 % em peso a 99 % em peso, de preferência de 1 % em peso a 40 % em peso, especialmente de 1 % em peso a 30 % em peso, de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) e de pelo menos uma substância formadora de peróxido,

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

20 c) de 0 % em peso a 20 % em peso, especialmente de 1 a 20 % em peso, de pelo menos um material encapsulante,

d) de 0 % em peso a 20 % em peso de pelo menos um outro aditivo e

e) de 0 % em peso a 20 % em peso de água.

25 Todas as percentagens em peso são com base no peso total do grânulo.

30 Para o composto de complexo metálico de fórmula (1) e o peróxido ou a substância formadora de peróxido descritos acima [componente a)] todas as preferências definidas acima se aplicam para o grânulo. Também é possível para o grânulo o catalisador como tal junto com material granulado adequado.

Como o aglutinante (b) são considerados dispersantes aniônicos, dispersantes não-iônicos, polímeros e ceras solúveis em água, disper-

síveis em água ou emulsificáveis em água.

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

- 5 São considerados, especialmente, os seguintes produtos: produtos da condensação de ácidos sulfônicos aromáticos e formaldeído, produtos da condensação de ácidos sulfônicos aromáticos com difenilas não-substituídas ou cloradas ou óxidos de difenil e opcionalmente formaldeído, (mono-/di-)alquilnaftalenossulfonatos, sais de sódio de ácidos sulfônicos orgânicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquilnaftalenossulfônicos polimerizados, sais de sódio de ácidos alquilbenzenossulfônicos polimerizados, alquilarilsulfonatos, sais de sódio de alquila poliglicol éter sulfatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, produtos da condensação ligados a metileno de ácidos arilsulfônicos e ácidos hidroxiarilsulfônicos, sais de sódio
- 10 de ácido dialquilsulfossuccínico, sais de sódio de alquila diglicol éter sulfatos, sais de sódio de polinaftalenometanossulfonatos, lignossulfonatos ou oxilignossulfonatos e ácidos polissulfônicos heterocíclicos.

- Dispersantes aniônicos especialmente adequados são produtos da condensação de ácidos naftalenossulfônicos com formaldeído, sais de
- 20 sódio de ácidos sulfônicos orgânicos polimerizados, (mono-/di-)alquilnaftalenossulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sais de sódio de ácido alquilbenzenossulfônico polimerizado, lignossulfonatos, oxilignossulfonatos e produtos da condensação de ácido naftalenossulfônico com um policlorometildifenila.

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

1. álcoois graxos tendo de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente álcool cetílico;
 2. produtos da adição de, de preferência, 2 a 80 mols de óxido de alquilenos, especialmente óxido de óxido, onde algumas das unidades de
- 30

óxido de etileno foram substituídas por epóxidos substituídos, tais como óxi-
do de estireno e/ou óxido de propileno, com monoálcoois superiores insatu-
rados ou saturados, ácidos graxos, aminas graxas e amidas graxas tendo de
8 a 22 átomos de carbono ou com álcoois benzílicos, fenila fenóis, benzila
5 fenóis ou alquila fenóis, cujos radicais alquila têm pelo menos 4 átomos de
carbono;

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

4. adutos de óxido de etileno /óxido de propileno com diaminas,
10 especialmente etilenodiamina;

5. produtos da reação de um ácido graxo com 8 a 22 átomos de
carbono e uma amina primária ou secundária com pelo menos um grupo
hidróxi-alquila inferior ou alcóxi-alquila inferior, ou produtos da adição de óxi-
do de alquilenos de tais produtos reacionais contendo grupos hidroxialquila;

6. ésteres sorbitano, de preferência com grupos éster de cadeia
15 longa, ou ésteres sorbitano etoxilados, tais como polioxietileno sorbitano
monolaurato tendo de 4 a 10 unidades óxido de etileno ou polioxietileno sor-
bitano trioleato tendo de 4 a 20 unidades óxido de etileno;

7. produtos da adição de óxido de propileno com um álcool tri- a
20 hexahídrico tendo de 3 a 6 átomos de carbono, por exemplo, glicerol ou pen-
taeritritol; e

8. éteres mistos de álcool graxo e poliglicol, especialmente pro-
dutos da adição de 3 a 30 mols de óxido de etileno e de 3 a 30 mol de óxido
de propileno com monoálcoois alifáticos tendo de 8 a 22 átomos de carbono.

25 Dispersantes não-iônicos especialmente adequados são tensoa-
tivos de fórmula



em que

R_{23} é $C_8\text{-}C_{22}$ alquila ou $C_8\text{-}C_{18}$ alquenila;

30 R_{24} é hidrogênio; $C_1\text{-}C_4$ alquila; um radical cicloalifático tendo pelo menos 6
átomos de carbono; ou benzila;

"alquilenos" é um radical alquilenos tendo de 2 a 4 átomos de carbono e

n é um número de 1 a 60.

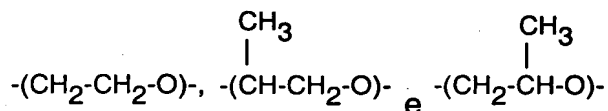
Os substituintes R_{23} e R_{24} na fórmula (7) são cada um vantajosamente o radical hidrocarboneto de um monoálcool alifático insaturado ou, de preferência, saturado tendo de 8 a 22 átomos de carbono. O radical hidrocarboneto pode ser de cadeia reta ou ramificada. R_{23} e R_{24} são de preferência cada um independentemente do outro um radical alquila tendo de 9 a 14 átomos de carbono.

Monoálcoois saturados alifáticos que são considerados 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, octano-2-ol, álcool isononílico, trimetilexanol, álcool trimetilnonílico, decanol, C_9 - C_{11} oxo-álcool, álcool tridecílico, álcool isotridecílico e álcoois primários lineares (Alfols) tendo de 8 a 22 átomos de carbono. Alguns exemplos de tais Alfols são Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) e Alfol (16-18). ("Alfol" é uma marca registrada da companhia Sasol Limited).

Monoálcoois alifáticos insaturados são, por exemplo, álcool do-decenílico, álcool hexadecenílico e álcool oleílico.

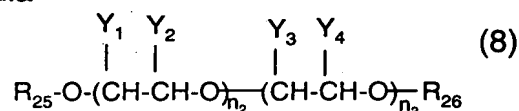
Os radicais álcool podem ser presentes isoladamente ou na forma de misturas de dois ou mais componentes, por exemplo, misturas de grupos alquila e/ou alquenila que são derivados de ácidos graxos da soja, ácidos graxos de caroço de palma ou óleos de sebo.

As cadeias (alquilenio-O) são de preferência radicais bivalentes de fórmulas



Exemplos de um radical cicloalifático incluem cicloheptila, ciclooctila e de preferência ciclohexila.

Como dispersantes não-iônicos são de preferência considerados tensoativos de fórmula



onde

R₂₅ é C₈-C₂₂alquila;

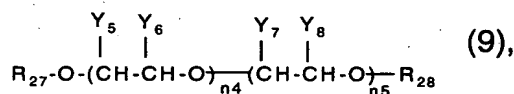
R₂₆ é hidrogênio ou C₁-C₄alquila;

5 Y₁, Y₂, Y₃ e Y₄ são cada um independentemente do outro hidrogênio, metila ou etila;

n₂ é um número de 0 a 8; e

n₃ é um número de 2 a 40.

Outros dispersantes não-iônicos importantes correspondem à fórmula



10 onde

R₂₇ é C₉-C₁₄alquila;

R₂₈ é C₁-C₄alquila;

15 Y₅, Y₆, Y₇ e Y₈ são cada um independentemente do outro hidrogênio, metila ou etila, um dos radicais Y₅, Y₆ e um dos radicais Y₇, Y₈ sendo sempre hidrogênio; e

n₄ e n₅ são cada um independentemente do outro um número inteiro de 4 a 8.

Os dispersantes não-iônicos de fórmulas (7) a (9) podem ser usados na forma de misturas. Por exemplo, como misturas de tensoativos são considerados etoxilados de álcoois graxos terminados com grupos não-terminais de fórmula (7), por exemplo, compostos de fórmula (7) onde

R₂₃ é C₈-C₂₂alquila,

R₂₄ é hidrogênio e

a cadeia alquilenó-O é o radical -(CH₂-CH₂-O)-

25 e também etoxilados de álcoois graxos terminados com grupos terminais de fórmula (9).

Exemplos de dispersantes não-iônicos de fórmulas (7), (8) e (9) incluem produtos da reação de um C₁₀-C₁₃ álcool graxo, por exemplo, um C₁₃oxo-álcool, com 3 a 10 mols de óxido de etileno oxide, óxido de propileno e/ou óxido de butileno e o produto da reação de um mol de um C₁₃ álcool

graxo com 6 mols de óxido de etileno e 1 mol de óxido de butileno, sendo possível que cada um dos produtos de adição seja um grupo terminal terminado com C₁-C₄alquila, de preferência metila ou butila.

5 Tais dispersantes podem ser usados isoladamente ou na forma de misturas de dois ou mais dispersantes.

No lugar do, ou além do, dispersante aniônico ou não-iônico, os grânulos de acordo com a invenção podem compreender um polímero orgânico solúvel em água como aglutinante. Tais polímeros podem ser usados isoladamente ou na forma de misturas de dois ou mais polímeros.

10 Polímeros solúveis em água que são considerados são, por exemplo, polietileno glicóis, copolímeros de óxido de etileno com óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinila, polivinilimidazóis, N-óxidos de polivinilpiridina, copolímeros de vinilpirrolidona com α -olefinas de cadeia longa, copolímeros
15 de vinilpirrolidona com vinilimidazol, poli(vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos), copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil acrilamidas, copolímeros quaternizados de vinilpirrolidonas e dimetilaminoetil metacrilatos, terpolímeros de vinilcaprolactama/ vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copo-
20 límeros de vinilpirrolidona e metacrilamidopropil-trimetilamônio cloreto, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de estireno e ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetil celulose, hidroximetil celulose, álcoois polivinílicos, acetato de polivinila, acetato de polivinila hidrolisado, copolímeros de etila acrilato com
25 metacrilato e ácido metacrílico, copolímeros de ácido maléico com hidrocarbonetos insaturados, e também produtos de polimerização mistos dos polímeros mencionados.

Desses polímeros orgânicos, preferência especial é dada a poli-
30 etileno glicóis, carboximetil celulose, poliacrilamidas, álcoois polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatina, poliacetatos de vinila hidrolisados, copolímeros de vinilpirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, copolímeros de etila acrilato com metacrilato e ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

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

Os materiais encapsulantes (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, poliacetatos de vinila hidrolisados, copolímeros de vinilpirrolidona e acetato de vinila, e também poliacrilatos, parafinas, ácidos graxos, copolímeros de etila acrilato com metacrilato e ácido metacrílico, e polimetacrilatos.

10 Outros aditivos (d) que são considerados são, por exemplo, agentes umectantes, removedores de poeira, corantes ou pigmentos insolúveis em água ou solúveis em água, e também aceleradores de dissolução, abrillantadores óticos e agentes seqüestrantes.

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

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

b) uma suspensão do ingrediente ativo em um fundente com moldagem e solidificação subsequentes.

20 a) Antes de tudo o dispersantes aniônico ou não-iônico e/ou o polímero e, opcionalmente, os outros aditivos são dissolvidos em água e agitados, se desejado com aquecimento, até ser obtida uma solução homogênea. O catalisador de acordo com a invenção é então dissolvido ou suspenso na solução aquosa resultante. O teor de sólidos da solução deve ser de preferência de pelo menos 30 % em peso, especialmente de 40 % em peso
25 a 50 % em peso, com base no peso total da solução. A viscosidade da solução é de preferência 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
30 na qual toda a água, à exceção de uma quantidade residual, é removida, sendo formadas ao mesmo tempo partículas sólidas (grânulos). Os métodos conhecidos são adequados para a produção dos grânulos a partir da solução

aquosa. Em princípio, tanto métodos contínuos quanto métodos intermitentes são adequados. Os métodos contínuos são preferidos, especialmente processos de secagem por aspersão e de granulação em leito fluidificado.

5 Especialmente adequados são processos de secagem por aspersão nos quais a solução de ingrediente ativo é aspergida 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 centrifugação de um disco girando rapidamente. Para aumentar o tamanho de partícula, o processo de secagem por aspersão pode ser combinado com uma aglomeração adicional das partículas líquidas com núcleos sólidos em um leito fluidificado que faz parte integrante da câmara (a chamada aspersão de fluido).
10 As partículas finas (<100 μm) obtidas por um processo de secagem por aspersão convencional podem, se necessário depois de serem separadas do fluxo de gás de exaustão, ser alimentadas como núcleos, sem tratamento adicional, diretamente no cone de atomização do atomizador da secadora
15 por aspersão com o propósito de aglomerarem com as gotículas líquidas do ingrediente ativo.

Durante a etapa de granulação, a água pode ser rapidamente removida das soluções compreendendo o catalisador de acordo com a invenção, aglutinante e outros aditivos. É expressamente esperado que ocorra aglomeração das gotículas que se formam no cone de atomização, ou aglomeração das gotículas com partículas sólidas.
20

Se necessário, os grânulos formados na secadora por aspersão são removidos em um processo contínuo, por exemplo, por uma operação de peneiramento. As partículas finas e as partículas grandes demais ou são recicladas diretamente para o processo (sem serem redissolvidas) ou são dissolvidas na formulação de ingrediente ativo líquida e subseqüentemente novamente granuladas.
25

Um outro método de preparação de acordo com a) é um processo no qual o polímero é misturado com água e em seguida o catalisador é dissolvido/suspendido na solução polímero, desta maneira formando uma fase aquosa, o catalisador de acordo com a invenção sendo homogenea-
30

mente distribuído nessa fase. Simultaneamente ou subseqüentemente, a fase aquosa é dispersada em um líquido imiscível em água na presença de um estabilizante de dispersão para que seja formada uma dispersão estável. A água é então removida da dispersão por destilação, formando partículas substancialmente secas. Nessas partículas, o catalisador é homogeneamente distribuído na matriz polimérica.

Os grânulos de acordo com a invenção são resistentes à abrasão, têm baixo teor de poeira, são despejáveis e facilmente medidos. Eles podem ser adicionados diretamente a uma formulação, tal como uma formulação detergente, na concentração desejada do catalisador de acordo com a invenção.

Quando a aparência colorida dos grânulos no detergente deve ser eliminada, isto pode ser obtido, por exemplo, embutindo-se os grânulos em uma gotícula de uma substância fundível esbranquiçada ("cera solúvel em água") ou pela adição de um pigmento branco (por exemplo TiO_2) à formulação granular ou, de preferência, encapsulando-se os grânulos em um fundente consistindo, por exemplo, em uma cera solúvel em água, como descrito no documento EP-A-0 323 407, um sólido branco sendo adicionado ao fundente para reforçar o efeito de mascaramento da cápsula.

b) O catalisador de acordo com a invenção é seco em uma etapa separada antes da granulação por fusão e, se necessário, triturado a seco em um moinho para que todas as partículas sólidas tenham um tamanho < 50 μm . A secagem é realizada em um aparelho usual para tanto, por exemplo, em uma secadora de pás, um gabinete a vácuo ou uma secadora por congelamento.

O catalisador finamente particulado é suspenso no material veículo derretido e homogeneizado. Os grânulos desejados são produzidos da suspensão em uma etapa de moldagem com solidificação simultânea do fundente. A escolha do processo de granulação por fusão adequado é feita de acordo com o tamanho desejado dos grânulos. Em princípio, qualquer processo que pode ser usado para produzir grânulos em um tamanho de partícula de 0,1 a 4 mm é adequado. Tais processos são processos de for-

mação de gotículas (com solidificação em uma correia de resfriamento ou durante a queda livre em ar frio), "melt-prilling" (meio de resfriamento gás/líquido), e formação de flocos com uma etapa de cominuição subsequente, o aparelho de granulação sendo operado de forma contínua ou intermitente.

5

Quando a aparência colorida dos grânulos preparados a partir de um fundente deve ser eliminada no detergente, além do catalisador também é possível suspender no fundente pigmentos brancos ou coloridos que, depois de solidificação, conferem a aparência colorida desejada aos grânulos (por exemplo dióxido de titânio).

10

Se desejado, os grânulos podem ser cobertos com um material encapsulante ou encapsulados em um material encapsulante. Métodos que são considerados para tal encapsulação incluem os métodos usuais e também a encapsulação dos grânulos por um fundente consistindo, por exemplo, em uma cera solúvel em água, descrita, por exemplo, no documento EP-A-0 323 407, coacervação, coacervação complexa e polimerização superficial.

15

Os materiais encapsulantes (c) incluem, por exemplo, polímeros e ceras solúveis em água, dispersíveis em água ou emulsificáveis em água.

20

Como outros aditivos (d) são considerados, por exemplo, agentes umectantes, removedores de poeira, corantes ou pigmentos insolúveis em água ou solúveis em água, e também aceleradores de dissolução, abrlhantadores óticos e agentes seqüestrantes.

25

Outras formas de produto da presente invenção incluem formas de produto especificamente desenvolvidas para limpeza industrial e institucional, por exemplo, soluções líquidas do catalisador em água ou em solventes orgânicos ou formas sólidas tais como pós ou grânulos que podem ser aplicados em uma etapa de alvejamento separada da aplicação de limpeza.

30

Surpreendentemente, os compostos de complexo metálico de fórmula (1) também apresentam ação catalisadora de alvejamento acentuadamente melhorada sobre manchas de cor que ocorrem em superfícies de cozinhas, azulejos de parede ou azulejos de piso.

O uso de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) como catalisador em soluções de limpeza para superfícies duras, especialmente para superfícies de cozinhas, azulejos de parede ou azulejos de piso, é portanto de interesse especial.

5 Os compostos de complexo metálico de fórmula (1) e os ligandos correspondentes possuem ação antibacteriana excelente. O uso dos mesmos para eliminar bactérias ou para proteger contra ataque bacteriano é por conseguinte de igual interesse.

10 A invenção também se refere a novos complexos metálicos de fórmula (1)



onde

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

X é um radical de coordenação ou de ligação por ponte,

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

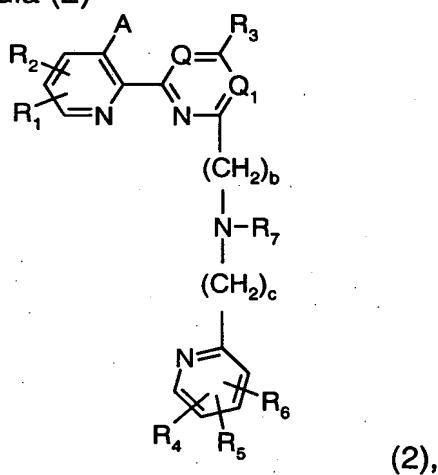
p é um número inteiro tendo um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo metálico,

Y é um contraíon,

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

L é um ligando de fórmula (2)



onde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ são cada um independentemente do outro hidro-

gênio; alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

5



onde

R₁₀ é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

10

-NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquilenos)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquilenos)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;
 -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquilenos)-NR₁₁R₁₂; -N[(C₁-C₆alquilenos)-NR₁₁R₁₂]₂;
 -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquilenos)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -N[(C₁-C₆alquilenos)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃]₂; -N(R₁₀)-N-R₁₁R₁₂ ou
 -N(R₁₀)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃.

15

onde

R₁₀ é como definido acima e

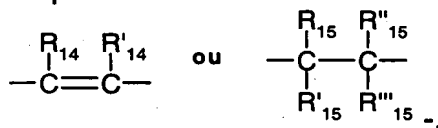
R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída, ou

20

R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter outros heteroátomos,

Q é N ou CR₈, onde R₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇ ou

R₈ forma junto com A uma ponte



25

onde

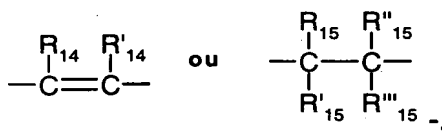
R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são H, C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-alcóxi,

Q₁ é N ou CR'₈, onde R'₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇,

A tem um dos significados definidos para R₁ - R₇, ou

30

A forma junto com R₈ uma ponte

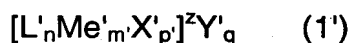


onde

R'_{14} , R''_{14} , R'_{15} , R''_{15} , R'''_{15} e R''''_{15} têm os mesmos significados definidos acima e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

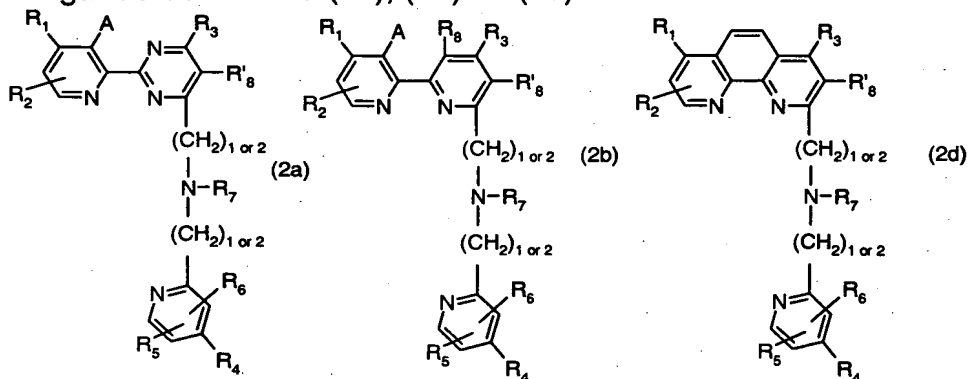
Todas as preferências mencionadas acima (para o uso) também se aplicam ao complexo metálico como tal.

Uma modalidade preferida da presente invenção também se refere a um novo complexo metálico de fórmula (1'),



onde

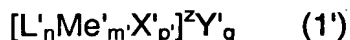
- 10 Me' é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,
 X' é CH_3CN ; H_2O ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; HOO^- ; O_2^{2-} ; O^{2-} ; $\text{R}_{16}\text{COO}^-$; ou R_{16}O^- , onde R_{16} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, sulfofenila ou fenila,
 n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,
 m' é um número inteiro tendo um valor de 1,
 15 p' é um número inteiro tendo um valor de 2,
 z' é um número inteiro tendo um valor de 4- a 4+, de preferência de 0 a 4+, especialmente de preferência o número 0,
 Y' é $\text{R}_{17}\text{COO}^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$; $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- , I^- , citrato, oxalato ou tartarato, onde R_{17} é hidrogênio; C_1 - C_4 alquila; fenila, ou sulfofenila,
 20 q' é um número inteiro de 0 a 4, de preferência o número 0,
 L' é um ligando de fórmula (2a), (2b) ou (2d)



onde

- $R_1, R_2, R_4, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_8$ e A são independentemente um do outro hidrogênio; C_1-C_{12} alquila não-substituída; C_1-C_{12} alquila, que é substituída por pelo menos um substituinte selecionado do grupo que consiste em -OH, -CN, -NH₂, COOH e COOC_{1-C₂}alquila; fenila não-substituída ou substituída por C_1-C_4 alquila, C_1-C_4 alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, 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 com naftilóxi; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion, C_1-C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; -SR₁₀, -SO₂R₁₀ ou -OR₁₀ onde R₁₀ é em cada caso hidrogênio, C_1-C_{12} alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima;
- NR₁₁R₁₂; -(C_{1-C₆}alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C_{1-C₆}alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;
- N(R₁₀)-(C_{1-C₆}alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N(R₁₀)-(C_{1-C₆}alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, -N(R₁₀)-N-R₁₁R₁₂ ou -N(R₁₀)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, onde R₁₀ é hidrogênio, C_1-C_4 alquila ou fenila, e R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, C_1-C_{12} alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima, ou R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído por pelo menos um C_1-C_4 alquila não-substituída e/ou C_1-C_4 alquila substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado.

Uma modalidade especialmente preferida da presente invenção refere-se a um novo complexo metálico de fórmula (1'),



onde

30 Me' é manganês ou ferro,

X' é CH₃CN; H₂O; F; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻,

onde

R_{16} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

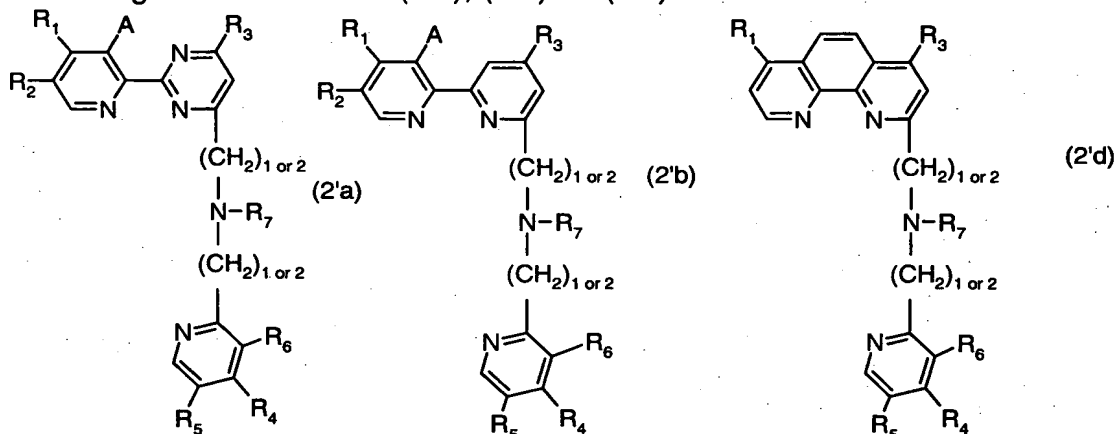
m' é um número inteiro tendo um valor de 1,

p' é um número inteiro tendo um valor de 2,

- 5 z' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4+, de preferência o número 0,
 Y' é $R_{17}COO^-$; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $R_{17}SO_3^-$; $R_{17}SO_4^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ,
 citrato, oxalato ou tartarato, onde R_{17} é hidrogênio; C_1 - C_4 alquila; fenila, ou
 sulfofenila,

q' é um número inteiro de 0 a 4, de preferência o número 0,

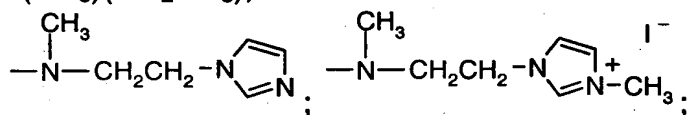
- 10 L' é um ligando de fórmula (2'a), (2'b) ou (2'd)



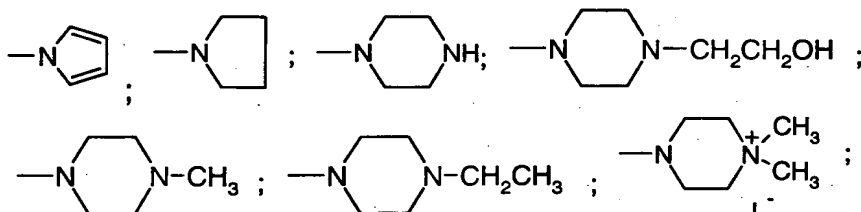
onde

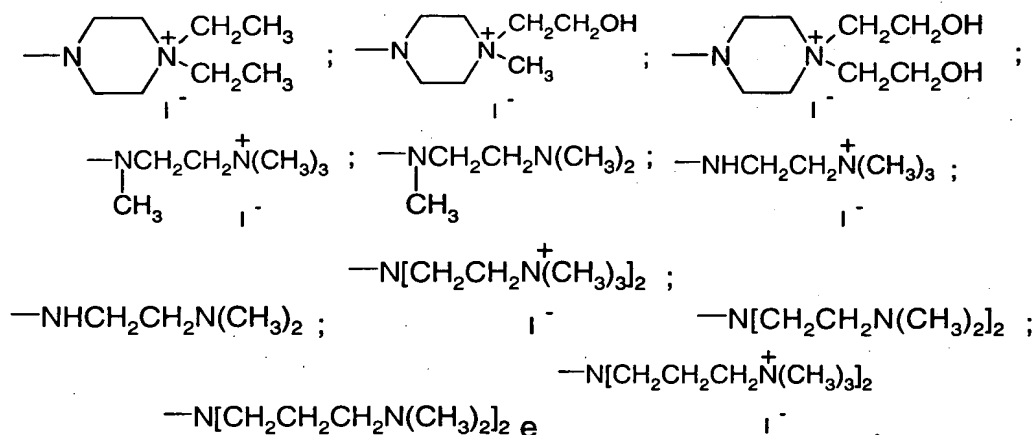
R_1 e R_4 , são independentemente um do outro H; $-CH_3$; $-Cl$; $-OH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$;

$-N(CH_2CH_3)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_3)$;



- 15 $-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$;
 $N(CH_3)CH_2CH_2NH_2$;

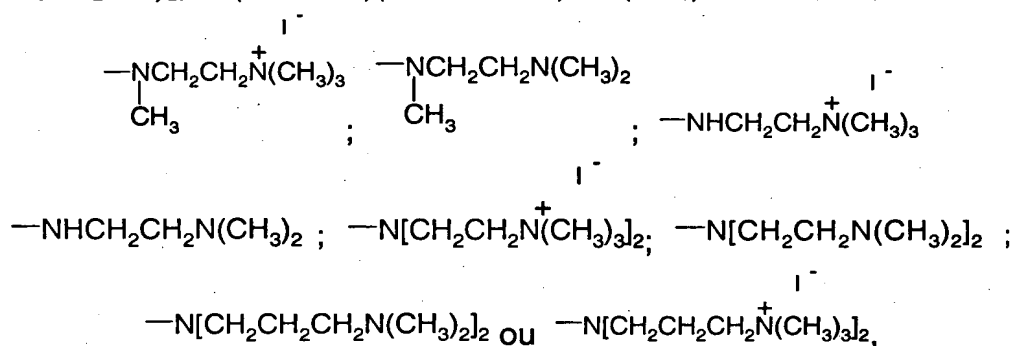




A e R₂, são independentemente um do outro H ou -CH₃,

R₃ é -OH; -OCH₃; -NH₂; -N(CH₃)₂; -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃);

-N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH); -N(CH₃)CH₂CH₂OH;



R₅ e R₆ são independentemente um do outro hidrogênio; -CH₃; -Cl; -NH₂; -

5 N(CH₃)₂;

-N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃); -N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH)

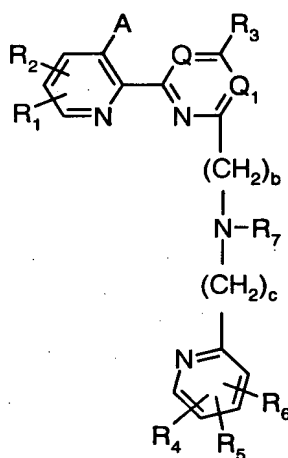
ou

-N(CH₃)CH₂CH₂OH, e

R₇ é H; -CH₃; -CH₂COOH; -CH₂CH₂COOH; -CH₂CN ou -CH₂CH₂CN.

10

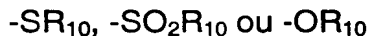
A invenção também se refere a novos ligandos de fórmula (2)



onde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são cada um independentemente do outro hidrogênio; alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$ onde

- 5 R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;



onde

- 10 R_{10} é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;

$-NR_{11}R_{12}$; $-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}]_2$;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}]_2$;

- 15 $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou $-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,

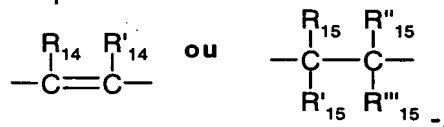
onde

R_{10} é como definido acima e

- 20 R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída, ou

R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter outros heteroátomos;

Q é N ou CR₈, onde R₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇ ou R₈ forma junto com A uma ponte



onde

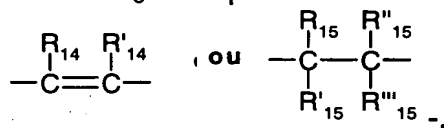
R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são H,

5 C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-alcóxi,

Q₁ é N ou CR'₈, onde R'₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇,

A tem um dos significados definidos para R₁ - R₇, ou

A forma junto com R₈ uma ponte

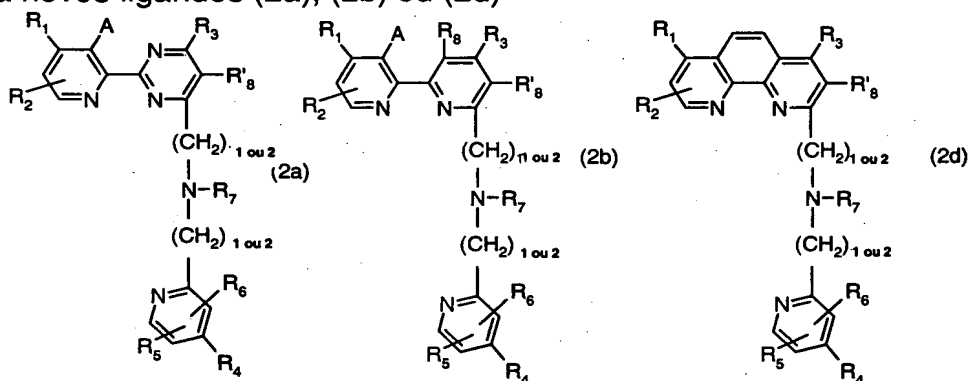


onde

10 R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ têm os mesmos significados definidos acima b e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

Todas as preferências mencionadas acima (para o uso e os complexos metálicos) também se aplicam ao complexo metálico como tal.

15 Uma modalidade preferida da presente invenção também se refere a novos ligandos (2a), (2b) ou (2d)



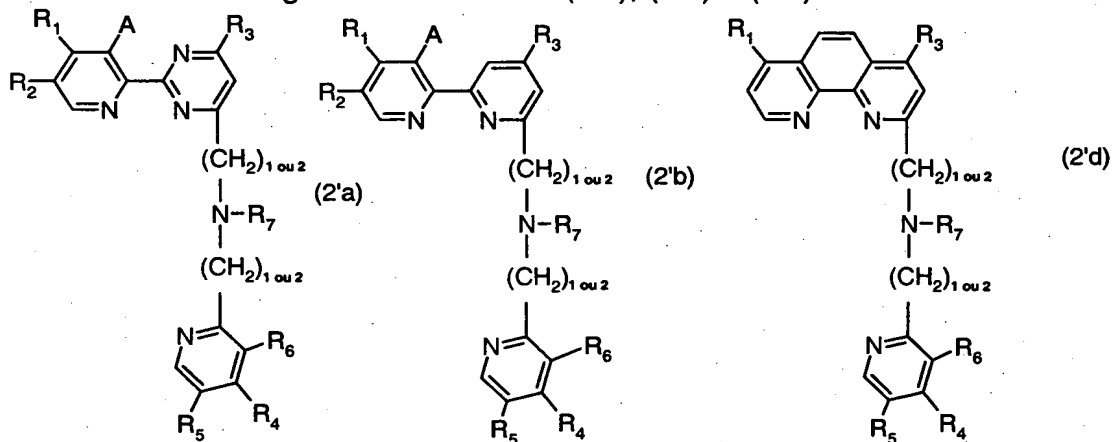
onde

R₁, R₂, R₄, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R'₈ e A são independentemente um do outro hidrogênio; C₁-C₁₂alquila não-substituída; C₁-C₁₂alquila, que é substituída por pelo menos um substituinte selecionado do grupo que consiste em -OH, -CN, -NH₂, COOH e COOC₁-C₂alquila; fenila não-substituída ou substituída

20

- por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio, ciano, nitro, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, N-mono- ou N,N-di-C₁-C₄alquilamino não-substituído ou substituído por hidróxi na porção alquila, N-fenilamino, N-naftilamino, fenila, fenóxi ou com naftilóxi; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima; -SR₁₀, -SO₂R₁₀ ou -OR₁₀ onde R₁₀ é em cada caso hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima;
- 5 -NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;
- 10 -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, -N(R₁₀)-N-R₁₁R₁₂ ou -N(R₁₀)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃, onde R₁₀ é hidrogênio, C₁-C₄alquila ou fenila, e R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio, C₁-C₁₂alquila não-substituída ou hidróxi-substituído, fenila não-substituída ou fenila substituída como indicado acima, ou R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel imidazol, pirazol, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina ou azepano não-substituído ou substituído
- 15 por pelo menos um C₁-C₄alquila não-substituída e/ou C₁-C₄alquila substituída, onde o átomo de nitrogênio pode ser quaternizado.
- 20

Uma modalidade especialmente preferida da presente invenção refere-se a novos ligandos de fórmula (2'a), (2'b) e (2'd)



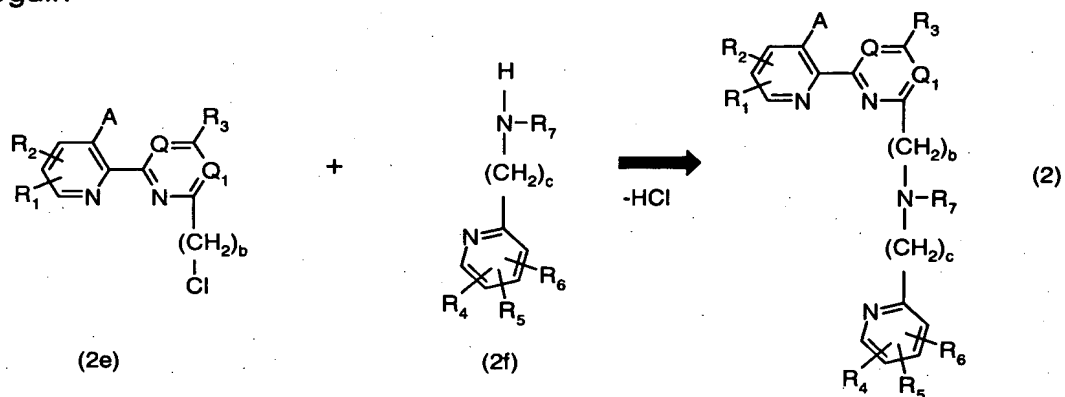
onde

R₁ e R₄, são independentemente um do outro H; -CH₃; -Cl; -OH; -OCH₃; -

ou $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$, e

R_7 é H; $-CH_3$; $-CH_2COOH$; $-CH_2CH_2COOH$; $-CH_2CN$ ou $-CH_2CH_2CN$.

Uma outra modalidade da presente invenção é o processo de produção de compostos de fórmula (2). Um processo adequado é, por exemplo, uma reação de condensação de acordo com o esquema reacional a seguir:



onde todos os substituintes têm os significados definidos acima.

Os materiais de partida são conhecidos ou podem ser produzidos de acordo com processos conhecidos.

10 Os complexos metálicos de fórmula (1) são produzidos de acordo com processos usuais. Uma maneira adequada é reagir os ligandos de fórmula (2) com um sal metálico adequado na proporção molar desejada.

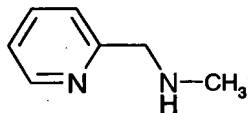
A reação do composto (2e) e (2f) é realizada em solventes adequados tais como THF na presença de uma base tal como trietilamina. A temperatura da reação geralmente varia entre 20°C e 180°C.

Os exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção mas não limitam a invenção. As partes e percentagens referem-se ao peso, a menos que de outra forma indicado. As temperaturas estão em graus Celsius, a menos que de outra forma indicado.

20 EXEMPLOS

SÍNTESE DE BLOCOS DE CONSTRUÇÃO DE AMINA SECUNDÁRIA

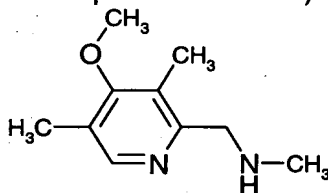
Exemplo 1: metila-piridin-2-ilmetil-amina



A uma solução aquosa de metilamina (300 ml, 40 % p/p) em isopropanol (300 ml) foi adicionado cloridrato de 2-clorometil-piridina (8 g, 48,8 mmols). A solução foi agitada à temperatura ambiente por dois dias. Depois de evaporação, solução aquosa de carbonato (80 ml) foi adicionada, e a camada aquosa foi extraída com diclorometano (4x100 ml cada). As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. Depois de destilação em um aparelho de Kugelrohr, metila-piridin-2-ilmetil-amina foi obtida como um óleo amarelado. $C_7H_{10}N_2$, F_w 122,17.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,39 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 7,48 (ddd, $J=7,7$ Hz, 7,7 Hz, 1,8 Hz, 1H); 7,13 (d, $J=7,7$, 1H); 7,20-6,94 (m, 1H); 3,67 (s, 2H); 2,31 (s, 3H); 1,72 (br s, 1H).

Exemplo 2: (4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amina

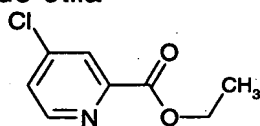


A uma solução de cloridrato de 2-clorometil-3,5-dimetil-4-metoxipiridina (6,0 g, 27 mmols) em isopropanol (180 ml) foi adicionada uma solução aquosa de metilamina (180 ml, 40 % p/p), e a mistura foi agitada por dois dias à temperatura ambiente. Depois de evaporação, solução aquosa de carbonato (40 ml) foi adicionada, e a camada aquosa foi extraída com diclorometano (5x100 ml cada). As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas para dar (4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amina como um sólido amarelado.

$C_{10}H_{16}N_2O$, F_w 180,25.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,03 (s, 1H); 3,64 (s, 2H); 3,59 (s, 3H); 2,36 (s, 3H); 2,08 (s, 6H); 1,91 (br s, 1H).

Exemplo 3: 4-cloropicolinato de etila



N,N' -Dimetilformamida (10,0 ml, 130 mmols) foi cuidadosamente adicionada com agitação a cloreto de tionila (295 ml, 4,06 mols) a 40°C. Depois de 30

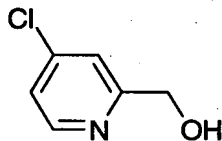
minutos, ácido picolínico em pó fino (100 g, 812 mmols) foi adicionado em 10 porções iguais durante 30 minutos, enquanto a temperatura era mantida entre 38 e 42°C. A temperatura foi aumentada para 70°C durante 2 horas (desprendimento vigoroso de SO₂/HCl), e a mistura foi agitada a esta temperatura por 1 dia. Parte dos voláteis (cerca de 150 ml) foi removida por destilação e substituída por tolueno (cerca de 150 ml), e a remoção dos voláteis (novamente cerca de 150 ml) foi repetida uma vez mais. Tolueno foi então adicionado até um volume total de cerca de 450 ml, e a solução resultante foi despejada em um solução de etanol-tolueno (1:1 (v/v), 240 ml) resfriada em um banho de gelo. A suspensão resultante foi agitada por uma noite e concentrada até metade do volume em um evaporador giratório. A mistura foi filtrada a 0°C e lavada com tolueno (250 ml). Depois de secagem a vácuo, cloridrato de 4-cloropicolinato de etila foi obtido como um sólido bege.

O cloridrato acima foi distribuído entre acetato de etila (300 ml) e água (200 ml), e rapidamente neutralizado com hidróxido de sódio aquoso (125 ml, a 4 M). A camada aquosa foi separada e extraída duas vezes com acetato de etila (200 ml cada). As camadas orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio (50 g), filtradas e concentradas até a secura. Depois de destilação a vácuo (0,02 kPa 0,2 mbar), 65 - 70°C), 4-cloropicolinato de etila foi obtido como um semi-sólido incolor.

$C_8H_8ClNO_2$, F_w 185,61.

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ = 8,56 (d, $J=5,0$ Hz, 1H); 8,03 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,43-7,37 (m, 1H); 4,39 (q, $J=7,2$ Hz, 2H); 1,35 (t, $J=7,2$ Hz, 3H).

Exemplo 4: (4-cloro-piridin-2-il)-metanol



A uma solução de 4-cloropicolinato de etila (11,14 g, 60 mmol) em etanol absoluto (450 ml) foi adicionado, com agitação a 0°C, boroidreto de sódio (3,63 g, 96 mmols). A mistura foi agitada a por uma hora, e por mais 30 minutos à temperatura ambiente. Depois de aquecimento até 70°C por uma hora, água foi cuidadosamente adicionada à temperatura ambiente.

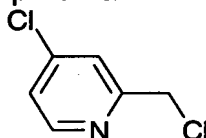
O valor do pH foi ajustado em 5,5 com HCl aquoso (a 4 M). Depois de agitar por 14 horas, os voláteis foram removidos a vácuo. Água foi adicionada, e a mistura foi extraída com diclorometano (2x200 ml cada). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada para dar (4-cloro-piridin-2-il)-metanol como um óleo amarelo transparente.

5

C_6H_6ClNO , F_w 143,57.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,33 (d, $J=5,4$ Hz, 1H); 7,28 (d, $J=1,6$ Hz, 1H); 7,12 (dd, $J=5,4, 1,6$ Hz, 1H); 4,66 (s, 2H); 3,98 (br s, 1H).

Exemplo 5: 4-cloro-2-clorometil-piridina



10

A uma solução de (4-cloro-piridin-2-il)-metanol (7,70 g, 53,6 mmols) em diclorometano (350 ml), cloreto de tionila (8,16 g, 68,6 mmols) foi adicionado com agitação à temperatura ambiente. Água (30 ml) foi adicionada depois de uma hora, e o valor do pH foi ajustado em 8. A camada aquosa foi extraída com diclorometano (2x150 ml cada). As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas para dar 4-cloro-2-clorometil-piridina como um óleo amarelado.

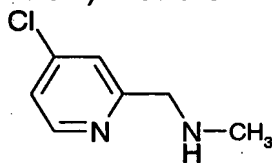
15

$C_6H_5Cl_2N$, F_w 162,02.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,47 (d, $J=5,4$ Hz, 1H); 7,52 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,30-7,22 (m, 1H); 4,65 (s, 2H).

20

Exemplo 6: (4-cloro-piridin-2-ilmetil)-metila-amina



A uma solução de 4-cloro-2-clorometil-piridina (8,9 g, 55 mmols) em isopropanol (150 ml) foi adicionada metilamina aquosa (100 ml, 40 % p/p), e a mistura foi agitada por 16 horas à temperatura ambiente. Depois de evaporação, o resíduo foi distribuído entre água e clorofórmio a um pH=9.

25

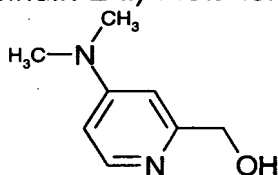
Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados, e evaporados para dar (4-cloro-piridin-2-ilmetil)-metila-amina como um

sólido amarelado.

$C_7H_9ClN_2$, F_w 156,62.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,43 (d, $J=5,4$ Hz, 1H); 7,45 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,23-7,17 (m, 1H); 5,95 (br s, 1H); 4,11 (s, 2H); 2,61 (s, 3H).

5 Exemplo 7: (4-dimetilamino-piridin-2-il)-metanol

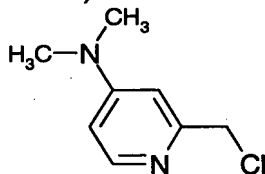


Uma solução de (4-cloro-piridin-2-il)-metanol (6,68 g, 47 mmols) em dimetilamina aquosa (30 ml, a 7,9 M, 5 equivalente) foi aquecida até 155°C por 14 horas em um reator de pressão. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi recuperado em água e o pH ajustado em um valor de 8,5 com hidróxido de sódio (a 4 M em água). A mistura foi concentrada em um evaporador giratório, e o sólido bege foi extraído com clorofórmio em um aparelho Soxhlet por 16 horas. O extrato foi evaporado, e o produto bruto foi recristalizado a partir de metanol/éter dietílico.

$C_8H_{12}N_2O$, F_w 152,20.

15 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,88 (d, $J=6,8$ Hz, 1H); 6,76-6,60 (m, 2H); 4,67 (s, 2H); 3,12 (s, 6H).

Exemplo 8: (2-clorometil-piridin-4-il)-dimetil-amina



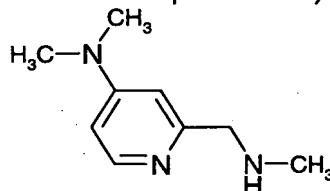
A uma solução de (4-dimetilamino-piridin-2-il)-metanol (4,50 g, 29,6 mmols) em diclorometano (350 ml), cloreto de tionila (4,50 g, 37,9 mmols) foi adicionado à temperatura ambiente. Água (150 ml) foi adicionada depois de agitação por 1,5 hora, e o valor do pH foi ajustado em 8,5. A camada aquosa foi extraída com diclorometano (2x100 ml cada). As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas para dar (2-clorometil-piridin-4-il)-dimetil-amina como um semi-sólido amarronzado.

25

$C_8H_{11}ClN_2$, F_w 170,64.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,10 (d, $J=5,8$ Hz, 1H); 6,57 (d, $J=2,6$ Hz, 1H); 6,33 (dd, $J=5,8,2,6$ Hz, 1H); 4,49 (s, 2H); 2,94 (s, 6H).

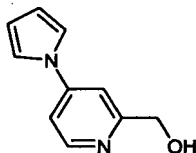
Exemplo 9: dimetil-(2-metilaminometil-piridin-4-il)-amina



5 Uma mistura contendo (2-clorometil-piridin-4-il)-dimetil-amina (3,67 g, 21,5 mmols), metilamina aquosa (50 ml, 40 % p/p), e isopropanol (100 ml) foi agitada por 20 horas à temperatura ambiente. Os voláteis foram removidos a vácuo, e dimetil-(2-metilaminometil-piridin-4-il)-amina contendo HCl foi isolada como um sólido bege. $C_9H_{15}N_3$, F_w 165,24.

10 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,05 (d, $J=5,8$ Hz, 1H); 6,74 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,38 (dd, $J=5,8,2,3$ Hz, 1H); 6,17 (br s, >1H); 4,00 (s, 2H); 2,97 (s, 6H); 2,54 (s, 3H).

Exemplo 9a: (4-pirrol-1-il-piridin-2-il)-metanol

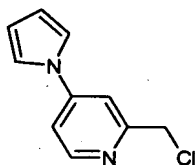


15 (4-Cloro-piridin-2-il)-metanol (1,71 g, 11,9 mmols) foi suspenso em 20 ml de 1,3-Dimetil-2-imidazolidinona (DMEU) em uma atmosfera inerte a 0°C. Pirrol (1,97 ml, 28,4 mmols) e terc-butilato de potássio (3,2 g, 28,5 mmols) foram adicionados, e a mistura foi agitada por 6 horas a 105°C. Depois de esfriar até a temperatura ambiente, a mistura reacional foi agitada por mais 12 horas à temperatura ambiente. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi distribuído entre água e éter dietílico a um pH 9. Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados, e evaporados para dar o produto bruto. Depois de cromatografia em coluna (sílica-gel, hexano/acetato de etila 1:2), (4-pirrol-1-il-piridin-2-il)-metanol foi obtido como um pó amarronzado.

25 $C_{10}H_{10}N_2O$, F_w 174,20.

^1H RMN (360 MHz, CDCl_3): δ = 8,43 (d, $J=5,5$ Hz, 1H); 7,22 (s, 1H); 7,03-7,15 (m, 3H); 6,25-6,38 (m, 2H); 4,73 (s, 2H); 2,95 (s, br, 1H, OH).

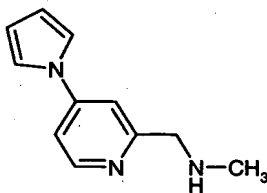
Exemplo 9b: 2-clorometil-4-pirrol-1-il-piridina



A uma solução de (4-pirrol-1-il-piridin-2-il)-metanol (130 mg, 0,746 mmol) em diclorometano (10 ml), cloreto de tionila (70 ml, 0,955 mol) foi adicionado à temperatura ambiente. Água (10 ml) foi adicionada depois de agitação por 2 horas, e o valor do pH foi ajustado em 8,5. A camada aquosa foi extraída com diclorometano (2x50 ml). As fases orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas para dar 2-clorometil-4-pirrol-1-il-piridina como um óleo castanho. O produto bruto assim obtido foi usado na etapa seguinte sem purificação posterior.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2$, F_w 192,65.

Exemplo 9c: metila-(4-pirrol-1-il-piridin-2-ilmetil)-amina

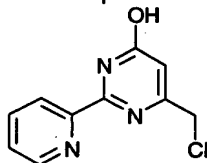


Uma mistura contendo 2-clorometil-4-pirrol-1-il-piridina (86 mmg, 0,446 mmol), metilamina aquosa (1,2 ml, 40% p/p), e isopropanol (3 ml) foi agitada por 16 horas à temperatura ambiente. Os voláteis foram removidos a vácuo, e a metila-(4-pirrol-1-il-piridin-2-ilmetil)-amina bruta foi obtida como um óleo castanho, que foi usado na etapa seguinte sem purificação.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$, F_w 187,25.

20 SÍNTESE DE BLOCOS DE CONSTRUÇÃO DE CLOROMETIL

Exemplo 10: 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol



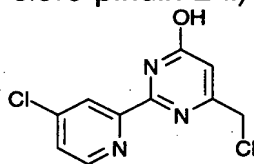
Uma mistura de cloridrato de piridina-2-carboxamida (3,15 g,

20 mmols), t-butóxido de potássio (2,24 g, 20 mmols), e metila 4-cloroacetoacetato (7,05 ml, 60 mmols) em etanol (90 ml) foi aquecida até o refluxo por 17 horas. Depois de evaporação, a mistura bruta foi distribuída entre clorofórmio e água (pH=7). A camada orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O material bruto foi recristalizado a partir de isopropanol para dar 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol como um sólido branco.

$C_{10}H_8ClN_3O$, F_w 221,65.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 10,97 (br s, 1H); 8,60 (d, $J=4$ Hz, 1H); 8,39 (d, $J=8,1$ Hz, 1H); 7,84 (tm, 1H); 7,44 (ddm, 1H); 6,58 (s, 1H); 4,40 (s, 2H).

Exemplo 11: 6-clorometil-2-(4-cloro-piridin-2-il)-pirimidin-4-ol

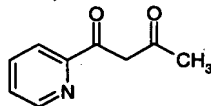


Uma solução de cloridrato de piridina-2-carboxamida (192 mg, 1 mmol) e DBU (298 μ l, 2 mmols) em metanol (10 ml), foi adicionada a metila 4-cloroacetoacetato (585 μ l, 5 mmols) em metanol (20 ml) durante um período de 1,5 hora a 60°C. Os voláteis foram removidos a vácuo, e a mistura foi recuperado em água (pH=7). O produto bruto foi isolado por filtração e recristalizado a partir de isopropanol para dar 6-clorometil-2-(4-cloro-piridin-2-il)-pirimidin-4-ol como um sólido branco.

$C_{10}H_7Cl_2N_3O$, F_w 256,09.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 10,83 (br s, 1H); 8,49 (d, $J=5,4$ Hz, 1H); 8,39 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,84 (dd, $J=5,4$ Hz, 1,8 Hz, 1H); 6,59 (s, 1H); 4,39 (s, 2H).

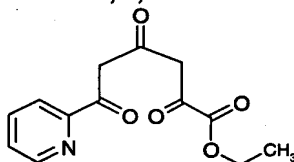
Exemplo 12: 1-piridin-2-il-butano-1,3-diona



Uma solução de acetona seca (8,71 g, 150mmols) em tetraidrofurano absoluto (100 ml) foi adicionada em uma atmosfera de argônio a uma solução de etóxido de sódio (20,42 g, 300 mmols) em tetraidrofurano absoluto (300 ml). Uma solução de etila piridina-2-carboxilato (22,68 g, 150 mmols) em tetraidrofurano absoluto (100 ml) foi subsequenteamente adicionada em

gotas durante 20 minutos. A mistura foi agitada por 15 horas à temperatura ambiente e por 4 horas ao refluxo. A mistura foi evaporada em um evaporador giratório, misturada com água (150 ml) e neutralizada com ácido acético glacial. Ela foi extraída duas vezes com éter dietílico, e os extratos orgânicos foram combinados e secos (sulfato de sódio), evaporados em um evaporador giratório, e 1-piridin-2-ilbutano-1, 3-diona foi obtida como um óleo laranja. ¹H RMN (360 MHz, CDCl₃) para o tautômero enol: 15,8-15. 5 (br s, OH); 8,60-8. 55 (dm, 1 H) ; 8,20-7. 95 (dm, 1H) ; 7,79-7. 71 (tm, 1H) ; 7,35-7. 29 (m, 1H) ; 6,74 (s, 1H) ; 2,15 (s, 3H). tautômero ceto: grupo CH₂ a 4,20 ppm (proporção da forma enol/ceto = 87:13).

Exemplo 13: éster etílico do ácido 2,4,6-trioxo-6-piridin-2-il-hexanóico

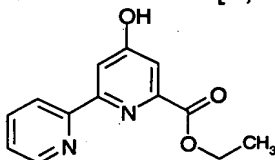


A uma suspensão agitada de hidreto de sódio (16,7 g, 60 % puro, 417 mmols) em 1,2-dimetoxietano seco (200 ml) foi adicionada durante um período de 1 hora uma solução de 1-piridin-2-il-butano-1,3-diona (22,7 g, 139 mmols) e dietil oxalato (40,6 g, 278 mmols) em 100 ml de 1,2-dimetoxietano ao refluxo. A mistura reacional foi refluxada por 3 horas, evaporada, e cuidadosamente tratada com ácido clorídrico (a 2M, 150 ml). Depois de agitar por 10 minutos, o precipitado foi filtrado, lavado com água e seco para dar éster etílico do ácido 2,4,6-trioxo-6-piridin-2-il-hexanóico como um sólido amarelo.

C₁₃H₁₃NO₅, F_w 263,25.

¹H RMN (360 MHz, CDCl₃): δ = 14,3 (br s, 1H); 13,0 (br s, 1H); 8,8 (d, J=6,3 Hz, 1H); 8,2-7,9 (m, 2H); 7,6-7,4 (m, 1H); 6,9 (s, 1H); 6,45 (s, 1H); 4,45 (q, J=7,5 Hz, 2H); 1,4 (t, J=7,5 Hz, 3H).

Exemplo 14: éster etílico do ácido 4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico



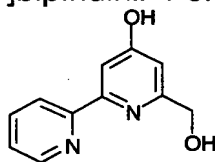
Éster etílico do ácido 2,4,6-trioxo-6-piridin-2-il-hexanóico (12 g,

49 mmols) foi suspenso em etanol (300 ml). Depois da adição de acetato de amônio (25 g, 324 mmols), a mistura foi aquecida até o refluxo por quatro horas. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi triturado com solução aquosa de hidróxido de sódio para atingir um pH = 7. Depois de extração com clorofórmio (3x300 ml), as camadas orgânicas foram combinadas, secas em sulfato de sódio e evaporadas. O material bruto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel (clorofórmio/metanol/amônia aquosa 95:4:1) para dar éster etílico do ácido 4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico como um sólido amarronzado.

10 $C_{13}H_{21}N_2O_3$, F_w 244,25.

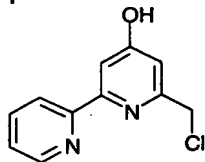
1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$) 8,65 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 8,28 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,94 (ddd, $J=7,7,7,7,1,4$ Hz, 1H); 7,57 (br s, 1H); 7,50-7,44 (qm, 1H); 7,30 (br s, 1H); 4,86 (br s, 1H); 4,45 (q, $J=6,8$ Hz, 2H); 1,43 (t, $J=6,8$ Hz, 3H).

15 Exemplo 15: 6-hidroxi-2-(2-piridinil)piridin-4-ol



A uma suspensão agitada de hidreto misto de lítio e alumínio (912 mg, 24 mmols) em tetraidrofurano seco (30 ml) é adicionada, a 0°C durante um período de 45 minutos, uma solução de éster etílico do ácido 4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico (1,46 g, 6 mmols) em tetraidrofurano seco (20 ml) em uma atmosfera de argônio. A mistura é agitada por duas horas à temperatura ambiente. A suspensão resultante é resfriada para 0°C e tratada com ácido clorídrico diluído para atingir um pH=7. Depois de filtração através de celite, o filtrado é evaporado, e o produto puro é isolado por cromatografia em coluna (sílica-gel, clorofórmio/metanol/amônia aquosa 9:1:0,1) como um sólido bege. $C_{11}H_{10}N_2O_2$, F_w 202,21.

1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 8,72 (d, $J=5,0$ Hz, 1H); 8,10 (d, $J=8,1$ Hz, 1H); 7,97 (ddd, $J=7,7,7,7,1,4$ Hz, 1H); 7,58-7,48 (qm, 1H); 7,08 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,50 (s, 1H); 4,69 (s, 2H).

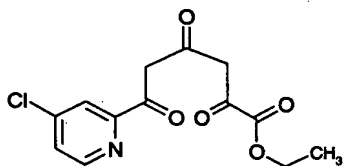
Exemplo 16: 6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol

6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol (100 mg, 0,5 mmol) foi suspen-
 dido em diclorometano seco em uma atmosfera inerte a 0°C. Cloreto de tio-
 nila (154 mg, 1,14 mmol, 2,28 equivalente) foi adicionado em gotas com agi-
 5 tação. Depois de 15 minutos, o banho de resfriamento foi removido, e a mis-
 tura foi agitada por 40 minutos à temperatura ambiente. Depois de resfria-
 mento para 0°C, água (10 ml) foi adicionada, e o valor do pH da mistura foi
 ajustado em 7 com solução de carbonato de sódio. A camada orgânica foi
 separada, e a camada aquosa foi extraída com diclorometano (2x100 ml).
 10 Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados
 e evaporados a 30°C para dar 6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol como um se-
 mi-sólido esbranquiçado.

$C_{11}H_9ClN_2O$, F_w 220,66.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,57 (d, $J=4,0$ Hz, 1H); 8,10 (d, $J=7,7$ Hz,
 15 1H); 7,81-7,75 (tm, 1H); 7,33-7,29 (m, 2H); 6,69 (sm, 1H); 4,61 (s, 2H).

Exemplo 17: éster etílico do ácido 6-(4-cloro-piridin-2-il)-2,4,6-trioxo-
 hexanóico



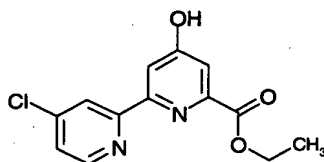
Em um balão de três gargalos em uma atmosfera de argônio,
 hidreto de sódio (60 % em óleo mineral, 10,0 g, 0,25 mol, 2,5 equivalente) foi
 20 lavado duas vezes com n-hexano (100 ml cada). Tetraidrofurano seco (140
 ml) foi adicionado, e a mistura foi aquecida até 62°C. Uma solução de 4-
 cloropicolinato de etila (18,6 g, 0,1 mol) e etila acetopiruvato (15,8 g, 0,1 mol)
 em tetraidrofurano seco (30 ml) foi adicionada com agitação durante um pe-
 ríodo de uma hora. Durante a adição, um forte desprendimento de gás hi-
 25 drogênio indicou o progresso da reação. A suspensão avermelhada foi agi-
 tada por mais 15 minutos a 62°C, e subseqüentemente resfriada para 0°C

em um banho de gelo/água. Água (100 ml) foi cuidadosamente adicionada. HCl aquoso foi adicionado à suspensão laranja (a 4M, cerca de 50 ml; valor final do pH = 7). A suspensão amarela resultante foi filtrada e seca. O produto bruto assim obtido foi usado sem purificação posterior.

5 $C_{13}H_{12}ClNO_5$, F_w 297,70.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$, tautômero dienol): δ = 14,7 (br s, 1H); 13,2 (br s, 1H); 8,60 (m, 1H); 8,05 (m, 1H); 7,35 (m, 1H); 6,80 (s, 1H); 6,35 (s, 1H); 4,37 (q, $J=7,0$ Hz, 2H); 1,28 (t, $J=7,0$ Hz, 3H).

10 Exemplo 18: éster etílico do ácido 4'-cloro-4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico

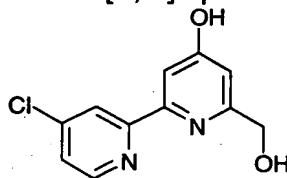


Éster etílico do ácido 6-(4-Cloro-piridin-2-il)-2,4,6-trioxo-hexanóico (30,65 g, 0,103 mol) foi suspenso em isopropanol (300 ml). Depois da adição de acetato de amônio (15,87 g, 0,206 mol), a mistura foi aquecida até o refluxo por quatro horas. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi triturado com água (250 ml). Solução aquosa de hidróxido de sódio foi adicionada com agitação, para atingir um pH=8 (de 4-5). Depois de extração com clorofórmio (3x300 ml), as camadas orgânicas combinadas foram secas em sulfato de sódio e evaporadas para dar éster etílico do ácido 4'-cloro-4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico como um sólido amarronzado.

20 $C_{13}H_{11}ClN_2O_3$, F_w 278,70.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,2-10,7 (s amplo, 1H), 8,7-8,4 (m amplo, 2H), 7,85 (s, 1H), 7,45 (s, 2H), 7,15-7,0 (m amplo, 2H), 4,45 (qm, 2H), 1,40 (tm, 3H).

Exemplo 19: 4'-cloro-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol



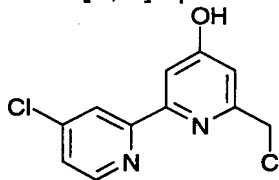
25 Uma mistura de éster etílico do ácido 4'-cloro-4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico (11,15 g, 40 mmols) e boroidreto de sódio (9,08

g, 240 mmols) em dimetoxietano seco (220 ml) foi aquecida até o refluxo. Metanol seco (37 ml) foi cuidadosamente adicionado durante um período de 3 horas. A suspensão castanha foi resfriada até a temperatura ambiente. HCl aquoso (a 4M) foi adicionado para atingir um pH = 5. Solução de hidróxido de sódio (a 4M) foi adicionada com agitação até atingir um pH 7-8, e os voláteis foram removidos a vácuo. O resíduo foi cromatografado sobre sílica-gel com acetato de etila/metanol/amônia aquosa 4:1:0,05 (v/v). 4'-cloro-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol foi assim obtido como um pó amarelado.

$C_{11}H_9ClN_2O_2$, F_w 236,66.

1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 8,41 (d, $J=5,4$ Hz, 1H), 8,27 (d, $J=1,8$ Hz, 1H), 7,56 (dd, $J=5,4,1,8$ Hz, 1H), 7,17 (s, 1H), 6,57 (s, 1H), 4,68 (s, 2H).

Exemplo 20: 4'-Cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol

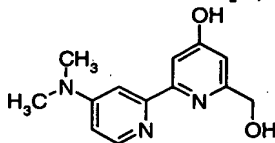


4'-Cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol (2,73 g, 11,5 mmols) foi suspenso em diclorometano seco em uma atmosfera inerte a 0°C. Cloreto de tionila (1,91 ml, 2,28 equivalente) foi adicionado em gotas. Depois de 10 minutos, o banho de resfriamento foi removido, e a mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. Depois de resfriamento para 0°C, água (40 ml) foi adicionada, e o valor do pH da mistura foi ajustado em 7 com solução de carbonato de sódio. A camada orgânica foi separada, e a camada aquosa foi extraída com diclorometano (2x150 ml). Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados e evaporados a 30°C para dar 4'-cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol como um semi-sólido esbranquiado.

$C_{11}H_8Cl_2N_2O$, F_w 255,11.

1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 8,58 (dm, 1H); 8,32 (s, 1H); 7,50 (m, 2H); 6,88 (m, 1H); 4,69 (s, 2H).

Exemplo 20a: 4'-dimetilamino-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol



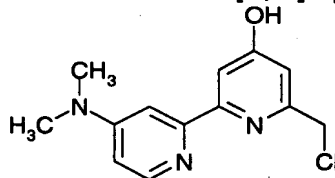
Uma solução de 4'-cloro-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol (1,17 g, 4,96 mmols) em dimetilamina aquosa (60 ml, 7,9 M) foi aquecida até 155°C por 5 horas em um reator de pressão. Depois de esfriar até a temperatura ambiente, a mistura foi agitada por mais 14 horas a essa temperatura.

- 5 Os voláteis foram removidos a vácuo, e 4'-dimetilamino-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol contendo HCl foi isolado como um sólido bege.

$C_{13}H_{15}N_3O_2$, F_w 245,28.

1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 8,17 (d, $J=6,8$ Hz, 1H); 7,37 (d, $J=2,7$ Hz, 1H); 7,32 (s, 1H); 6,89 (dd, $J=6,8, 2,7$ Hz, 1H); 4,70 (s, 2H); 3,25 (s, 6H).

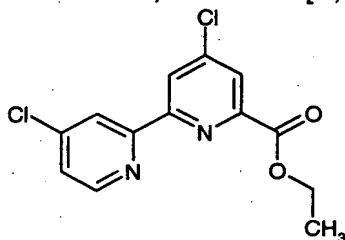
- 10 Exemplo 20b: 6-clorometil-4'-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-4-ol



- 4'-Dimetilamino-6-hidroximetil-[2,2']bipiridinil-4-ol (2,6 g, 10,6 mmols) foi suspenso em diclorometano seco em uma atmosfera inerte a 0°C. Cloreto de tionila (1,75 ml, 24,2 mmols, 2,28 equivalente), foi adicionado em gotas com agitação. Depois de 15 minutos, o banho de resfriamento
- 15 foi removido, e a mistura foi agitada por 2,5 horas à temperatura ambiente. Depois de resfriamento para 0°C, água (100 ml) foi adicionada, e o valor do pH foi ajustado em 7 com solução de carbonato de sódio. A camada orgânica foi separada, e a camada aquosa foi extraída com clorofórmio (4x200 ml). Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados
- 20 e evaporados para dar 6-clorometil-4'-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-4-ol como um pó incolor. O produto bruto foi usado na etapa seguinte sem purificação posterior.

$C_{13}H_{14}ClN_3O$, F_w 263,73.

Exemplo 20c: éster etílico do ácido 4,4'-dicloro-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico

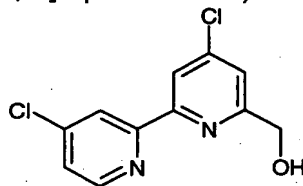


A uma solução de pentacloreto de fósforo (1,5 g, 7,2 mmol) em tricloreto de fosforóxi (38 ml) foi adicionado éster etílico do ácido 4'-cloro-4-hidróxi-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico (836 mg, 3,0 mmol) em pequenas porções à temperatura ambiente. A mistura foi aquecida até o refluxo por 3 horas. Depois de esfriar até a temperatura ambiente, os voláteis foram evaporados e o resíduo foi distribuído entre diclorometano e uma solução aquosa saturada de carbonato de sódio. Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados, e evaporados para dar éster etílico do ácido 4,4'-dicloro-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico como um pó amarronzado.

10 $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O_2$, F_w 297,14.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,53 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 8,47-8,48 (m, 2H); 8,02 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 7,28 (dd, $J=5,4, 1,8$ Hz, 1H); 4,43 (q, $J=7,2$ Hz, 2H); 1,40 (t, $J=6,8$ Hz, 3H).

Exemplo 20d: (4,4'-dicloro-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol

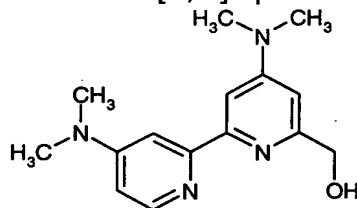


15 Uma mistura de éster etílico do ácido -dicloro-[2,2']bipiridinil-6-carboxílico (462 mg, 1,56 mmols) e boroidreto de sódio (353 mg, 9,34 mmol) em dimetoxietano seco (15 ml) foi aquecida até o refluxo. Uma solução de metanol seco (3 ml) em dimetoxietano (15 ml) foi cuidadosamente adicionada durante um período de 4 horas. Depois de esfriar até a temperatura ambiente, uma solução aquosa de ácido clorídrico (4 M) foi adicionada para atingir um pH 5. A mistura foi agitada por 4 dias à temperatura ambiente. Solução de hidróxido de sódio (2 M) foi adicionada para ajustar o pH em 8, e os voláteis foram removidos a vácuo. O resíduo foi cromatografado em sílica-gel com hexano/acetato de etila 1:1. (4,4'-Dicloro-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol foi assim obtido como um pó amarronzado.

25

$C_{11}H_8Cl_2N_2O$, F_w 255,11.

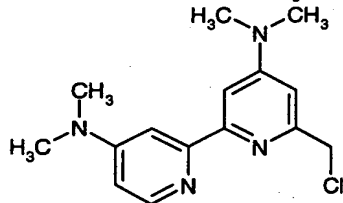
1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,50 (d, $J=6,8$ Hz, 1H); 8,34 (d, $J=2,7$ Hz, 1H); 8,26 (s, 1H); 7,22-7,31 (m, 2H); 4,75 (s, 2H), 3,15 (s, br, 1H, OH).

Exemplo 20e: (4,4'-bis-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol

Uma solução de (4,4'-dicloro-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol (235 mg, 0,921 mmol) em dimetilamina aquosa (25 ml, 7,9 M) foi aquecida até 160°C por 12 horas e 16 horas à temperatura ambiente em um reator de pressão. Depois de evaporação dos voláteis, 4,4'-bis-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol foi obtido como um sólido bege.

$C_{15}H_{20}N_4O$, F_w 272,35.

1H RMN (360 MHz, CD_3OD): δ = 8,02 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 7,36 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 7,19 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 6,71 (d, $J=1,4$ Hz, 1H); 6,66 (dd, $J=6,8, 2,7$ Hz, 1H); 4,57 (s, 2H); 3,07 (s, 6H); 3,03 (s, 6H).

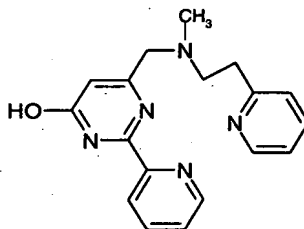
Exemplo 20f: 6-clorometil-*N,N,N',N'*-tetrametil-[2,2']bipiridinil-4,4'-diamina

(4,4'-bis-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-6-il)-metanol (250 mg, 0,918 mmol) foi suspenso em diclorometano seco em uma atmosfera inerte a 0°C. Cloreto de tionila (0,152 ml, 2,1 mmols, 2,28 equivalente) foi adicionado gota a gota com agitação. Depois de 15 minutos, o banho de resfriamento foi removido, e a mistura foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. Depois de resfriamento para 0°C, água (10 ml) foi adicionada, e o valor do pH da mistura foi ajustado em 8 com solução de carbonato de sódio. A camada orgânica foi separada, e a camada aquosa foi extraída com diclorometano (3x50 ml). Os extratos orgânicos combinados foram secos em sulfato de sódio, filtrados e evaporados para dar 6-clorometil-*N,N,N',N'*-tetrametil-[2,2']bipiridinil-4,4'-diamina como um óleo marrom. Este composto foi usado na etapa seguinte sem purificação.

$C_{15}H_{19}ClN_4$, F_w 290,80.

SÍNTESE DE LIGANDOS E COMPLEXOS

Exemplo 21: 6-[[metila-(2-piridin-2-il-etila)-amino]-metila]-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol

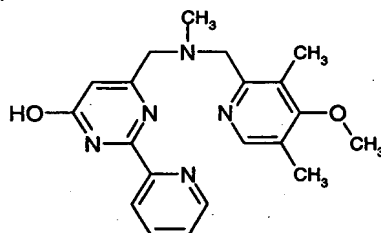


Uma mistura contendo 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol (222 mg, 1 mmol), metila-(2-piridin-2-il-etila)-amina (136 mg, 1 mmol), e trietilamina (202 mg, 2 mmols) em tetraidrofurano (35 ml) foi refluxada por três dias. Depois de filtração a partir de um precipitado branco, o licor-mãe foi concentrado a vácuo. O produto puro foi isolado como um óleo amarronzado por cromatografia em coluna (RP 18, acetonitrila/água 4:1).

10 $C_{18}H_{19}N_5O$, F_w 321,39.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 10,94 (br s, 1H); 8,64 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 8,53 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 8,43 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,88 (dd, $J=7,7,1,4$ Hz, 2H); 7,60 (dd, $J=7,7, 1,4$ Hz, 1H); 7,47 (dd, $J=6,8,5,0$ Hz, 1H); 7,20 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,12 (dd, $J=6,8,5,0$ Hz, 1H). 3,58 (s, 2H); 3,1-2,9 (m, 4H); 2,42 (s, 3H).

15 Exemplo 22: 6-[[[(4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol

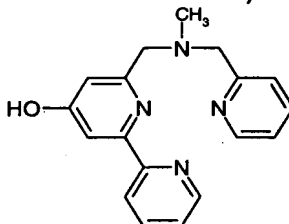


Uma mistura contendo 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol (280 mg, 1,3 mmol), (4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amina (234 mg, 1,3 mmol), e trietilamina (360 μ l, 4 mmols) em tetraidrofurano (10 ml) foi refluxada por três dias. Depois de evaporação dos voláteis, o produto puro foi isolado como um sólido branco por cromatografia em coluna (RP 18, metanol/água 7:5).

20 $C_{20}H_{23}N_5O_2$, F_w 365,44.

^1H RMN (360 MHz, DMSO- d_6): δ = 8,67 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 8,29 (d, $J=7,5$ Hz, 1H); 8,16 (s, 1H); 7,95 (tm, 1H); 7,55-7,49 (m, 1H); 6,13 (s, 1H); 3,69 (s, 3H); 3,67 (s, 2H); 3,42 (s, 2H); 2,27 (s, 3H); 2,20 (s, 3H); 2,16 (s, 3H).

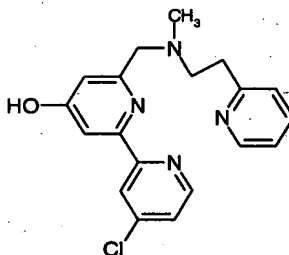
Exemplo 23: 6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol



5 Uma mistura de 6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol (100 mg, 0,45 mmol), carbonato de potássio (373 mg, 2,7 mmols), e metila-piridin-2-ilmetil-amina (67 mg, 0,54 mmol) foi refluxada por 16 horas. Depois de filtração e evaporação dos voláteis, o produto é isolado por cromatografia (sílica-gel, clorofórmio/ metanol) como um semi-sólido bege.

10 ^1H RMN (360 MHz, CDCl_3): δ = 7,89 (d, $J=8,1$ Hz, 1H); 7,80 (m, 1H); 7,63 (m, 1H); 7,45 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,38-7,32 (m, 1H); 7,17-7,12 (m, 1H); 7,07 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 6,41 (d, $J=1,3$ Hz, 1H); 3,85 (s, 2H); 3,62 (s, 2H); 2,41 (s, 3H).

Exemplo 24: 4'-cloro-6-[[metila-(2-piridin-2-il-etila)-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol



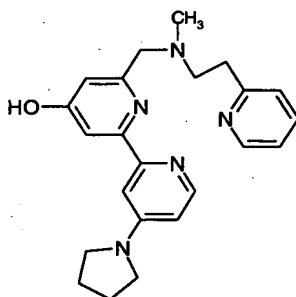
15 Uma mistura contendo 4'-cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol (252 mg, 0,99 mmol), metila-(2-piridin-2-il-etila)-amina (137 μl , 0,99 mmol), e trietilamina (550 μl , 1,99 mmol) em tetraidrofurano (25 ml) foi refluxada por três dias. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi recuperado em água e extraído com clorofórmio a um $\text{pH}=7,5$ (3x100 ml). A fase orgânica foi

20 seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi isolado como um óleo amarronzado por cromatografia em coluna (RP 18, acetona/água 7:3). $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}$, F_w 354,84.

^1H RMN (360 MHz, CDCl_3): δ = 10,48 (br s, 1H); 8,34 (d, $J=6,4$ Hz, 1H); 8,28

(d, $J=4,5$ Hz, 1H); 7,65 (s, 1H); 7,40-7,33 (tm, 1H); 7,25-7,20 (dm, 1H); 6,98 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 6,88 (dd, $J=7,2,5,0$ Hz, 1H); 6,73 (br s, 1H); 6,15 (br s, 1H); 3,41 (s, 2H); 2,91-2,72 (m, 4H); 2,21 (s, 3H).

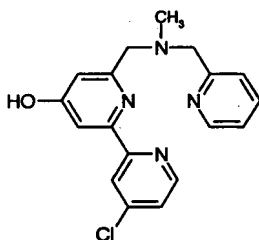
Exemplo 25: 6-[[metila-(2-piridin-2-il-etila)-amino]-metila]-4'-pirrolidin-1-il-[2,2']bipiridinil-4-ol



Uma mistura de 4'-cloro-6-[[metila-(2-piridin-2-il-etila)-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (138 mg, 0,39 mmol), pirrolidina (643 μ l, 7,8 mmol), e clorobenzeno (10 ml) foi aquecida por um dia até 90°C na presença de alguns grãos de cloreto de zinco (II). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi ajustado em 8 em água e extraído com clorofórmio (2x100 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um óleo amarelo depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio). $C_{23}H_{27}N_5O$, F_w 389,50.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 10,70 (br s, 1H); 8,46 (d, $J=4,0$ Hz, 1H); 8,19 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 7,52-7,48 (tm, 1H); 7,18 d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,20 (dd, $J=7,2, 5,4$ Hz, 1H); 6,93-6,87 (m, 2H); 6,42 (dd, $J=5,4,1,8$ Hz, 1H); 6,26 (s, 1H); 3,55 (s, 2H); 3,40-3,30 (m, 4H); 3,08-2,88 (m, 4H); 3,35 (s, 3H); 2,08 (m, 4H).

Exemplo 26: 4'-cloro-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

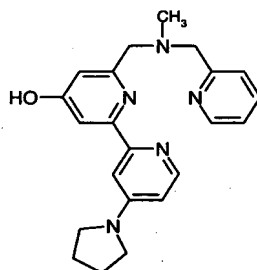


Uma mistura contendo 4'-cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol (2,26 g, 8,9 mmols), metila-piridin-2-ilmetil-amina (1,19 g, 9,75 mmols), e trietilamina (4,9 ml, 35 mmols) em tetraidrofurano (200 ml) foi refluxada por

dois dias. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi recuperado em água e extraído com diclorometano a um pH = 8 (2x250 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, e evaporada. O produto puro foi isolado como um óleo amarronzado por cromatografia em coluna (RP 18, metanol/água 4:1). $C_{18}H_{17}ClN_4O$, F_w 340,82.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,47 (br s, 1H); 8,67-8,58 (m, 2H); 7,86 (s, 1H); 7,68 (ddd, $J=7,7,7,7,1,8$ Hz, 1H); 7,49-7,36 (m, 2H); 7,25-7,16 (m, 1H); 6,95 (br s, 1H); 6,36 (br s, 1H); 3,85 (s, 2H); 3,59 (s, 2H); 2,44 (s, 3H).

Exemplo 27: 6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-4'-pirrolidin-1-il-[2,2']bipiridinil-4-ol

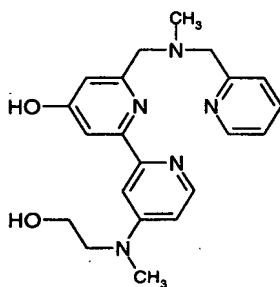


Uma mistura de 4'-cloro-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (574 mg, 1,68 mmol), pirrolidina (2,79 ml, 33,7 mmol), e clorobenzeno (45 ml) foi aquecida por dois dias ao refluxo na presença de alguns grãos de cloreto de zinco (II). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (2x100 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um óleo amarelo depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio).

$C_{22}H_{25}N_5O$, F_w 375,48.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,4 (br s, 1H); 8,61 (d, $J=4,5$ Hz, 1H); 8,29 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 7,68 (ddd, $J=7,7,7,7,1,8$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,22-7,15 (m, 1H); 6,91 (dd, $J=4,5,2,2$ Hz, 1H); 6,45 (dd, $J=5,9,2,2$ Hz, 1H); 6,29 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 3,84 (s, 2H); 3,56 (s, 2H); 3,40-3,35 (m, 4H); 2,41 (s, 3H); 2,10-2,05 (m, 4H).

Exemplo 28: 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

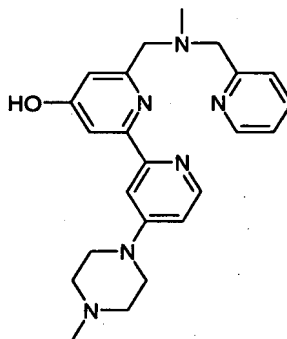


Uma mistura de 4'-cloro-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (485 mg, 1,42 mmol), N-metilamino etanol (2,13 g, 28,4 mmols), e clorobenzeno (40 ml) foi aquecida por dois dias ao refluxo na presença de alguns grãos de cloreto de zinco (II). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (3x200 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um sólido bege depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 95:5).

10 $C_{21}H_{25}N_5O_2$, F_w 379,47.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,5 (br s, 1H); 8,58-8,53 (m, 1H); 8,21 (d, $J=5,8$ Hz, 1H); 7,68 (ddd, $J=7,7,7,7,1,3$ Hz, 1H); 7,54 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,39 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 7,26 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 7,22-7,15 (m, 1H); 6,60-6,55 (ddm, 1H); 6,23 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 5,70 (br s, 1H); 3,87 (t, $J=5,9$ Hz, 2H); 3,77 (s, 15 2H); 3,65 (t, $J=5,9$ Hz, 2H); 3,55 (s, 2H); 3,09 (s, 3H); 2,36 (s, 3H).

Exemplo 29: 4'-(4-metila-piperazin-1-il)-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol



Uma mistura de 4'-cloro-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (1,31 g, 3,84 mmols), N-metila piperazina (8,54 ml, 77 20 mmols), e clorobenzeno (40 ml) foi aquecida por um dia ao refluxo na pre-

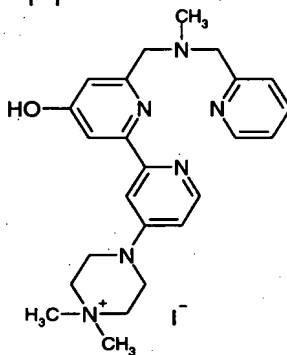
sença de cloreto de zinco (II) (25 mg). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído. O produto puro foi obtido como um óleo bege depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio).

5 $C_{23}H_{28}N_6O$, F_w 404,52.

1H RMN (360 MHz, D_2O): δ = 8,01 (d, $J=4,0$ Hz, 1H); 7,73 (d, $J=6,3$ Hz, 1H); 7,35 (ddd, $J=7,7,7,7,1,8$ Hz, 1H); 7,05 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 6,96-6,88 (m, 1H); 6,73 (dd, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,45-6,37 (m, 2H); 6,07-6,02 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 3,28 (s, 2H); 3,25 (s, 2H); 3,03 (br m, 4H); 2,21 (br m, 4H); 1,99 (s, 3H); 1,97 (s, 3H).

10

Exemplo 30: iodeto de 4-{4'-hidróxi-6'-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-il}-1,1-dimetil-piperazín-1-íon



15

Uma solução agitada de 4'-(4-metila-piperazin-1-il)-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (283 mg, 0,7 mmol) em acetonitrila (1 ml), a 0°C, foi tratada com 1 equivalente de solução de estoque de iodeto de metila em acetonitrila. A suspensão resultante foi diluída com acetonitrila (1 ml), e agitada por uma noite à temperatura ambiente. O produto foi isolado como um sólido branco depois de filtração e lavagem com acetonitrila (2 ml).

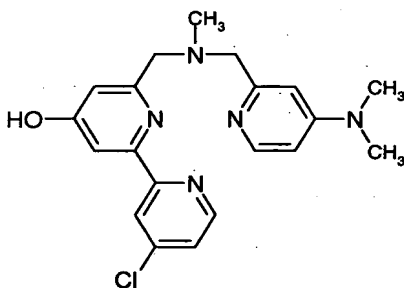
20

$C_{24}H_{31}IN_6O$, F_w 419,55.

1H RMN (360 MHz, CDCl_3): δ = 8,30-8,16 (m, 2H); 7,56 (m, 1H); 7,30 (dm, 1H); 7,20-7,10 (m, 2H); 6,85 (dm, 1H); 6,72 (m, 1H); 6,30 (dm, 1H); 3,75 (tm, 4H); 3,65-3,50 (m, 8H); 3,20 (s, 6H); 2,30 (s, 3H).

25

Exemplo 31: 4'-cloro-6-[[4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil]-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

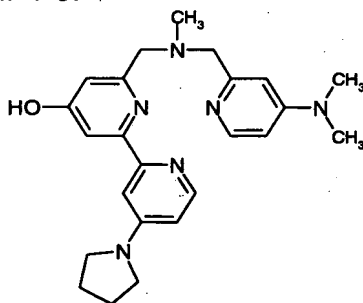


Uma mistura contendo 4'-cloro-6-clorometil-[2,2']bipiridinil-4-ol (280 mg, 1,1 mmol), dimetil-(2-metilaminometil-piridin-4-il)-amina (209 mg, 1,26 mmol), e trietilamina (610 μ l, 4,4 mmols) em tetraidrofurano (25 ml) foi refluxada por 2 dias. Depois de evaporação, o produto puro foi isolado como um sólido bege por cromatografia em coluna (RP 18, metanol/água 9:1).

$C_{20}H_{22}ClN_5O$, F_w 383,88.

1H RMN (360 MHz, D_2O): δ = 8,58 (d, $J=5,0$ Hz, 1H); 8,17 (s, 1H); 7,90 (m, 1H); 7,50 (dm, 1H); 7,03 (s, 1H); 6,70 (m, 1H); 6,55-6,40 (m, 2H); 3,58 (s, 2H); 3,40 (s, 2H); 2,95 (s, 6H); 2,29 (s, 3H).

10 Exemplo 32: 6-[[[4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-4'-pirrolidin-1-il-[2,2']bipiridinil-4-ol



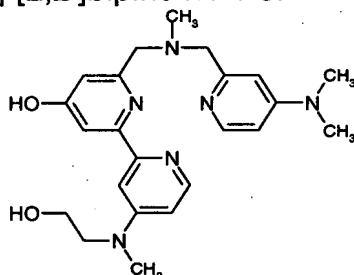
15 Uma mistura de 4'-cloro-6-[[[4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (113 mg, 294 μ mols), pirrolidina (487 μ l, 5,9 mmols), e clorobenzeno (10 ml) foi aquecida por 18 horas ao refluxo na presença de alguns grãos de cloreto de zinco (II). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído. O produto puro foi obtido depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 20:1).

$C_{24}H_{30}N_6O$, F_w 418,55.

20 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,16-8,11 (ddm, 2H); 6,86 (dm, 2H); 6,66 (d, $J=2,7$ Hz, 1H); 6,37-6,33 (dm, 2H); 6,23 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 2,22 (s, 2H); 2,24

(s, 2H); 3,32-3,27 (m, 4H); 2,93 (2s, 6H); 3,34 (s, 3H); 2,25-1,98 (m, 4H).

Exemplo 33: 6-[[[(4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-[2,2']bipiridinil-4-ol

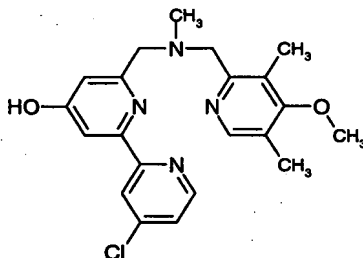


Uma mistura de 4'-cloro-6-[[[(4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (128 mg, 333 μ mol), N-metilamino etanol (533 μ l, 6,66 mmol), e clorobenzeno (10 ml) foi aquecida por 18 horas ao refluxo na presença de alguns grãos de cloreto de zinco (II). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído. O produto puro foi obtido como um óleo amarelo depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 10:1).

$C_{23}H_{30}N_6O_2$, F_w 422,53.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,07 (2d, $J=5,8$ Hz, 2H); 7,26 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 7,14 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,63 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,49 (dd, $J=5,8,2,3$ Hz, 1H); 6,35-6,28 (ddm, 1H); 6,16 (d, $J=1,8$ Hz); 3,81-3,75 (tm, 2H); 3,61 (s, 2H); 3,59-3,52 (tm, 2H); 3,43 (s, 2H); 3,00 (s, 3H); 2,89 (s, 6H); 2,99 (s, 3H).

Exemplo 34: 4'-cloro-6-[[[(4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol



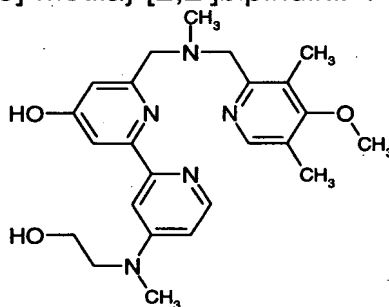
Uma mistura contendo 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol (983 mg, 3,85 mmol), cloridrato de (4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amina (764 mg, 4,24 mmol), e trietilamina (2,15 ml, 15,4 mmol) em tetrahydrofurano (100 ml) foi refluxada por dois dias. Os voláteis foram removidos a vácuo, e água (50 ml) foi adicionada. Depois de extração com diclo-

rometano (2x200 ml), as camadas orgânicas foram recolhidas, secas em sulfato de sódio, e evaporadas. O produto puro foi isolado como um sólido amarelado por cromatografia em coluna (RP 18, metanol/água 4:1).

$C_{21}H_{23}ClN_4O_2$, F_w 398,90.

- 5 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,60 (dm, 1H); 8,30 (s, 1H); 7,81 (s, 1H); 7,40 (dm, 1H); 6,87 (br s, 1H); 6,29 (br s, 1H); 3,80 (s, 2H); 3,76 (s, 3H); 3,50 (s, 2H); 2,45 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 2,25 (s, 3H).

Exemplo 35: 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[[[(4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

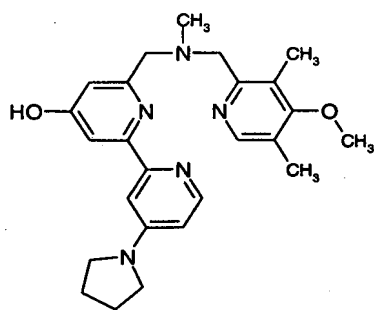


- 10 Uma mistura de 4'-cloro-6-[[[(4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (250 mg, 0,627 mmol), N-metilamino etanol (1,0 ml, 12,5 mmols), e clorobenzeno (15 ml) foi aquecida por dois dias ao refluxo na presença de cloreto de zinco (II) (4 mg). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição
- 15 de ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (2x200 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um semi-sólido amarronzado depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 9:1).

$C_{24}H_{31}N_5O_3$, F_w 437,55.

- 20 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,22 (dm, 1H); 8,06 (s, 1H); 7,40-7,21 (m, 2H); 6,60 (dm, 1H); 6,20 (s, 1H); 3,80-3,52 (m, 4H); 3,68 (2s, 5H); 3,40 (s, 2H); 3,05 (s, 3H); 2,52 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 2,08 (s, 3H).

Exemplo 36: 6-[[[(4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-4'-pirrolidin-1-il-[2,2']bipiridinil-4-ol



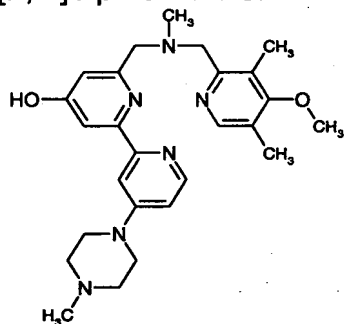
Uma mistura de 4'-cloro-6-[[[4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (250 mg, 0,627 mmol), N-metilamino etanol (1,0 ml, 12,5 mmols), e clorobenzeno (15 ml) foi aquecida por um dia ao refluxo na presença de cloreto de zinco (II) (4 mg). Depois de

5 evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (2x150 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um semi-sólido bege depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio). $C_{25}H_{31}N_5O_2$, F_w 433,56.

10 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,31 (s, 1H); 8,25 (d, $J=5,4$ Hz, 1H); 6,90 (d, $J=2,2$ Hz, 1H); 6,89 (d, $J=2,2$ Hz, 1H); 6,46-6,41 (ddm, 1H); 6,26 (d, $J=2,2$ Hz, 1H); 3,80 (s, 2H); 3,74 (s, 3H); 3,49 (s, 2H); 3,36 (tm, 4H); 2,40 (s, 3H); 2,38 (s, 3H); 3,27 (s, 3H); 2,09 (tm, 4H).

Exemplo 37: 6-[[[4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-

15 4'-(4-metila-piperazin-1-il)-[2,2']bipiridinil-4-ol



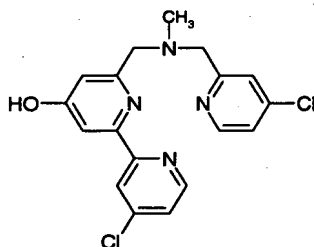
Uma mistura de 4'-cloro-6-[[[4-metóxi-3,5-dimetil-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (294 mg, 0,737 mmol), N-metila piperazina (1,64 ml, 14,7 mmols), e clorobenzeno (18 ml) foi aquecida por um dia ao refluxo na presença de cloreto de zinco (II) (5 mg). Depois de

20 evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de

ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (3x100 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, e filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um semi-sólido bege depois de cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio). $C_{26}H_{34}N_6O_2$, F_w 462,60.

- 5 1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 11,52 (br s, 1H); 8,26 (d, $J=5,8$ Hz, 1H); 8,23 (s, 1H); 7,12 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,79 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 6,65 (dd, $J=5,8,2,2$ Hz, 1H); 6,19 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 3,72 (s, 2H); 3,67 (s, 3H); 3,42 (s, 2H); 3,34 (tm, 4H); 2,49 (tm, 4H); 2,34 (s, 3H); 2,29 (2 s, 6H); 2,18 (s, 3H).

10 Exemplo 38: 4'-Cloro-6-[[[(4-cloro-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

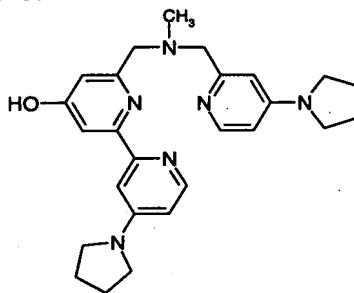


Uma mistura contendo 6-clorometil-2-piridin-2-il-pirimidin-4-ol (4,0 g, 15,7 mmols), (4-cloro-piridin-2-ilmetil)-metila-amina (2,70 g, 17,3 mmols), e trietilamina (8,73 ml, 63 mmols) em tetraidrofurano (200 ml) foi refluxada por 1,5 dia. Depois de evaporação, o produto puro foi isolado como um sólido amarronzado por cromatografia em coluna (RP 18, metanol/água 4:1).

$C_{18}H_{16}Cl_2N_4O$, F_w 375,26.

20 1H RMN (360 MHz, δ): δ = 8,52 (d, $J=5,0$ Hz, 1H); 8,32 (dm, 1H); 7,79 (s, 1H); 7,46 (dm, 1H); 7,27 (dd, $J=5,0,1,8$ Hz, 1H); 7,07 (qm, 1H); 6,87 (s, 1H); 6,26 (s, 1H); 3,67 (s, 2H); 3,51 (s, 2H); 2,27 (s, 3H).

Exemplo 39: 6-[[[metila-(4-pirrolidin-1-il-piridin-2-ilmetil)-amino]-metila]-4'-pirrolidin-1-il-[2,2']bipiridinil-4-ol



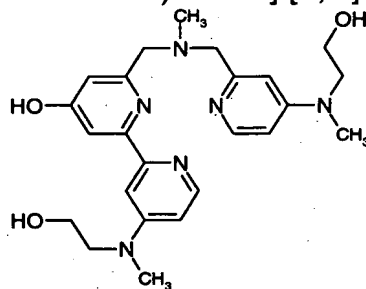
Uma mistura de 4'-cloro-6-[[4-cloro-piridin-2-ilmetil]-metilamino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (750 mg, 2 mmols), pirrolidina (5,0 ml, 60 mmols), e clorobenzeno (50 ml) foi aquecida por um dia ao refluxo na presença de cloreto de zinco (II) (14 mg). Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi neutralizado em água pela adição de ácido clorídrico diluído, e extraído com clorofórmio (3x100 ml). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio, filtrada, e evaporada. O produto puro foi obtido como um semi-sólido bege depois de cromatografia em óxido de alumínio (diclorometano/metanol 15:1).

10 $C_{26}H_{32}N_6O$, F_w 444,58.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,10 (2m, 2H); 8,83 (2s, 2H); 6,55 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 8,37 (dd, $J=5,9,2,3$ Hz, 1H); 6,22 (2m, 2H); 3,67 (s, 2H); 3,46 (s, 2H); 3,35-3,32 (2tm, 8H); 2,35 (s, 3H), 2,05-1,95 (2 tm, 8H).

Exemplo 40: 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[[4-[(2-hidróxi-etila)-metilamino]-piridin-2-ilmetil]-metila-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

15



Uma mistura de 4'-cloro-6-[[4-cloro-piridin-2-ilmetil]-metilamino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (1,12 g, 3 mmols), N-metilamino etanol (0,96 ml, 12 mmols), e água (5 ml) foi aquecida por um dia ao refluxo em um reator de pressão. Depois de evaporação dos voláteis, o resíduo foi obtido como um semi-sólido cinza por cromatografia em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 4:1).

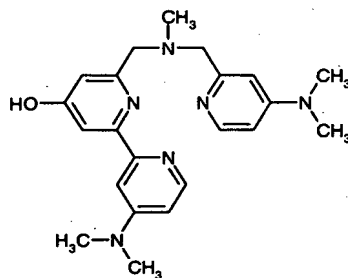
20

$C_{24}H_{32}N_6O_3$, F_w 452,56.

1H RMN (360 MHz, D_2O): δ = 8,08 (d, $J=7,2$ Hz, 1H); 7,70 (d, $J=7,7$ Hz, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,04 (m, 1H); 6,93 (m, 1H); 6,73 (m, 1H); 6,66 (m, 1H); 6,62 (dm, 1H); 3,90-3,44 (m, 12H); 3,19 (s, 3H); 2,98 (s, 3H); 2,52 (s, 3H).

25

Exemplo 40a: 4'-dimetilamino-6-[[4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil]-metilamino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

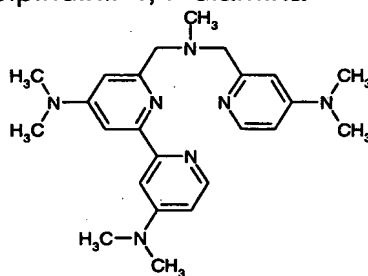


Uma mistura contendo 6-clorometil-4'-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-4-ol (1,06 g, 4,01 mmols) e dimetil-(2-metilaminometil-piridin-4-il)-amina (0,80 g, 4,82 mmols), e trietilamina (3,35 ml, 24,1 mmols) em tetraidrofurano (110 ml) foi refluxada por 2 dias. Depois de filtração, o filtrado foi evaporado, e o produto puro foi isolado como um pó amarelado depois de cromatografia em coluna em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 9:1).

$C_{22}H_{28}N_6O$, F_w 392,51.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,15 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 8,11 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 6,96 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,82 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,64 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,46 (dd, $J=5,9, 2,3$ Hz, 1H); 6,34 (dd, $J=6,3, 2,7$ Hz, 1H); 6,21 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 3,68 (s, 2H); 3,50 (s, 2H); 2,99 (s, 6H); 2,93 (s, 6H); 2,34 (s, 3H).

Exemplo 40b: 6-[[4-dimetilamino-piridin-2-ilmetil)-metila-amino]-metila]-*N,N,N',N'*-tetrametil-[2,2']bipiridinil-4,4'-diamina



Uma mistura contendo 6-clorometil-*N,N,N',N'*-tetrametil-[2,2']bipiridinil-4,4'-diamina (170 mg, 0,585 mmol) e dimetil-(2-metilaminometil-piridin-4-il)-amina (116 mg, 0,702 mmol), e trietilamina (0,49 ml, 3,51 mmols) em tetraidrofurano (15 ml) foi refluxada por 20 horas. Depois de evaporação, o produto puro foi isolado como um óleo amarronzado depois de cromatografia em coluna em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 9:1).

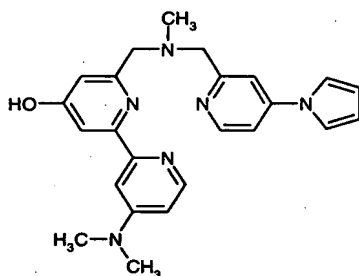
$C_{24}H_{33}N_7$, F_w 419,58.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,18 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 8,06 (d, $J=6,3$ Hz, 1H); 7,62 (d, $J=2,7$ Hz, 1H); 7,46 (d, $J=2,7$ Hz, 1H); 6,77 (d, $J=2,3$ Hz, 1H);

6,71 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,40 (dd, $J=5,9, 2,7$ Hz, 1H); 6,29 (dd, $J=5,9, 2,3$ Hz, 1H); 3,71 (s, 2H); 3,67 (s, 2H); 3,01 (s, 6H); 2,99 (s, 6H); 2,89 (s, 6H); 2,35 (s, 3H).

Exemplo 40c: 4'-dimetilamino-6-[[metila-(4-pirrol-1-il-piridin-2-ilmetil)-amino]-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

5



Uma mistura contendo 6-clorometil-4'-dimetilamino-[2,2']bipiridinil-4-ol (117 mg, 0,446 mmol) e metila-(4-pirrol-1-il-piridin-2-ilmetil)-amina (83 mg, 0,446 mmol), e trietilamina (0,37 ml, 2,68 mmol) em tetraidrofurano (14 ml) foi refluxada por 2,5 dias. Depois de filtração, o filtrado foi evaporado, e o produto puro foi isolado como um pó amarronzado depois de cromatografia em coluna em óxido de alumínio (clorofórmio/metanol 9:1).

10

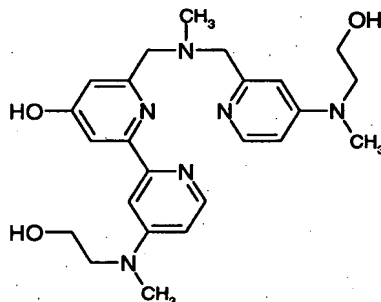
$C_{24}H_{26}N_6O$, F_w 414,51.

1H RMN (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 8,43 (d, $J=5,5$ Hz, 1H); 8,10 (d, $J=5,9$ Hz, 1H); 7,54 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 7,14-7,16 (m, 2H); 7,09 (dd, $J=5,4, 2,3$ Hz, 1H); 6,93 (d, $J=2,3$ Hz, 1H); 6,82 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 6,45 (dd, $J=6,3, 2,7$ Hz, 1H); 6,26-6,27 (m, 2H); 6,21 (d, $J=1,8$ Hz, 1H); 3,74 (s, 2H); 3,53 (s, 2H); 2,98 (s, 6H); 2,34 (s, 3H).

15

Exemplo 41: complexo de manganês com 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[[4-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-piridin-2-ilmetil]-metila-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol

20



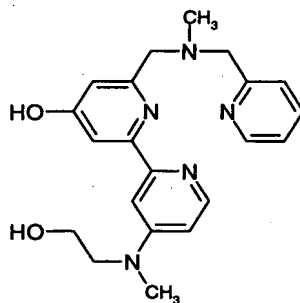
Uma solução de 4'-[(2-Hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[[4-[(2-

hidróxi-etila)-metila-amino]-piridin-2-ilmetil}-metila-amino)-metila]-

[2,2']bipiridinil-4-ol (36 mg, 0,079 mmol) e tetrahidrato de cloreto de manganês (II) (15 mg, 1 equivalente) é liofilizada para dar o complexo $C_{24}H_{32}Cl_2MnN_6O_3$ (F_w 578,41) como uma espuma amarela.

- 5 IR (cm^{-1}): 3351 (br, s); 2957 (s); 1638 (s); 1609 (s); 1582 (s); 1553 (s); 1516 (m); 1012 (s).

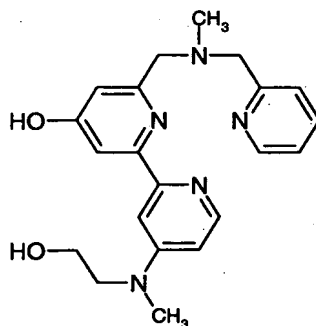
Exemplo 42: complexo de manganês com 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol com



- 10 Uma solução de 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol (43 mg, 0,112 mmol) e tetrahidrato de cloreto de manganês (II) (22 mg, 1 equivalente) é liofilizada para dar o complexo $C_{21}H_{25}Cl_2MnN_5O_2$ (F_w 509,34) como uma espuma amarela.

- 15 IR (cm^{-1}): 3352 (br, s); 2926 (w); 1607 (s); 1581 (s); 1537 (w); 1438 (m); 1011 (s).

Exemplo 43: complexo de ferro com 4'-[(2-hidróxi-etila)-metila-amino]-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol com



- 20 Uma solução aquosa 1,6 mM de 4'-[(2-Hidróxi-etila)-metila-

amino]-6-[(metila-piridin-2-ilmetil-amino)-metila]-[2,2']bipiridinil-4-ol e cloreto de ferro (II) (1 equivalente) foi preparada misturando-se os componentes em um balão de Erlenmeyer, e subseqüentemente diluída para uma concentração final de 50 μM .

- 5 UV-vis (extinção): 218 nm (min., 0,880); 247 nm (max., 1,566) ; 334 (ressalto, 0,350); 413 nm (ressalto, 0,124).

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Exemplo de Aplicação 1: (Alvejamento de mancha em lavagem de roupa à temperatura ambiente)

- 10 1 g de uma mancha circular (BC01 chá, CFT; WFK10. O suco de cenoura, WFK; CS20/2 tomate, CFT; BC04 curry, CFT) foi adicionado em um balão com 3 ml de licor de lavagem. O licor continha um agente de lavagem tradicional (IEC 60456*) em uma concentração de 7,5 g/l. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 10 mmol/l. A concentração de catalisador (1:1 complexo in situ do ligando com tetrahidrato de cloreto de manganês (II) ou cloreto de ferro (ii) em solução metanólica) foi de 25 $\mu\text{mol/l}$. O balão foi agitado com um agitador por 50 minutos à temperatura ambiente. Depois do tratamento o tecido foi cuidadosamente enxaguado e passado a ferro. Os valores de brilho Y de acordo com o procedimento-padrão CIE de tecidos de teste manchados foram medidos com um instrumento Gretag SPM 20 100 antes e depois do tratamento, respectivamente. O efeito de alvejamento é dado como $\Delta\Delta Y$, isto é, a diferença entre o brilho dos tecidos lavados na presença e na ausência de um catalisador, respectivamente.

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$ (chá)	$\Delta\Delta Y$ (suco de cenoura)	$\Delta\Delta Y$ (tomate)	$\Delta\Delta Y$ (curry)
Ligando 23-Mn	2,9	1,3	0,6	7,4
Ligando 27-Mn	5,3	1,3	4,7	8,2
Ligando 28-Mn	6,0	2,0	5,0	8,5
Ligando 28-Fe	4,7	3,8	5,1	5,3
Ligando 29-Mn	6,4	3,1	4,4	8,3
Ligando 30-Mn	7,0	3,6	7,4	7,1
Ligando 32-Mn	6,4	3,1	5,6	8,5

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$ (chá)	$\Delta\Delta Y$ (suco de cenoura)	$\Delta\Delta Y$ (tomate)	$\Delta\Delta Y$ (curry)
Ligando 33-Mn	5,5	3,9	6,0	9,1
Ligando 36-Mn	4,0	3,3	4,9	6,3
Ligando 39-Mn	5,1	4,2	8,8	7,9
Ligando 40-Mn	5,8	2,7	5,5	10,3
Ligando 40a-Mn	7,0	5,0	5,0	3,0
Ligando 40b-Mn	1,7	2,7	2,3	3,7
Ligando 40c-Mn	3,9	2,5	1,3	4,9

Pode-se observar na tabela acima, a presença de complexos da presente invenção melhora consideravelmente o desempenho de alveijamento do peróxido de hidrogênio ($\Delta\Delta Y = 0$) em várias manchas clareáveis.

Exemplo de Aplicação 2: (Clareamento de mancha em lavagem de roupa a 40°C)

7,5 g de tecido de algodão branco e 2,5 g de tecido de algodão manchado de chá foram tratados em 80 ml de licor de lavagem. O licor continha um detergente tradicional (IEC 60456 A*) em uma concentração de 7,5 g/l. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 10 mmol/l. A concentração de catalisador (1:1 complexo in situ do ligando com tetrahidrato de cloreto de manganês (II) em solução metanólica) foi de 20 $\mu\text{mol/l}$. O processo de lavagem foi realizado em um béquer de aço em um aparelho LINITEST por 30 minutos a 40°C. Para avaliar resultados de alveijamento, o aumento no brilho $\Delta\Delta Y$ das manchas em relação a experimentos de referência sem a adição de catalisador (brilho de acordo com o CIE) foi determinado por espectrofotometria.

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$
Ligando 23 / Mn	2,1
Ligando 27 / Mn	2,7
Ligando 28 / Mn	1,5
Ligando 29 / Fe	5,0
Ligando 32 / Mn	4,5
Ligando 33 / Mn	3,9

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$
Ligando 30 / Mn	4,5
Ligando 36 / Mn	1,6
Ligando 39 / Mn	4,0
Ligando 40 / Mn	4,9
Ligando 40a / Mn	3,0
Ligando 40b / Mn	1,0
Ligando 40c / Mn	2,2

Um aumento significativo no brilho em comparação com o processo de lavagem livre de catalisador ($\Delta\Delta Y = 0$) é observado como indicado na tabela acima.

Exemplo de Aplicação 3: (Clareamento de mancha em lavagem de roupa com ácido peracético como oxidante)

- 5 1 g de uma mancha circular (BC01 chá, CFT; WFK10. O suco de cenoura, WFK; CS20/2 tomate, CFT; BC04 curry, CFT) foi adicionado em um balão com 3 ml de licor de lavagem. O licor continha um agente de lavagem tradicional (IEC 60456*) em uma concentração de 7,5 g/l. A concentração de ácido peracético foi de 3 mmol/l. A concentração de catalisador (1:1
- 10 complexo in situ do ligando com tetrahidrato de cloreto de manganês (II) ou cloreto de ferro (II) em solução metanólica) foi de 10 $\mu\text{mol/l}$. O balão foi agitado com um agitador por 50 minutos à temperatura ambiente. Depois do tratamento o tecido foi cuidadosamente enxaguado e passado a ferro. Os
- 15 valores de brilho Y de acordo com o procedimento-padrão CIE de tecidos de teste manchados foram medidos com um instrumento Gretag SPM 100 antes e depois do tratamento, respectivamente. O efeito de alveamento é dado como $\Delta\Delta Y$, isto é, a diferença entre o brilho dos tecidos lavados na presença vs. a ausência de um catalisador, respectivamente.

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$ (chá)	$\Delta\Delta Y$ (suco de cenoura)	$\Delta\Delta Y$ (tomate)	$\Delta\Delta Y$ (curry)
Ligando 32-Mn	5,6	2,5	1,2	5,3
Ligando 33-Mn	6,1	3,4	1,5	5,7
Ligando 40a-Mn	7,0	1,6	3,5	6,4

A tabela acima mostra que a presença de complexos da presente invenção melhora consideravelmente o desempenho de alvejamento do ácido peracético em diferentes manchas clareáveis.

5 Também é possível usar uma combinação de TEAD com H_2O_2 no lugar de ácido peracético para obter bons resultados.

Exemplo de Aplicação 4: (Clareamento de mancha em lavagem de roupa com oxigênio do ar como oxidante)

1 g de uma mancha circular (WFK 10SG molho de tomate-carne, WFK) foi adicionado a um balão contendo 3 ml de tampão carbonato 10 mM pH 10. O tampão continha 0,6% de um alquilbenzenossulfonato linear. A
 10 concentração de catalisador (1:1 complexo in situ do ligando com tetrahidrato de cloreto de manganês (II) em solução metanólica) foi de 10 e 20 $\mu\text{mol/l}$, respectivamente. O balão foi agitado com um agitador por 30 minutos à temperatura ambiente. Depois do tratamento o tecido foi enxaguado e passado
 15 a ferro. Os valores de brilho Y de acordo com o procedimento-padrão CIE de tecidos de teste manchados foram medidos com um instrumento Gretag SPM 100 antes e depois do tratamento (0 h). A mancha foi então guardada no escuro por 24 horas e o valor de brilho foi medido mais uma vez. O efeito de alvejamento é dado como $\Delta\Delta Y$, isto é, a diferença em brilho dos tecidos
 20 tratados na presença vs. a ausência de catalisador, respectivamente.

Complexo com ligando do exemplo	$\Delta\Delta Y$ (10 μM , 0 h)	$\Delta\Delta Y$ (10 μM , 24 h)	$\Delta\Delta Y$ (20 μM , 0 h)	$\Delta\Delta Y$ (20 μM , 24 h)
Ligando 28-Mn	1,1	8,8	1,2	18,5

Pode-se ver que um complexo da presente invenção é capaz de alvejar de forma eficaz manchas em tecidos mesmo na ausência de peróxido adicionado.

Exemplo de Aplicação 5: (Lavagem de louça)

25 Xícaras manchadas de chá foram preparadas de acordo com o método IKW (IKW-Arbeitskreis Maschinenspülmittel, "Methoden zur Bestimmung der Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln (Parte A e B)", SÖFW, 11+14, 1998). Xícaras manchadas de chá foram enchidas com uma solução de tampão carbonato (pH 9,6) contendo peróxido de hidrogênio

44 mM e catalisador 20 μ M (1:1 complexo in situ do ligando com tetrahidrato de cloreto de manganês (II) em solução metanólica). Depois de 15 minutos a solução foi removida, e as xícaras foram enxaguadas com água. A remoção do depósito de chá foi avaliada visualmente em uma escala de 0 (isto é, depósito muito forte, inalterado) a 10 (isto é, sem depósito). Uma avaliação de 4,5 foi observada nas experiências de referência sem catalisador.

Complexo com o ligando do exemplo	Avaliação
Ligando 23-Mn	6,0
Ligando 27-Mn	6,7
Ligando 28-Mn	6,6
Ligando 29-Mn	6,1
Ligando 32-Mn	6,0
Ligando 33-Mn	7,1
Ligando 30-Mn	7,8
Ligando 36-Mn	6,9
Ligando 39-Mn	6,3
Ligando 40-Mn	6,1
Ligando 40a-Mn	5,9
Ligando 40b-Mn	5,8
Ligando 40c-Mn	6,8

A tabela mostra que as avaliações das experiências com catalisadores da presente invenção são significativamente melhores que o valor de referência.

10 Exemplo de Aplicação 6: (Deslignificação da polpa)

5 g (peso seco) de celulose de madeira mole com um índice Koppa de 30 foram colocados em um saco plástico junto com 71 ml de tampão carbonato, pH 10 (0,4% de carbonato ácido de sódio e 0,5% de carbonato de sódio) e 13,3 ml de solução de peróxido de hidrogênio a 30%. Uma solução de catalisador (do ligando 28-Mn) foi preparada in situ dissolvendo-se quantidades equimolares do ligando e tetrahidrato de cloreto de manganês (II) em metanol. 52,8 ppm do catalisador foram adicionados à polpa. A

polpa assim obtida foi completamente amassada e em seguida mantida a 40°C em um banho de água sob controle termostática por 90 minutos. Filtração foi então efetuada e a polpa foi lavada três vezes com água quente (60°C). O índice capa da polpa depois do tratamento foi determinado de acordo com TAPPI T236 om-99 como sendo $\kappa = 20,6$. O índice capa da polpa em uma experiência de controle sem catalisador foi $\kappa = 23,9$. O uso do catalisador da presente invenção resulta portanto em deslignificação significativa da polpa em relação a uma experiência de controle sem catalisador.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso, como catalisador para reações de oxidação, de pelo menos um complexo metálico de fórmula (1)



5 onde

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

X é um radical de coordenação ou de ligação por ponte,

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

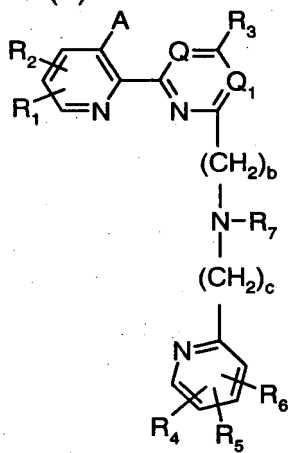
10 p é um número inteiro tendo um valor de 0 a 32,

z é a carga do complexo metálico,

Y é um contraíon,

q = z/(carga de Y), e

L é um ligando de fórmula (2)



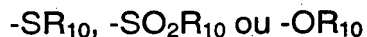
(2),

15 onde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ são cada um independentemente do outro hidrogênio; alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde

R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

20



onde

R₁₀ é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-

C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

-NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;

-N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂]₂;

5 -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -N[(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃]₂;

-N(R₁₀)-N-R₁₁R₁₂ ou -N(R₁₀)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃,

onde

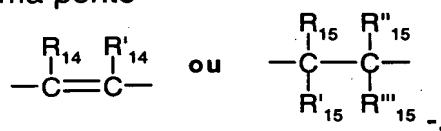
R₁₀ é como definido acima e

10 R₁₁, R₁₂ e R₁₃ são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída, ou

R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter outros heteroátomos,

15 Q é N ou CR₈, onde R₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇ ou

R₈ forma junto com A uma ponte



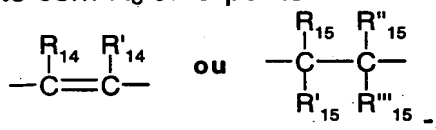
onde

R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são H, C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-alcóxi,

20 Q₁ é N ou CR'₈, onde R'₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇,

A tem um dos significados definidos para R₁ - R₇, ou

A forma junto com R₈ uma ponte

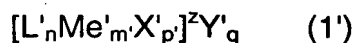


onde

R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ têm os mesmos significados definidos acima

25 b e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser usado pelo menos um complexo metálico de fórmula (1'),



onde

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

X' é CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻, onde R₁₆ é

5 hidrogênio, C₁-C₄alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

m' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2, de preferência 1,

p' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4, especialmente 2,

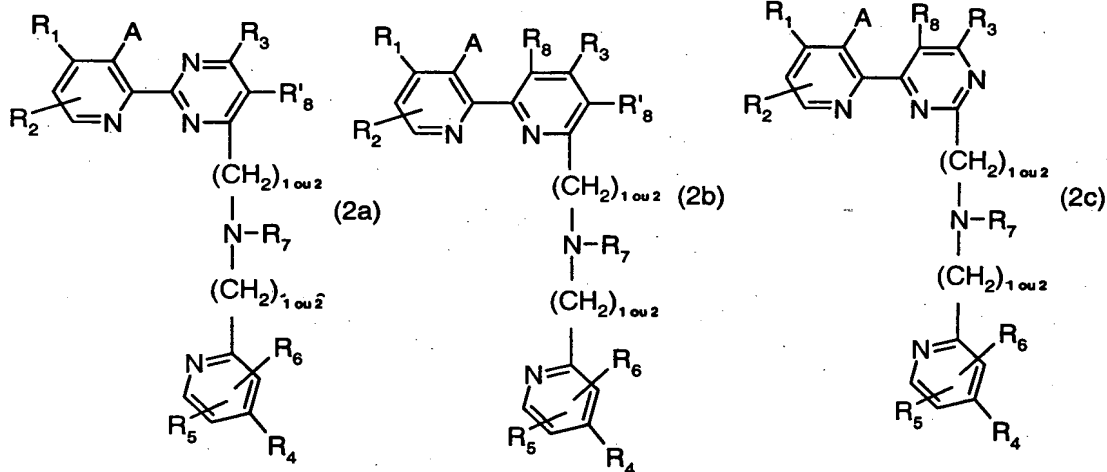
z' é um número inteiro tendo um valor de 8- a 8+, de preferência de 4- a 4+,

10 de preferência de 0 a 4+, especialmente de preferência o número 0,

Y' é R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; citrato, oxalato ou tartarato, onde R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila, ou sulfofenila,

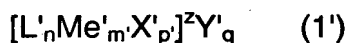
q' é um número inteiro de 0 to 8, de preferência de 0 a 4, mais preferivel-
15 mente o número 0,

L' é um ligando de fórmula (2a), (2b) ou (2c)



onde todos os substituintes têm os mesmos significados definidos na reivindicação 1.

3. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato
20 de ser usado pelo menos um complexo metálico de fórmula (1'),



onde

Me' é manganês ou ferro,

X' é CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻, onde R₁₆ é hidrogênio, C₁-C₄alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

m' é um número inteiro tendo um valor de 1,

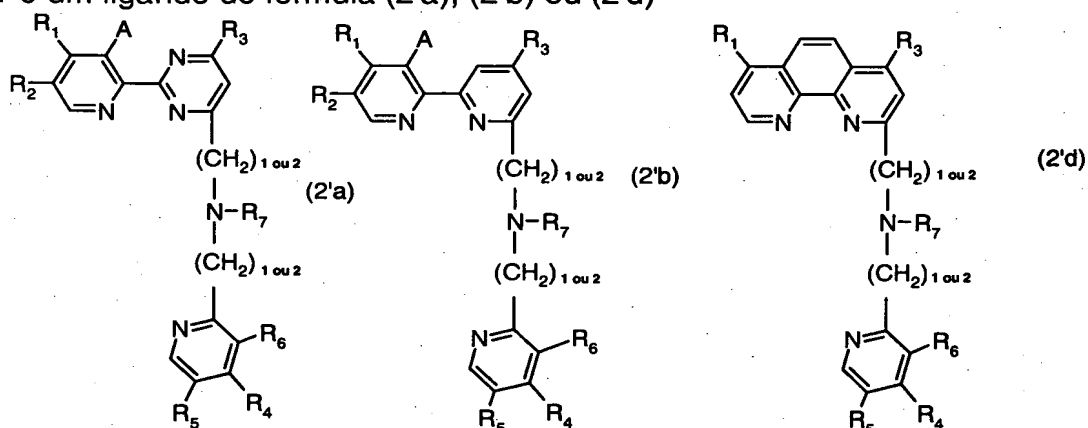
5 p' é um número inteiro tendo um valor de 2,

z' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4+, de preferência o número 0,

Y' é R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻, I⁻, citrato, oxalato ou tartarato, onde R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila, ou sulfofenila,

10 q' é um número inteiro de 0 a 4, de preferência o número 0,

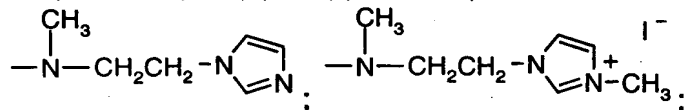
L' é um ligando de fórmula (2'a), (2'b) ou (2'd)



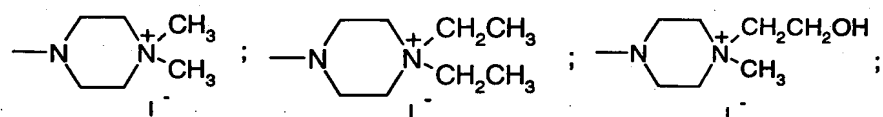
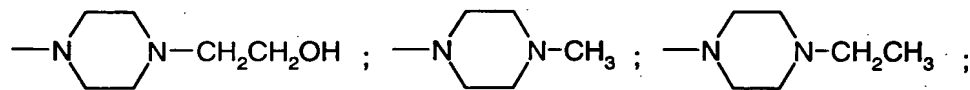
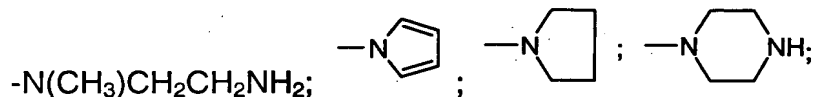
onde

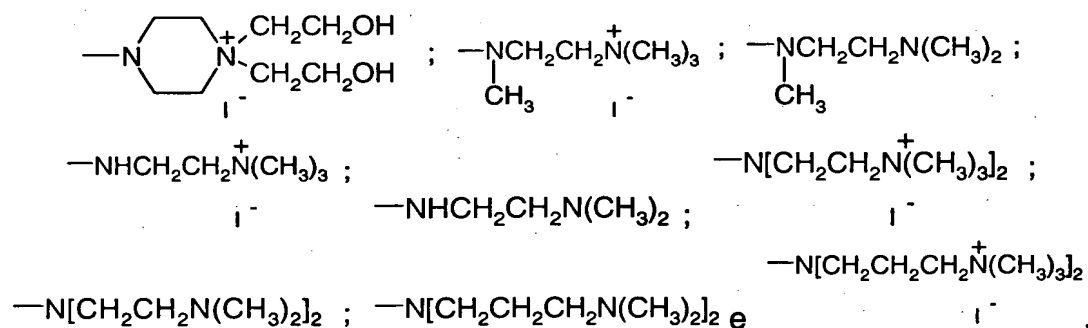
R₁ e R₄, são independentemente um do outro H; -CH₃; -Cl; -OH; -OCH₃;

-NH₂; -N(CH₃)₂; -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃);



-N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH); -N(CH₃)CH₂CH₂OH;

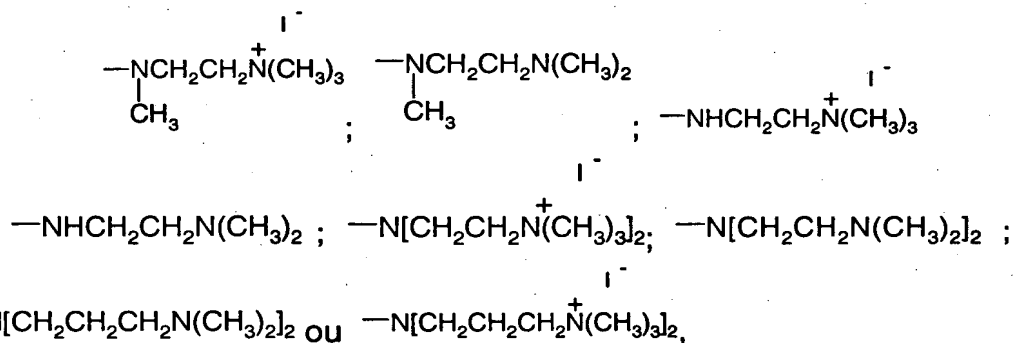




A e R₂, são independentemente um do outro H ou -CH₃,

R₃ é -OH; -OCH₃; -NH₂; -N(CH₃)₂; -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃);

-N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH); -N(CH₃)CH₂CH₂OH;



5 R₅ e R₆ são independentemente um do outro hidrogênio; -CH₃; -Cl; -NH₂;

-N(CH₃)₂; -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃); -N(CH₂CH₂OH)₂;

-N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH) ou -N(CH₃)CH₂CH₂OH, e

R₇ é H; -CH₃; -CH₂COOH; -CH₂CH₂COOH; -CH₂CN ou -CH₂CH₂CN.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde os compostos de complexo metálico de fórmula (1) são usados como catalisadores junto com peróxido ou com uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar para clarear manchas ou sujeira em material têxtil no contexto de um processo de lavagem ou pela aplicação direta de um removedor de manchas; para a limpeza de superfícies duras, especialmente superfícies de cozinha, azulejos de parede ou azulejos de piso; para uso em composições para lavadoras de louça automáticas; para o alvejamento de manchas ou sujeira em material têxtil por oxigênio atmosférico, por meio do que o alvejamento é catalisado durante e/ou depois do tratamento do têxtil no licor de lavagem; para a prevenção de redeposição de corantes migratórios durante a lavagem do material têxtil; para uso em soluções de lavagem

e de limpeza com ação antibacteriana; como agentes de pré-tratamento para clarear têxteis; como catalisadores em reações de oxidação seletiva no contexto de síntese orgânica; para tratamento de águas servidas; para alvejamento no contexto de fabricação de papel; para esterilização; e para desinfecção de lentes de contato.

5

5. Composição detergente, limpante, desinfectante ou alvejante compreendendo

- 10 I) de 0 a 50 % em peso, com base no peso total da composição, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-niônico,
- II) de 0 a 70 % em peso, com base no peso total da composição, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- 15 III) 1 - 99 % em peso, com base no peso total da composição, D) de pelo menos um peróxido e/ou uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,
- IV) E) pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') de acordo com as reivindicações 1 - 3 em uma quantidade que, no licor, dá uma concentração de 0,5 a 100 mg/litro de licor, quando de 0,5 a 50 g/litro do agente detergente, limpante, desinfectante ou alvejante são adicionados ao licor,
- 20 V) 0 - 20 % em peso, com base no peso total da composição, de pelo menos um outro aditivo, e
- VI) água ad 100 % em peso, com base no peso total da composição.

20

25

6. Composição como definida na reivindicação 5 compreendendo

do

- I) de 0 a 30 % em peso, com base no peso total da composição, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de um tensoativo não-niônico,
- 30 II) de 0 a 50 % em peso, com base no peso total da composição, C) de pelo menos uma substância de reforço,
- III) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total da composição, D) de pelo menos um peróxido e/ou uma substância formadora de peróxido,

30

O₂ e/ou ar,

IV) E) pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') de acordo com as reivindicações 1 - 3 em uma quantidade que, no licor, dá uma concentração de 1 a 50 mg/litro de licor, quando de 0,5 a 50 g/litro do agente detergente, limpante, desinfetante ou alvejante são adicionados ao licor,

V) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total da composição, de pelo menos um outro aditivo, e

VI) água de 100 % em peso, com base no peso total da composição.

10 7. Composição de acordo com a reivindicação 6 compreendendo

I) de 1 - 50 % em peso, com base no peso total da composição, A) de pelo menos um tensoativo aniônico e/ou B) de pelo menos um tensoativo não-iônico,

15 II) de 1 - 70 % em peso, com base no peso total da composição, C) de pelo menos uma substância de reforço,

III) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total da composição, de pelo menos um peróxido ou de pelo menos uma substância formadora de peróxido, O₂ e/ou ar,

20 IV) from 0,005 - 2 % em peso, com base no peso total da composição, E) de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) ou (1') de acordo com a reivindicação 1, 2 e 3,

V) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total da composição, de pelo menos um outro aditivo, e

VI) água de 100 % em peso, com base no peso total da composição.

25 8. Composição de acordo com a reivindicação 5 - 7, que é usada em material têxtil ou em material de superfície dura.

9. Composição de acordo com a reivindicação 5 - 7, que é uma formulação detergente para lavar louça.

30 10. Composição de acordo com a reivindicação 9, que é uma formulação detergente para lavadora de louça automática.

11. Grânulo compreendendo

a) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo me-

nos um composto de complexo metálico de fórmula (1) como definido na reivindicação 1, 2 e 3 e de pelo menos um peróxido,

- b) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um aglutinante,
- 5 c) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um material encapsulante,
- d) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um outro aditivo e
- e) de 0 - 20 % em peso com base no peso total do grânulo, de água.

10 12. Grânulo compreendendo

- a) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um composto de complexo metálico de fórmula (1) como definido na reivindicação 1, 2 e 3 e de pelo menos uma substância formadora de peróxido,
- 15 b) de 1 - 99 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um aglutinante,
- c) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um material encapsulante,
- d) de 0 - 20 % em peso, com base no peso total do grânulo, de pelo menos um outro aditivo e
- 20 e) de 0 - 20 % em peso com base no peso total do grânulo, de água.

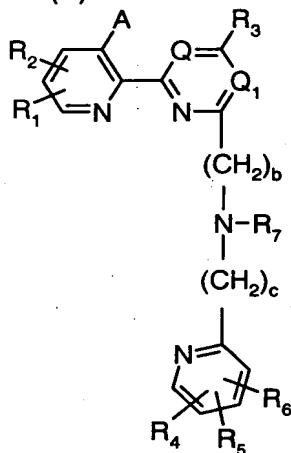
13. Complexos metálicos de fórmula (1)



onde

- 25 Me é manganês, titânio, ferro, cobalto, níquel ou cobre,
- X é um radical de coordenação ou de ligação por ponte,
- n e m são cada um independentemente do outro um número inteiro tendo um valor de 1 a 8,
- p é um número inteiro tendo um valor de 0 a 32,
- 30 z é a carga do complexo metálico,
- Y é um contraion,
- q = z/(carga de Y), e

L é um ligando de fórmula (2)



(2),

onde

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 são cada um independentemente do outro hidrogênio; alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; $-COOR_9$ ou $-SO_3R_9$

onde

R_9 é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;

$-SR_{10}$, $-SO_2R_{10}$ ou $-OR_{10}$

10 onde

R_{10} é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída;

$-NR_{11}R_{12}$; $-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;

$-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$;

15 $-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-NR_{11}R_{12}]_2$;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}]_2$;

$-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou

$-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$,

onde

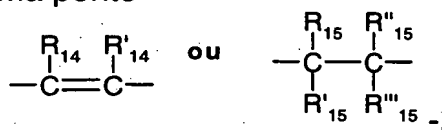
20 R_{10} é como definido acima e

R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1 - C_{18} ou arila não-substituída ou substituída, ou

R₁₁ e R₁₂, juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter outros heteroátomos,

Q é N ou CR₈, onde R₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇ ou

5 R₈ forma junto com A uma ponte



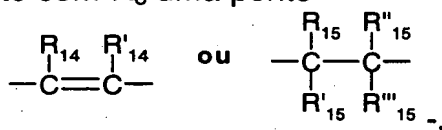
onde

R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ independentemente um do outro são H, C₁-C₄-alquila ou C₁-C₄-alcóxi,

Q₁ é N ou CR'₈, onde R'₈ tem os significados definidos para R₁ - R₇,

10 A tem um dos significados definidos para R₁ - R₇, ou

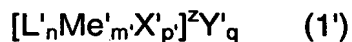
A forma junto com R₈ uma ponte



onde

R₁₄, R'₁₄, R₁₅, R'₁₅, R''₁₅ e R'''₁₅ têm os mesmos significados definidos acima b e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

15 14. Complexo metálico de fórmula (1') como definido na reivindicação 13,



onde

Me' é manganês ou ferro,

20 X' é CH₃CN; H₂O; F⁻; Cl⁻; Br⁻; HOO⁻; O₂²⁻; O²⁻; R₁₆COO⁻; ou R₁₆O⁻, onde R₁₆ é hidrogênio, C₁-C₄alquila, sulfofenila ou fenila,

n' é um número inteiro tendo um valor de 1 ou 2,

m' é um número inteiro tendo um valor de 1,

p' é um número inteiro tendo um valor de 2,

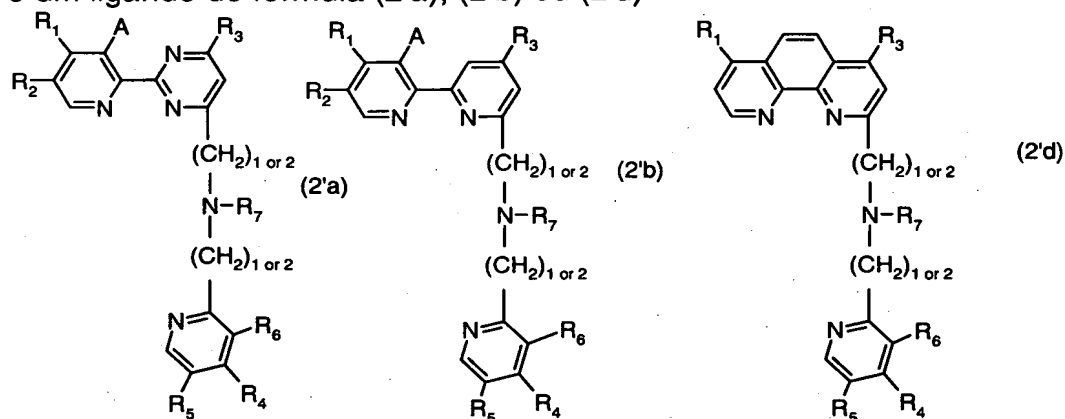
25 z' é um número inteiro tendo um valor de 0 a 4+, de preferência o número 0,

Y' é R₁₇COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₁₇SO₃⁻; R₁₇SO₄⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻, I⁻, citrato, oxalato ou tartarato, onde R₁₇ é hidrogênio; C₁-C₄alquila; fenila, ou

sulfofenila,

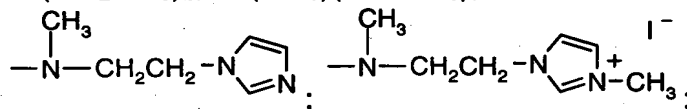
q' é um número inteiro de 0 to 4, de preferência o número 0,

L' é um ligando de fórmula (2'a), (2'b) ou (2'd)

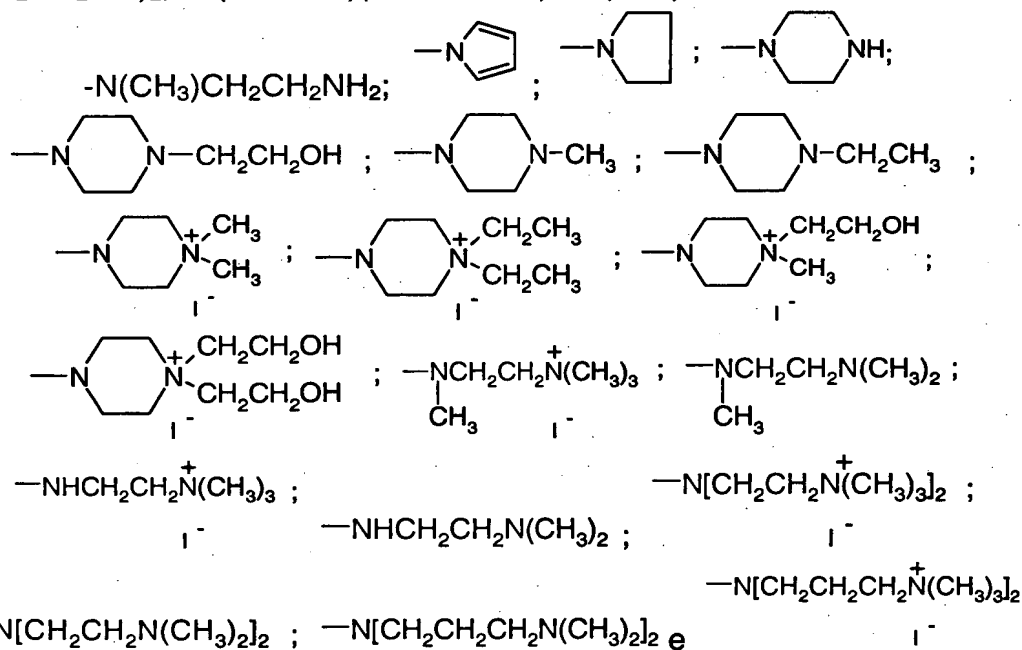


onde

- 5 R_1 e R_4 , são independentemente um do outro H; $-\text{CH}_3$; $-\text{Cl}$; $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{NH}_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$;



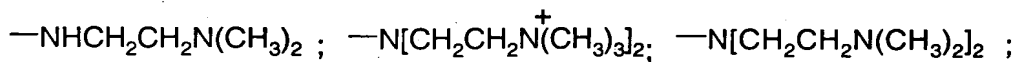
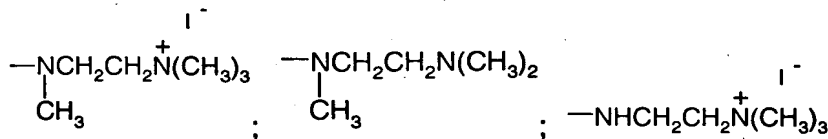
$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$; $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;



A e R_2 , são independentemente um do outro H ou $-\text{CH}_3$,

R_3 é $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{NH}_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; $-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$;

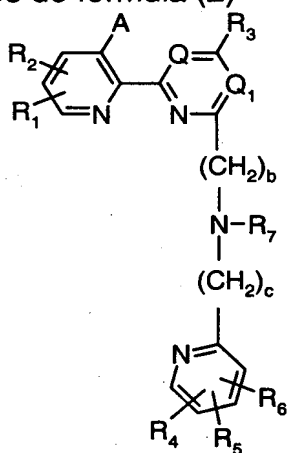
- 10 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$; $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;



R₅ e R₆ são independentemente um do outro hidrogênio; -CH₃; -Cl; -NH₂; -N(CH₃)₂;
5 -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃); -N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH)
ou -N(CH₃)CH₂CH₂OH, e

R₇ é H; -CH₃; -CH₂COOH; -CH₂CH₂COOH; -CH₂CN ou -CH₂CH₂CN.

15. Ligandos de fórmula (2)



(2),

onde

10 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ são cada um independentemente do outro hidrogênio; alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída; ciano; halogênio; nitro; -COOR₉ ou -SO₃R₉ onde

R₉ é em cada caso hidrogênio, um cátion ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

15 -SR₁₀, -SO₂R₁₀ ou -OR₁₀ onde

R₁₀ é em cada caso hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C₁-C₁₈ ou arila não-substituída ou substituída;

-NR₁₁R₁₂; -(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃; -(C₁-C₆alquileno)-N[⊕]R₁₁R₁₂R₁₃;

20 -N(R₁₀)-(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂; -N[(C₁-C₆alquileno)-NR₁₁R₁₂]₂;

$-N(R_{10})-(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$; $-N[(C_1-C_6\text{alquileno})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}]_2$; $-N(R_{10})-N-R_{11}R_{12}$ ou

$-N(R_{10})-N^{\oplus}R_{11}R_{12}R_{13}$, onde

R_{10} é como definido acima e

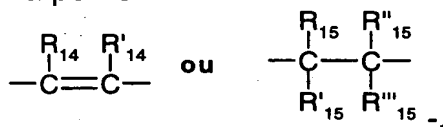
- 5 R_{11} , R_{12} e R_{13} são cada um independentemente do(s) outro(s) hidrogênio ou alquila não-substituída ou substituída C_1-C_{18} ou arila não-substituída ou substituída, ou

R_{11} e R_{12} , juntos com o átomo de nitrogênio que liga os mesmos, formam um anel de 5, 6 ou 7 membros não-substituído ou substituído que pode conter

- 10 outros heteroátomos,

Q é N ou CR_8 , onde R_8 tem os significados definidos para $R_1 - R_7$ ou

R_8 forma junto com A uma ponte



onde

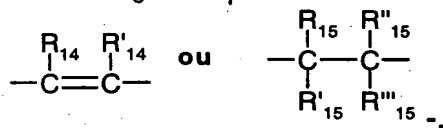
R_{14} , R'_{14} , R_{15} , R'_{15} , R''_{15} e R'''_{15} independentemente um do outro são H,

- 15 C_1-C_4 -alquila ou C_1-C_4 -alcóxi,

Q_1 é N ou CR'_8 , onde R'_8 tem os significados definidos para $R_1 - R_7$,

A tem um dos significados definidos para $R_1 - R_7$, ou

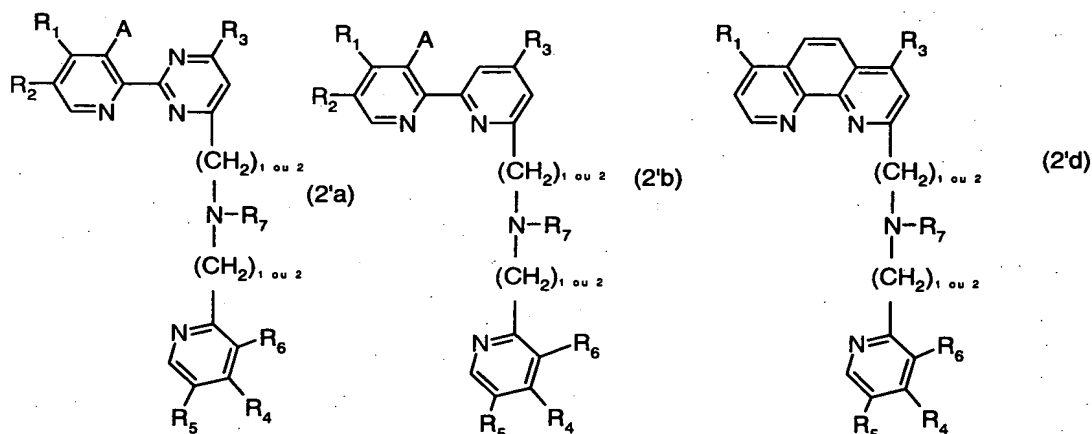
A forma junto com R_8 uma ponte



onde

- 20 R_{14} , R'_{14} , R_{15} , R'_{15} , R''_{15} e R'''_{15} têm os mesmos significados definidos acima b e c são cada um independentemente do outro 1, 2 ou 3.

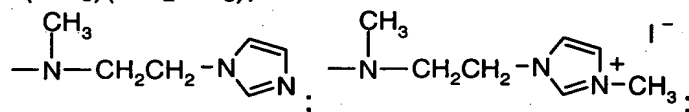
16. Ligandos de fórmula (2'a), (2'b) ou (2'd) de acordo com a reivindicação 15,



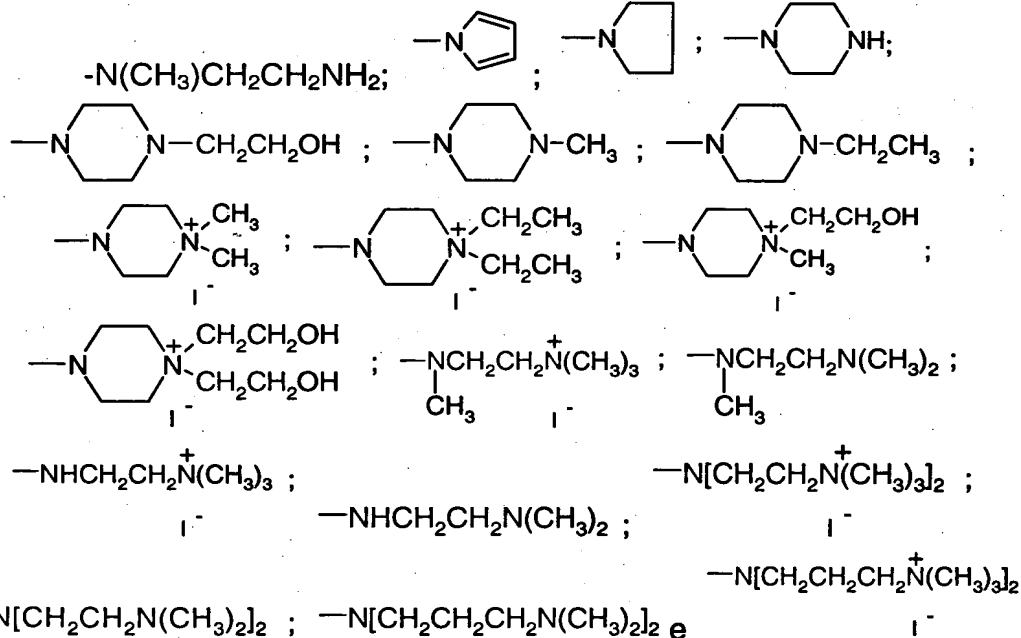
onde

R_1 e R_4 , são independentemente um do outro H; $-CH_3$; $-Cl$; $-OH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$;

$-N(CH_2CH_3)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_3)$;



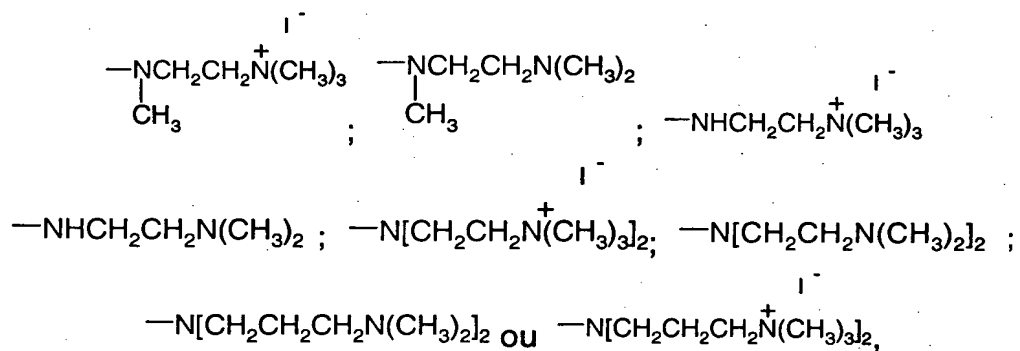
5 $-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$;



A e R_2 , são independentemente um do outro H ou $-CH_3$,

R_3 é $-OH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$; $-N(CH_2CH_3)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_3)$;

$-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_2CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$;



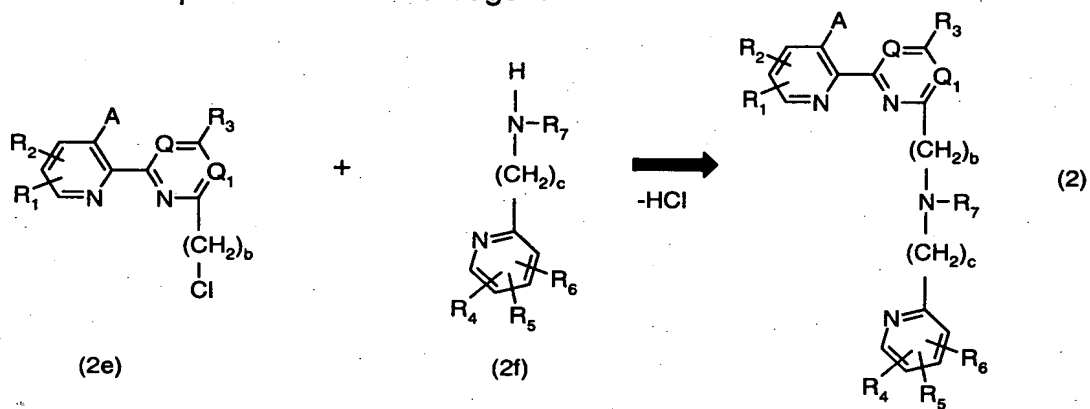
R₅ e R₆ são independentemente um do outro hidrogênio; -CH₃; -Cl; -NH₂;

-N(CH₃)₂; -N(CH₂CH₃)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₃); -N(CH₂CH₂OH)₂;

-N(CH₂CH₃)(CH₂CH₂OH) ou -N(CH₃)CH₂CH₂OH, e

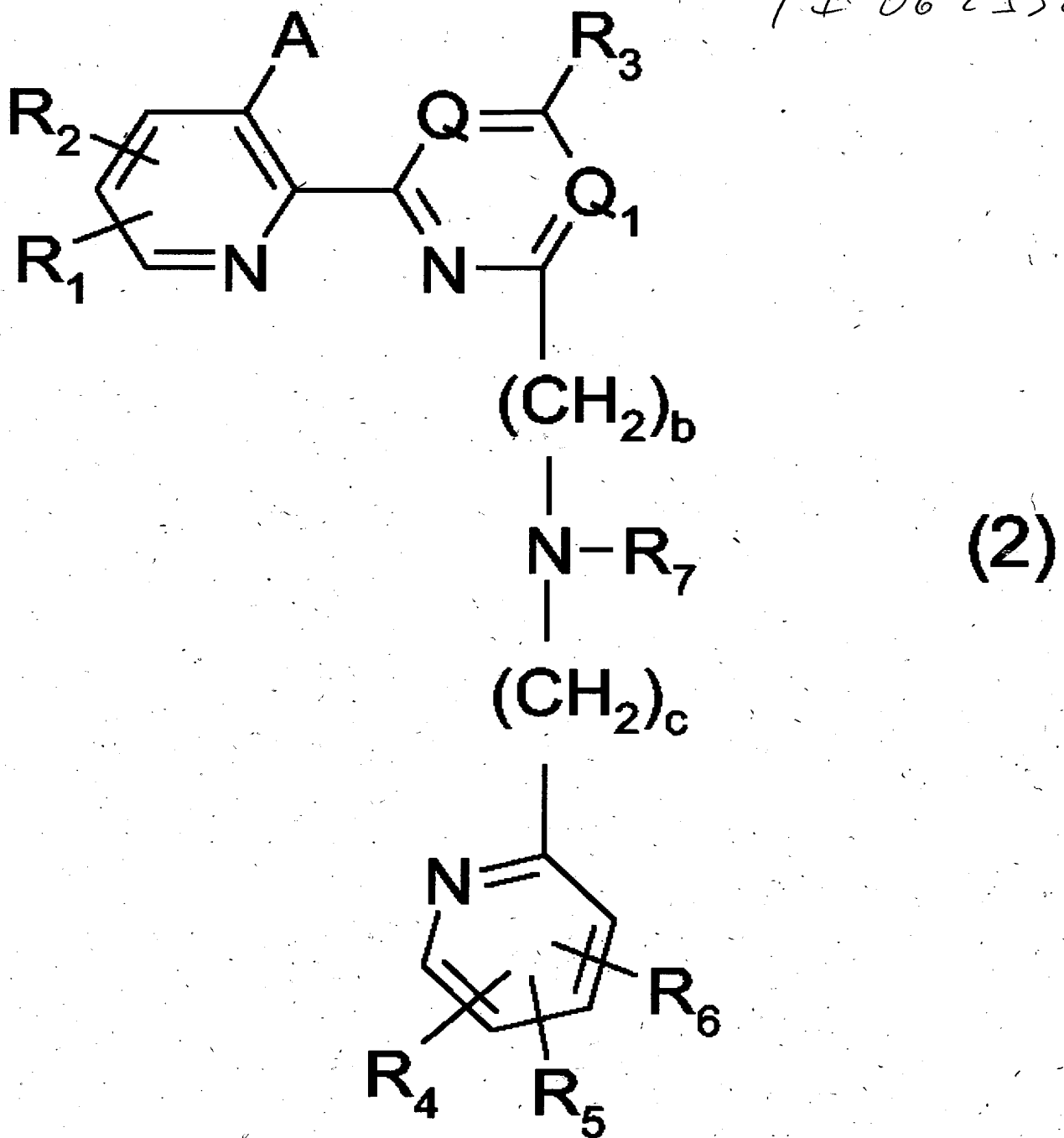
R₇ é H; -CH₃; -CH₂COOH; -CH₂CH₂COOH; -CH₂CN ou -CH₂CH₂CN.

- 5 17. Processo de produção de compostos de fórmula (2) de acordo com o esquema reacional a seguir:



onde todos os substituintes têm os significados como definido na reivindicação 1.

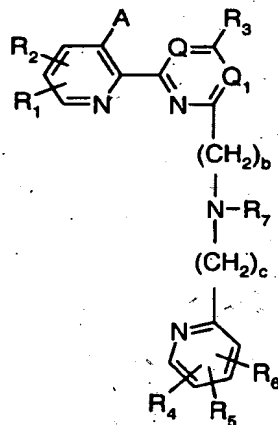
PI 0621307-3



RESUMO

Patente de Invenção: "USO DE COMPOSTOS DE COMPLEXO METÁLICO COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO".

A presente invenção refere-se ao uso, como catalisadores de oxidação, de compostos de complexo metálico tendo ligandos tetradentados de fórmula (2)



onde todos os substituintes têm os significados de acordo com a reivindicação 1. A presente invenção também se refere às formulações compreendendo tais compostos de complexo metálico, a novos compostos de complexo metálico e a novos ligandos.