

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 771

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 11 D 3/395

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.09.1998 19.03.1999
01.04.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9819046 1999/9906474
1999/9907714**

(33) Země priority: **GB GB GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.01.2002**
(Věstník č. 1/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/GB99/02876**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/12667**

(71) Přihlašovatel:

UNILEVER N. V., Rotterdam, NL;

(72) Původce:

Appel Adrianus Cornelis Maria, Rotterdam, NL;
Carina Riccardo Filippo, Port Sunlight, GB;
Delroisse Michel Gilbert Jose, The Rake, GB;
Feringa Bernard Lucas, Paterswolde, NL;
Girerd Jean-Jacques, Gif-sur-Yvette, FR;
Hage Ronald, Leiden, NL;
Kalmeijer Robertus Everardus, Gouda, NL;
Martens Constantinus Franciscus, Dordrecht, NL;
Peelen Jacobus Carolina Johannes, Lage Zwaluwe, NL;
Que Lawrence, Roseville, MN, US;
Swarthoff Ton, Hellevoetsluis, NL;
Tetard David, Spital, GB;
Thornthwaite David, Neston, GB;
Tiwari Laxmikant, Ellesmere Port, GB;
Thijjssen Rob, Venlo, NL;
Twisker Robin Stefan, Gouda, NL;
Veerman Simon Marinus, Rotterdam, NL;
Van Der Voet Gerrit, Vlaardingen, NL;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Bělicí prostředek

(57) Anotace:

Řešení se týká použití organické látky, která vytváří komplex s přechodným kovem pro výrobu bělicího prostředku pro bělení substrátu atmosférickým kyslíkem, přičemž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří vodné bělicí prostředí, v podstatě prosté peroxidu vodáku nebo systému na bázi peroxidu nebo peroxydových radikálů. Řešení se dále týká způsobu bělení substrátu, přičemž se na substrát působí ve vodném prostředí bělicím prostředkem.

Bělicí prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká použití organických látek jako složky bělicích prostředků pro katalytické bělení s použitím atmosferického kyslíku.

Dosavadní stav techniky

Bělicí prostředky na bazi peroxidů jsou užívány pro schopnost odstraňovat skvrny z různých substrátů. Obvykle se postupuje tak, že se substrát podrobí působení peroxidu vodíku nebo látek, z nichž se mohou tvořit hydroperoxylové radikály, může jít například o anorganické nebo organické peroxidy. Tyto systémy je obvykle zapotřebí aktivovat. Jedním z možných způsobů aktivace je použití prací lázně s teplotou 60 °C nebo vyšší. Tyto vysoké teploty však mohou poškozovat substrát a mimo to často dochází k neúčinnému čištění.

Výhodným přístupem pro vyvolání bělicího účinku je použití anorganických peroxidů spolu s organickými prekurzorovými sloučeninami. Tyto systémy se užívají v řadě běžně dodávaných pracích prášků. Například v Evropě jsou dodávány různé systémy na bazi tetraacetylethylendiaminu TAED jako organického prekursoru ve směsi s perboritanem sodným nebo peruhličitanem sodným, kdežto ve spojených státech jsou prací prášky s bělicím účinkem obvykle založeny na nonanoyloxybenzensulfonátu sodném, SNOBS jako organickém prekursoru ve směsi s perboritanem sodným.

Prekursorové systémy jsou obvykle účinné, avšak stále mají některé nevýhody. Například organické prekursory jsou složité molekuly, které vyžadují mnohastupňovou výrobu, což zvyšuje náklady na práci prostředky. Mimo to mají prekursorové systémy velké nároky na prostor, takže podstatnou část pracího prostředku tvoří právě bělicí složka a zůstává málo místa pro účinné složky pracího prostředku, čímž se stává výroba koncentrovaných pracích prášků složitou. Mimo to prekursorové systémy nemají příliš velkou bělicí účinnost v místech, kde spotřebitelé používají malé dávky pracího prostředku, krátkou dobu praní, nízkou teplotu prací lázně a nízké poměry množství prací lázně k substrátu.

Jiným způsobem nebo navíc je možno peroxid vodíku a peroxidové systémy aktivovat působením katalyzátorů, jde například o komplexy železa a ligandu N4Py, to znamená N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylaminu, popsaného v mezinárodní přihlášce WO 95/34628 nebo ligandu Tpen, to znamená N,N,N',N'-tetra(pyridin-2-ylmethyl)ethylendiaminu, popsaného v mezinárodní přihlášce WO 97/48787. Podle těchto dokumentů je možno využít molekulární kyslík jako oxidační látku jako alternativu k systémům, vytvářejícím peroxidy. V uvedených dokumentech však není popsána možnost katalytického bělení atmosferickým kyslíkem ve vodném prostředí.

Je již dlouho žádoucí využít atmosferický kyslík jako zdroj pro bělení vzhledem k tomu, že by tímto způsobem bylo možno nahradit nákladné systémy, vytvářející peroxid vodíku. Na neštěstí je vzduch inertní

vzhledem k bělení substrátů a nemá žádnou bělicí schopnost. V poslední době bylo dosaženo v této oblasti určitého pokroku. Například v mezinárodní patentové přihlášce WO 97/38074 se uvádí možnost použití vzduchu pro oxidaci skvrn na tkaninách probubláváním vzduchu vodním roztokem, který obsahuje aldehyd a iniciátor radikálů. Uvádí se široká škála použitelných alifatických, aromatických a heterocyklických aldehydů, zvláště para-substituovaných aldehydů, jako je 4-methyl-, 4-ethyl- a 4-isopropylbenzaldehyd, z iniciátorů tvorby volných radikálů se uvádí N-hydroxysukcinimid, různé peroxidy a koordinační komplexy přechodných kovů.

Přestože tento systém využívá molekulárního kyslíku ze vzduchu, dochází ke spotřebování aldehydové složky a iniciátoru tvorby radikálů, například peroxidů v průběhu bělení. Tyto složky je tedy nutno zařadit do prostředků v poměrně vysokém množství, tak aby nedošlo k jejich vyčerpání před ukončením bělení v průběhu pracovního cyklu. Mimo to zůstávají spotřebované složky v práci lázni jako odpad.

Je tedy zřejmé, že by bylo žádoucí mít k dispozici bělicí systém na bázi atmosferického kyslíku nebo vzduchu tak, aby tento systém nebyl závislý na tvorbě peroxidu vodíku nebo hydroperoxylových radikálů a aby nevyžadoval přítomnost organických složek, například aldehydů, které se spotřebovávají v průběhu postupu. Mimo to by měl takový bělicí systém být účinný ve vodném prostředí.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že je možno využít atmosferický kyslík nebo vzduch pro bělení substrátů, aniž by při tom docházelo ke svrchu uvedeným nevýhodám.

Tohoto cíle je možno dosáhnout při použití organické látky, která katalyzuje bělení substrátu atmosferickým kyslíkem.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří použití organické látky, která vytváří komplex s přechodným kovem pro výrobu bělicího prostředku pro bělení substrátu atmosferickým kyslíkem, přičemž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří vodné bělicí prostředí, v podstatě prosté peroxidu vodíku nebo systému na bazi peroxidu nebo peroxylových radikálů.

Vynález se rovněž týká způsobu bělení substrátu, postup spočívá v tom, že se na substrát ve vodném prostředí působí organickou látkou, vytvářející komplex s přechodným kovem a tento komplex katalyzuje bělení substrátu působením atmosferického kyslíku.

Vynález se dále týká bělicího prostředku, který obsahuje organickou látku, vytvářející komplex s přechodným kovem jako katalytické bělicí činidlo pro substrát ve vodném prostředí, které je v podstatě prosté peroxidů nebo systému, který vytváří peroxidy nebo peroxylové radikály, komplex katalyzuje bělení substrátu atmosferickým kyslíkem.

Způsob podle vynálezu umožňuje, aby veškeré bělicí prostředky v bělicím prostředku byly závislé na atmosferickém kyslíku. To znamená, že prostředí může být zcela prosté nebo v podstatě prosté bělicích prostředků typu peroxidu nebo systémů, vytvářejících peroxidy nebo

peroxylové radikály. Mimo to je organická látka katalyzátorem pro bělicí postup a z tohoto důvodu se nespotřebovává, avšak dále se účastní bělicího postupu. Katalyticky aktivovaný bělicí systém podle vynálezu, založený na atmosferickém kyslíku je tedy levný a mimo to nezatěžuje životní prostředí.

Bělicí systém podle vynálezu je účinný za příznivých pracích podmínek, které zahrnují použití nízkých teplot, nízkou dobu praní a nízké dávky.

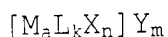
Mimo to je postup možno uskutečnit ve vodném prostředí a je proto zvláště vhodný pro bělení tkanin. I když je možno prostředky podle vynálezu použít pro bělení jakéhokoliv substrátu, s výhodou se užívá pro bělení bílého prádla.

Bělicí postup je možno uskutečnit jednoduše tak, že se substrát ponechá ve styku s prací lázni po dostatečně dlouhou dobu. S výhodou je prací lázeň míchána.

Organická látka může být tvořena předem vytvořeným komplexem ligandu a přechodného kovu. Organická látka může také obsahovat volný ligand, který tvoří komplex s přechodným kovem, již přítomným ve vodě nebo vytvářející komplex s přechodným kovem, přítomným v substrátu. Organická látka může být také přidávána ve formě prostředku, který obsahuje volný ligand nebo ligand s nahraditelným přechodným kovem a mimo to zdroj přechodného kovu, takže výsledný komplex se tvoří přímo v prací lázni.

Organická sloučenina tvoří komplex s jedním nebo větším počtem přechodných kovů, ve druhém případě například ve formě dinukleárního komplexu. Vhodnými přechodnými kovy jsou například mangan v oxidačním stupni II-V, železo I-IV, měď I-III, kobalt I-III, nikl I-III, chrom II-VII, stříbro I-II, titan II-IV, wolfram IV-VI, paladium II, ruthenium II-V, vanad II-V a molybden II-VI.

Ve výhodném provedení tvoří organická sloučenina komplex obecného vzorce (A1):



kde

M znamená kov ze skupiny Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Cr(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI)-(VII), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI), W(IV)-(V)-(VI), Pd(II), Ru(II)-(VI)-(V) a Ag(I)-(II), s výhodou jde o Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II), Fe(II)-(III)-(IV) a Co(I)-(II)-(III),

L znamená ligand nebo jeho protonovaný nebo deprotonovaný analog,

X znamená koordinační skupinu, která je tvořena

jakýmkoliv aniontem nebo neutrální molekulou, nesoucí 1, 2 nebo 3 náboje a schopnou koordinovat kov v 1, 2 nebo 3 vazbách, s výhodou jde o O^{2-} , RBO_2^{-2} , $RCOC^{-}$, $RCONR^{-}$, OH^{-} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , NO , CO , S^{2-} , RS , PO_3^{4-} , STP-odvozené anionty, PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3 , ROH , $NRR'R''$, RCN , Cl^{-} , Br^{-} , OCN^{-} , SCN^{-} , CN^{-} , N_3^{-} , F^{-} , I^{-} , RO^{-} , ClO_4^{-} , SO_4^{2-} HSO_4^{-} , SO_3^{2-} a RSO_3^{-} , s výhodou jde o skupiny O^{2-} , RBO_2^{-2} , $RCOO^{-}$, OH^{-} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , NO , CO , CN^{-} , S^{2-} , RS , PO_3^{4-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCC_3 , ROH , $NRR'R''$, Cl^{-} , Br^{-} , OCN^{-} , SCN^{-} , N_3^{-} , F^{-} , I^{-} , RO^{-} , ClO_4^{-} , SO_4^{2-} HSO_4^{-} , SO_3^{2-} a RSO_3^{-} , (s výhodou $CF_3SO_3^{-}$),

Y znamená jakýkoliv nekoordinovaný ion s opačným nábojem, který se s výhodou volí ze skupiny ClO_4^- , BR_4^- , $[\text{FeCl}_4]^-$, PF_6^- , RCOO^- , NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , PR_4^+ , RBO_2^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , SbCl_6^- , CuCl_4^{2-} , CN^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , STP-odvozené anionty, CO_3^{2-} , HCO_3^- a BF_4^- , s výhodou jde o ClO_4^- , BR_4^- , $[\text{FeCl}_4]^-$, PF_6^- , RCOO^- , NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- ; (s výhodou CF_3SO_3^-) $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , PR_4^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} a BF_4^- ,

$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}'''$ nezávisle znamenají substituent ze skupiny atom vodíku, hydroxyskupina, $-\text{OR}$, (kde R = alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát), $-\text{OAr}$, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát, přičemž každá ze skupin R , Ar , alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl a karbonylový derivát je popřípadě substituována 1 nebo větším počtem funkčních skupin E , nebo R_6 spolu s R_7 a nezávisle R_8 spolu s R_9 znamenají atom kyslíku, přičemž E se volí ze skupiny atom kyslíku, síry, fosforu, dusíku, selenu, halogenu a jakýchkoliv skupin, které mohou odevzdávat a/nebo přijímat elektrony a s výhodou R , R' , R'' , R''' znamenají atom vodíku, popřípadě substituovaný alkyl nebo popřípadě substituovaný aryl a zvláště atom vodíku nebo popřípadě substituovaný fenyl, naftyl nebo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl,

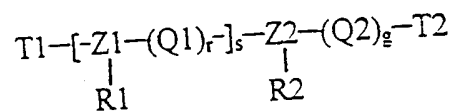
a znamená celé číslo 1 až 10, s výhodou 1 až 4,

k znamená celé číslo 1 až 10,

n znamená 0 nebo celé číslo 1 až 10, s výhodou 1 až 4,

m znamená 0 nebo celé číslo 1 až 20, s výhodou 1 až 8.

Ligand L je s výhodou možno vyjádřit obecným vzorcem (BI):



kde

g znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6,

r znamená celé číslo 1 až 6,

s znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6,

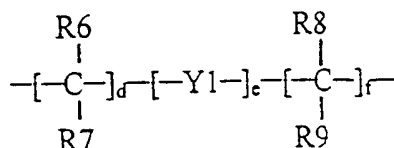
Z1 a Z2 nezávisle znamenají heteroatom nebo

heterocyklický nebo heteroaromatický kruh, přičemž Z1

a/nebo Z2 jsou popřípadě substituovány jedním nebo větším

počtem funkčních skupin E v dále definovaném významu,

Q1 a Q2 nezávisle znamenají skupinu obecného vzorce



kde

$10 > d+e+f > 1$, $d = 0$ až 9, $e = 0$ až 9, $f = 0$ až 9,

Y1 nezávisle znamenají -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -(G¹)N-,

-(G¹)(G²)N- (kde G¹ a G² mají dále uvedený význam),

-CO(O)-, arylenovou, alkylenovou nebo heteroarylenovou

skupinu, -P- a -P(O)-,

v případě, že $s > 1$, jsou skupiny -[Z1(R1)-(Q1)_r]- definovány nezávisle,

R1, R2, R6, R7, R8, R9 nezávisle znamenají substituent ze skupiny atom vodíku, hydroxyskupina, -OR, (kde R = alkyl,

alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát), -OAr, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát, přičemž každá ze skupin R, Ar, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl a karbonylový derivát je popřípadě

substituována 1 nebo větším počtem funkčních skupin E, nebo R6 spolu s R7 a nezávisle R8 spolu s R9 znamenají atom kyslíku,

přičemž E se volí ze skupiny atom kyslíku, síry, fosforu, dusíku, selenu, halogenu a jakýchkoliv skupin, které mohou odevzdávat a/nebo přijímat elektrony (s výhodou E znamená hydroxyskupinu, mono- nebo polykarboxylátový derivát, aryl, heteroaryl, zbytek sulfonátu, thiolu (-RSH), thioetheru (-R-S-R'), disulfidu (-RSSR'), dithiolenu, mono- nebo polyfosfonátu, mono- nebo polyfosfátu, skupiny, uvolňující nebo přijímající elektrony a skupiny obecného vzorce $(G^1)(G^2)N-$, $(G^1)(G^2)(G^3)N-$, $(G^1)(G^2)N-C(O)-$, G^3O- a $G^3C(O)-$, kde G^1 , G^2 a G^3 nezávisle znamenají atom vodíku, alkyl, skupiny, odevzdávající elektrony nebo skupiny, přijímající elektrony, nebo

jeden ze symbolů R1 až R9 znamená přemostující skupinu, vázanou na jinou skupinu téhož obecného vzorce,

T1 a T2 nezávisle znamenají skupiny R4 a R5, kde R4 a R5 mají význam, uvedený pro R1 až R9 a v případě, že $g = 0$ a $s > 0$, mohou R1 spolu s R4 a/nebo R2 spolu s R5 nezávisle znamenat skupinu $=CH-R_{10}$, kde R10 má význam, uvedený svrchu pro R1 až R9 nebo

T1 a T2 mohou společně (-T2-T1-) tvořit kovalentní vazbu v případě, že $s > 1$ a $g > 0$,

v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamenají atom dusíku a T1 a T2 společně tvoří jednoduchou chemickou vazbu a R1 a/nebo

R2 chybí, mohou Q1 a/nebo Q2 nezávisle znamenat skupinu obecného vzorce $\text{=CH-[-Y1-]}_e\text{-CH=}$, popřípadě jsou jakékoliv dvě skupiny nebo větší počet skupin ve významu symbolů R1, R2, R6, R7, R8 a R9 spolu nezávisle spojeny kovalentní vazbou, v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená atom kyslíku, pak R1 a/nebo R2 neexistuje, v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená S, N, P, B nebo Si, pak R1 a/nebo R2 může chybět, v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená heteroatom, substituovaný funkční skupinou E, pak R1 a/nebo R2 a/nebo R4 a/nebo R5 mohou chybět.

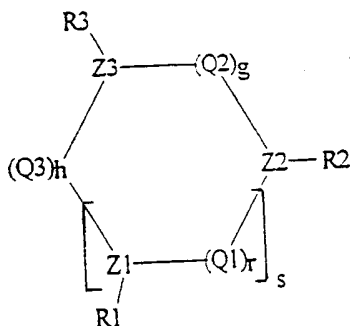
Skupiny Z1 a Z2 s výhodou znamenají popřípadě substituovaný heteroatom ze skupiny N, P, O, S, B a Si nebo popřípadě substituovaný heterocyklický kruh nebo popřípadě substituovaný heteroaromatický kruh ze skupiny pyridin, pyrimidin, pyrazin, pyrimidin, pyrazol, pyrrol, imidazol, benzimidazol, chinolein, isochinolin, karbazol, indol, isoindol, furan, thiofen, oxazol a thiazol.

Skupiny R1 až R9 se s výhodou nezávisle volí ze skupiny atom vodíku, hydroxy-C0-C20alkyl, halogen-C0-C20alkyl, nitrososkupina, formyl-C0-C20alkyl, karboxyl-C0-C20alkyl a estery a soli této skupiny, karbamoyl-C0-C20alkyl, sulfo-C0-C20alkyl a estery a soli této skupiny, sulfamoyl-C0-C20alkyl, amino-C0-C20alkyl, aryl-C0-C20alkyl, heteroaryl-C0-C20alkyl, C0-C20alkyl, alkoxy-C0-C8alkyl, karbonyl-C0-C6alkoxyskupina, aryl-C0-C6alkyl a C0-C20alkylamid.

Jedna ze skupin ve významu R9 může být přemostující skupina, která váže skupinu ligandu na druhou skupinu

ligandu, s výhodou v téže obecné struktuře. V tomto případě může být přemostující skupina vyjádřena obecným vzorcem $-C_{n'}(R11)(R12)-(D)_p-C_{m'}(R11)(R12)-$ mezi uvedenými dvěma skupinami, kde p znamená 0 nebo 1, D se volí z heteroatomů nebo skupin s obsahem heteroatomů nebo jde o část aromatického nebo nasyceného homonukleárního nebo heteronukleárního kruhu, n' znamená celé číslo 1 až 4, m' znamená celé číslo 1 až 4 za předpokladu, že $n'+m' \leq 4$, $R11$ a $R12$ se nezávisle s výhodou volí ze skupiny $-H$, $NR13$ a $OR14$, alkyl, aryl, popřípadě substituovaný a $R13$ a $R14$ se nezávisle volí ze skupiny $-H$, alkyl, popřípadě substituovaný nebo aryl, popřípadě substituovaný. Navíc nebo alternativně mohou dvě skupiny ve významu symbolů $R1$ až $R9$ nebo větší počet těchto skupin spolu tvořit atomy, které se váží na přemostující skupinu, s výhodou heteroatomy, přičemž přemostující skupinou je s výhodou alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina nebo skupina, obsahující heteroaryl.

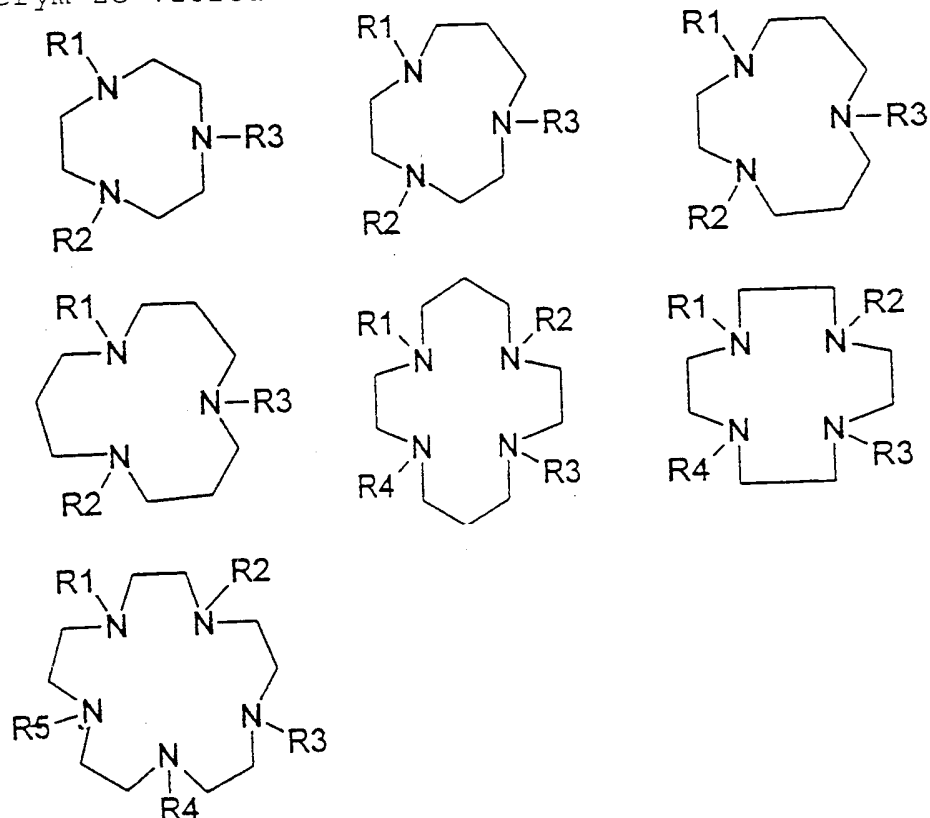
V první variantě vzorce (BI) tvoří skupiny $T1$ a $T2$ společně jednoduchou vazbu a $s > 1$, jak je znázorněno v obecném vzorci (BII)



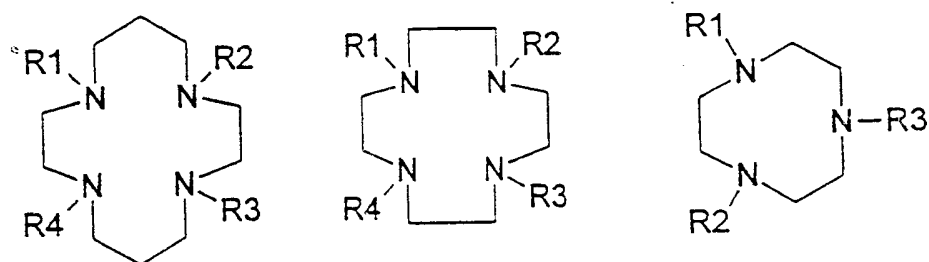
kde $Z3$ nezávisle znamená skupinu ve významu $Z1$ nebo $Z2$, $R3$ nezávisle znamená skupinu ve významu $R1$ až $R9$, $Q3$ nezávisle znamená skupinu ve významu $Q1$ nebo $Q2$, h

znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6 a $s' = s-1$.

Podle prvního provedení první varianty obecného vzorce (BII) $s' = 1, 2$ nebo 3, $r=g=h=1$, $d=2$ nebo 3, $e=f=0$, $R_6=R_7=H$, takže ligand je s výhodou možno vyjádřit některým ze vzorců



a zvláště některým ze vzorců



V těchto výhodných příkladech se R_1, R_2, R_3 a R_4 s výhodou nezávisle volí ze skupiny $-H$, alkyl, aryl, heteroaryl a/nebo je jedna ze skupin ve významu R_1 až R_4 přemostující skupina, vázaná na jinou skupinu téhož obecného vzorce a/nebo 2 nebo větší počet skupin ve

významu R1 až R4 společně představují atomy dusíku, na něž je vázána přemostující skupina, přičemž přemostující skupinou je alkylenový nebo hydroxyalkylenový můstek nebo můstek, obsahující heteroaryl, s výhodou heteroarylenovou skupinu. Zvláště výhodně se R1, R2, R3 a R4 nezávisle volí ze skupiny -H, methyl, ethyl, isopropyl, heteroaryl s obsahem dusíku nebo přemostující skupina, vázaná na jinou skupinu téhož obecného vzorce nebo spojené s atomy dusíku v téže skupině, přičemž přemostující skupinou je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina.

Podle tohoto prvního provedení mají jednotlivé symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ s výhodou následující význam:

M = Mn(II)-(IV), Cu(I)-(III), Fe(II)-(III), Co(II)-(III),

X = CH_3CN , OH_2 , Cl^- , Br^- , OCN^- , N_3^- , SCN^- , OH^- , O^{2-} , PO_4^{3-} , $C_6H_5BO_2^{2-}$, $RCOO^-$,

Y = ClO_4^- , BPh_4^- , Br^- , Cl^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , NO_3^-

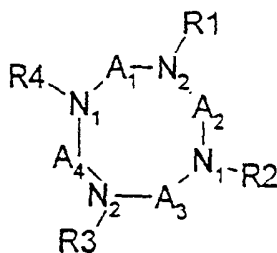
a = 1, 2, 3, 4,

n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

m = 1, 2, 3, 4 a

k = 1, 2, 4.

Podle druhého provedení první varianty v obecném vzorci (BII), $s' = 2$, $r=g=h=1$, $d=f=0$, $e=1$ a Y1 se nezávisle volí z alkylenových nebo heteroarylenových skupin. Ligand je s výhodou možno vyjádřit obecným vzorcem



kde

A_1, A_2, A_3, A_4 se nezávisle volí z C1-C9alkylenových skupin nebo heteroarylenových skupin a N_1 a N_2 nezávisle znamenají heteroatomy nebo heteroarylenové skupiny.

Ve výhodném druhém provedení N_1 znamená atom dusíku v alifatické skupině, N_2 znamená heteroarylenovou skupinu, R_1, R_2, R_3, R_4 nezávisle znamenají -H, alkyl, aryl nebo heteroaryl a A_1, A_2, A_3, A_4 znamenají $-CH_2-$.

Jedna ze skupin ve významu R_1 až R_4 může znamenat přemostující skupinu, vázanou na jinou skupinu téhož obecného vzorce a/nebo 2 nebo větší počet R_1 až R_4 mohou společně tvořit přemostující skupinu, která váže dusíkové atomy, přičemž přemostující skupinou je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina nebo můstek, obsahující heteroaryl. S výhodou se R_1, R_2, R_3 a R_4 nezávisle volí ze skupiny -H, methyl, ethyl, isopropyl, heteroaryl s obsahem dusíku nebo přemostující skupina, vázaná na jinou skupinu téhož obecného vzorce nebo skupina, která váže atom dusíku, přičemž přemostující skupinou je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina.

Zvláště výhodně je možno ligand vyjádřit obecným vzorcem

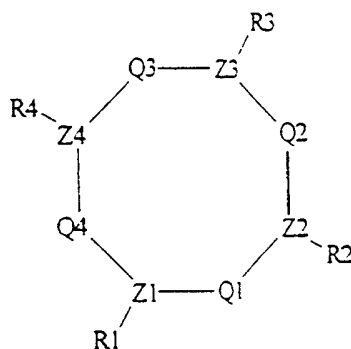


kde R_1 a R_2 nezávisle znamenají -H, alkyl, aryl nebo heteroaryl.

Podle tohoto druhého provedení mají jednotlivé symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ s výhodou následující význam:

$M = \text{Fe(II)-(III)}, \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)-(III)},$
 $X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$
 $Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^- , \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$
 $a = 1, 2, 3, 4,$
 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$
 $m = 1, 2, 3, 4 \text{ a}$
 $k = 1, 2, 4.$

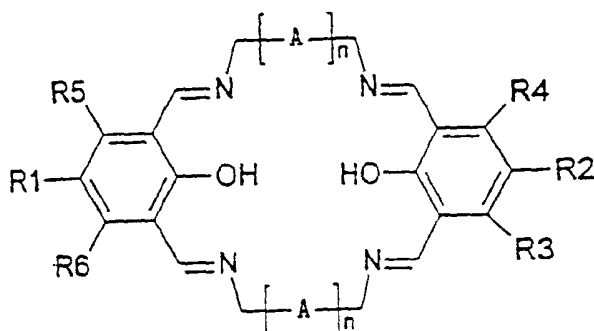
Ve třetím provedení první varianty v obecném vzorci (BII), $s' = 2, r=g=h=1$, podle obecného vzorce



V tomto třetím provedení znamená každá ze skupin Z1 až Z4 s výhodou heteroaromatický kruh, $e=f=0, d=1$ a R7 chybí, přičemž s výhodou $R1=R2=R3=R4=2,4,6\text{-trimethyl-3-SO}_3\text{Na-fenyl}, 2,6\text{-diCl-3(nebo 4)-SO}_3\text{Na-fenyl}.$

Další možností je, že všechny skupiny Z1 až Z4 znamenají atomy dusíku, R1 až R4 chybí, Q1 i Q3 znamenají skupinu $=\text{CH-}[-Y1-]_e\text{-CH=}$ a oba symboly Q2 a Q4 znamenají $-\text{CH}_2-[-Y1-]_n\text{-CH}_2-$.

Ligand má tedy s výhodou vzorec



kde A znamená případně substituovanou alkylenovou skupinu, popřípadě přerušenou heteroatomem a n znamená 0 nebo celé číslo 1 až 5.

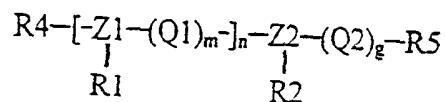
R1 až R6 s výhodou znamenají atom vodíku, $n=1$ a $A = -CH_2-$, $-CHOH-$, $-CH_2-N(R)CH_2-$ nebo $-CH_2-CH_2N(R)CH_2CH_2-$, kde R znamená atom vodíku nebo alkyl, zvláště výhodně $A = -CH_2-$, $-CHOH-$, nebo $CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$.

Podle třetího provedení mají jednotlivé obecné symboly v komplexu $[M_aL_kX_n]Y_m$ s výhodou následující význam:

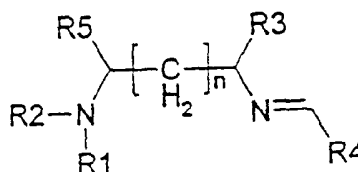
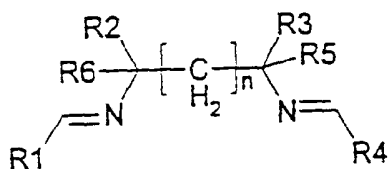
$M = Mn(II)-(IV)$, $Co(II)-(III)$, $Fe(II)-(III)$,
 $X = CH_3CN$, OH_2 , Cl^- , Br^- , OCN^- , N_3^- , SCN^- , OH^- , O^{2-} , PO_4^{3-} ,
 $C_6H_5BO_2^{2-}$, $RCOO^-$,
 $Y = ClO_4^-$, BPh_4^- , Br^- , Cl^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , NO_3^- ,
 $a = 1, 2, 3, 4$,
 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$,
 $m = 1, 2, 3, 4$,
 $k = 1, 2, 4$.

Podle druhé varianty vzorce (BI) znamenají T1 a T2 nezávisle skupiny ve významu R4 a R5, tak jak jsou definovány pro symboly R1 až R9, toto provedení je možno

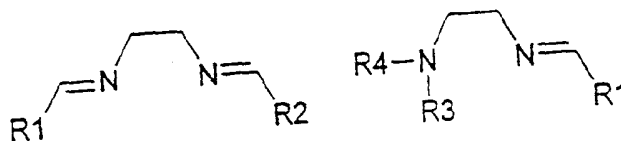
vyjádřit obecným vzorcem (BIII)



Podle prvního provedení druhé varianty v obecném vzorci (BIII) $s=1$, $r=1$, $g=0$, $d=f=1$, $e=1$ až 4, $Y1 = -\text{CH}_2-$ a R1 spolu s R4 a/nebo R2 spolu s R5 nezávisle znamenají skupinu $=\text{CH}-\text{R10}$, kde R10 má význam, uvedený pro R1 až R9 . Jako příklad je možno uvést, že R2 spolu s R5 znamená skupinu $=\text{CH}-\text{R10}$ a R1 a R4 jsou oddělené skupiny. V dalším možném případě R1 spolu s R4 a R2 spolu s R5 nezávisle znamenají skupinu $=\text{CH}-\text{R10}$. Výhodné ligandy tedy mohou obsahovat skupiny



s výhodou se ligand volí ze skupin



kde R1 a R2 se volí z případně substituovaných fenolů, heteroaryl-C0-C20alkylových skupin, R3 a R4 se volí ze skupiny -H, alkyl, aryl, případně substituované fenoly, heteroaryl, C0-C20alkylové skupiny, alkylaryl, aminoalkyl, alkoxy skupina, zvláště výhodně se R1 a R2 volí ze skupiny případně substituované fenoly, heteroaryl-C0-C2alkylové skupiny, R3 a R4 se volí ze

skupiny -H, alkyl, aryl, případně substituované fenoly, heteroaryl-CO-C2alkylové skupiny, kde heteroaryl obsahuje atom dusíku.

Podle prvního provedení mají jednotlivé obecné symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ s výhodou následující význam:

$M = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Co(II)-(III)}, \text{Fe(II)-(III)},$

$X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$

$Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$

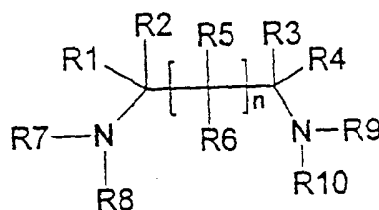
$a = 1, 2, 3, 4,$

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$

$m = 1, 2, 3, 4,$

$k = 1, 2, 4.$

Podle druhé provedení druhé varianty v obecném vzorci (BIIII) $s=1, r=1, g=0, d=f=1, e=1$ až 4, $Y1 = -C(R')(R'')$, kde R' a R'' nezávisle znamenají některou ze skupin ve významu R1 až R9. Ligand má s výhodou vzorec



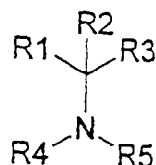
Skupiny R1, R2, R3, R4, R5 v tomto vzorci znamenají s výhodou -H nebo CO-C20alkyl, $n=0$ nebo 1, R6 znamená -H, alkyl, -OH nebo -SH a R7, R8, R9, R10 se nezávisle volí ze skupiny -H, CO-C20alkyl, heteroarylCO-C20alkyl,

alkoxy-CO-C8alkyl a amino-CO-C20alkyl.

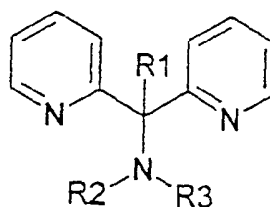
Podle tohoto druhého provedení mají jednotlivé obecné symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ s výhodou následující význam:

$M = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Co(II)-(III)}, \text{Fe(II)-(III)}, \text{Cu(II)}$
 $X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$
 $Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$
 $a = 1, 2, 3, 4,$
 $n = 0, 1, 2, 3, 4,$
 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,$
 $k = 1, 2, 3, 4.$

Ve třetím provedení druhé varianty v obecném vzorci (BIII), $s=0$, $g=1$, $d=e=0$, $f=1$ až 4. Ligand je s výhodou možno vyjádřit vzorcem



Zvláště výhodně má ligand obecný vzorec

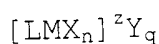


kde R1, R2, R3 mají význam, uvedený pro R2, R4, R5.

Podle tohoto třetího provedení mají jednotlivé obecné symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ s výhodou následující význam:

$M = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Co(II)-(III)}, \text{Fe(II)-(III)}, \text{Cu(II)}$
 $X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$
 $Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$
 $a = 1, 2, 3, 4,$
 $n = 0, 1, 2, 3, 4,$
 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,$
 $k = 1, 2, 3, 4.$

Podle čtvrtého provedení druhé varianty tvoří organická sloučenina komplex obecného vzorce A.



kde

M znamená železo v oxidačním stupni II, III, IV nebo V, mangan v oxidačním stupni II, III, IV, VI nebo VII, měď v oxidačním stupni I, II nebo III, kobalt v oxidačním stupni II, III nebo IV nebo chrom v oxidačním stupni II až VI,

X znamená koordinační skupinu,

n znamená 0 nebo celé číslo 0 až 3,

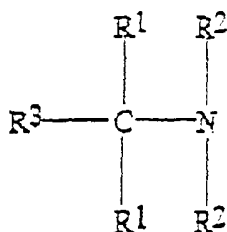
z znamená náboj komplexu, jde o celé číslo, které může být kladné nebo záporné nebo znamená 0,

Y znamená vyvažující ion, jehož typ závisí na náboji celého komplexu,

$q = z/\text{náboj } Y,$

L znamená pětivazný ligand obecného vzorce (B):

15.05.01



kde

R^1 , R^2 nezávisle znamenají $-R^4-R^5$,

R^3 znamená atom vodíku, případně substituovaný alkyl, aryl nebo arylalkyl nebo skupinu $-R^4-R^5$,

R^4 nezávisle znamená jednoduchou chemickou vazbu nebo případně substituovanou alkylenovou, alkenylenovou, oxyalkylenovou, aminoalkylenovou, alkylenetherovou vazbu, zbytek esteru karboxylové kyseliny nebo amidu karboxylové kyseliny a

R^5 nezávisle znamená případně N-substituovaný aminoalkyl nebo případně substituovaný heteroaryl ze skupiny pyridinyl, pyrazinyl, pyrazolyl, pyrrolyl, imidazolyl, benzimidazolyl, pyrimidinyl, triazolyl a thiazolyl.

Ligand L obecného vzorce (B) ve svrchu uvedeném významu obsahuje 5-heteroatomů, které mohou být koordinovány na kovový ion M v komplexu, který tento kov obsahuje.

Ve vzorci (B) je koordinační heteroatom představován atomem dusíku v methylaminovém řetězci a popřípadě je další koordinační heteroatom obsažen v každé ze čtyř skupin R^1 a R^2 . Všechny koordinační heteroatomy jsou s výhodou atomy dusíku.

15.05.01

Ligand L obecného vzorce (B) s výhodou obsahuje nejméně dvě substituované nebo nesubstituované heteroarylové skupiny ve čtyřech postranních skupinách. Heteroarylovou skupinou je s výhodou pyridin-2-ylová skupina a v případě substituce jde s výhodou o pyridin-2-ylovou skupinu, substituovanou methylovým nebo ethylovým zbytkem. S výhodou však jde o nesubstituovanou pyridin-2-ylovou skupinu. Heteroarylová skupina je s výhodou vázána na methylamin a zvláště na jeho dusíkový atom přes methylenovou skupinu. Ligand L obecného vzorce (B) s výhodou obsahuje alespoň jednu popřípadě substituovanou aminoalkylovou postranní skupinu, s výhodou obsahuje dvě aminoethylové postranní skupiny, zvláště výhodně jde o 2-(N-alkyl)aminoethyl nebo o 2-(N,N-dialkyl)aminoethyl.

V obecném vzorci (B) R^1 s výhodou znamená pyridin-2-yl nebo R^2 znamená pyridin-2-ylmethyl. S výhodou R^2 nebo R^1 znamená 2-aminoethyl, 2-(N-(m)ethyl)aminoethyl nebo 2-(N,N-di(m)ethyl)aminoethyl. V případě substituce R^5 s výhodou znamená 3-methylpyridin-2-yl a R^3 s výhodou znamená atom vodíku, benzyl nebo methyl.

Jako příklady výhodných ligandů obecného vzorce (B) v nejjednodušší formě, je možno uvést následující ligandy.

(i) Ligandy obsahující pyridin-2-yl ze skupiny:
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin,
 N,N-bis(pyrazol-1-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin,
 N,N-bis(imidazol-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin,
 N,N-bis(1,2,4-triazol-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin,

13.05.01

N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyrazol-1-yl)methylamin,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(imidazol-2-yl)methylamin,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(1,2,4-triazol-1-
-yl)methylamin,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-
aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-2-
-fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(pyrazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-
-aminoethan,
N,N-bis(pyrazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-2-
-fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(imidazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-
-aminoethan,
N,N-bis(imidazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-2-
fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
-1-aminoethan,
N,N-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
-2-fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyrazol-1-yl)-
-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyrazol-1-yl)-2-
-fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(imidazol-1-yl)-
-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(imidazol-1-yl)-
-2-fenyl-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(1,2,4-triazol-1-yl)-
-1-aminoethan,
N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(1,2,4-triazol-1-yl)-
-2-fenyl-1-aminoethan,

N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -1-aminohexan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-fenyl-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(4-sulfonylfenyl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(pyridin-2-yl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(pyridin-3-yl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(pyridin-4-yl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(1-alkylpyridinium-4-yl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(1-alkylpyridinium-3-yl)-1-aminoethan,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-
 -2-(1-alkylpyridinium-2-yl)-1-aminoethan,

(ii) Ligandy, obsahující 2-aminoethyl ze skupiny:

N,N-bis(2-(N-alkyl)aminoethyl)-bis(pyridin-2-
 -yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N-alkyl)aminoethyl)-bis(pyrazol-1-
 -yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N-alkyl)aminoethyl)-bis(imidazol-2-
 -yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N-alkyl)aminoethyl)-bis(1,2,4,-triazol-1-
 -yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N,N-dialkyl)aminoethyl)-bis(pyridin-2-
 -yl)methylamin,

15.05.01

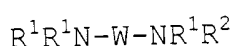
N,N-bis(2-(N,N-dialkyl)aminoethyl)-bis(pyrazol-1-yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N,N-dialkyl)aminoethyl)-bis(imidazol-2-yl)methylamin,
 N,N-bis(2-(N,N-dialkyl)aminoethyl)-bis(1,2,4-triazol-1-yl)methylamin,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(2-aminoethyl)methylamin,
 N,N-bis(pyrazol-1-ylmethyl)-bis(2-aminoethyl)methylamin,
 N,N-bis(imidazol-2-ylmethyl)-bis(2-aminoethyl)methylamin,
 N,N-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-bis(2-aminoethyl)methylamin,

Výhodnými ligandy jsou:

N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin,
 který bude dále uváděn jako N4Py,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan, který bude dále uváděn jako MeN4Py,
 N,N-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-2-fenyl-1-aminoethan, který bude dále uváděn jako BzN4Py.

V alternativním čtvrtém provedení vytváří organická sloučenina komplex obecného vzorce (A) obsahující ligand vzorce (B) ve svrchu uvedeném významu za předpokladu, že R^3 má význam, odlišný od atomu vodíku.

V pátém provedení druhé varianty tvoří organická sloučenina komplex obecného vzorce (A) ve svrchu uvedeném významu, avšak L znamená ligand obecného vzorce (C) s 5 nebo 6 koordinačními vazbami



kde

R^1 nezávisle znamená $-R^3-V$, kde R^3 znamená případně substituovanou alkylenovou, alkenylenovou,

oxyalkylenovou, aminoalkylenovou nebo alkylenetherovou skupinu a

V znamená případně substituovanou heteroarylovou skupinu ze skupiny pyridinyl, pyrazinyl, pyrazolyl, pyrrolyl, imidazolyl, benzimidazolyl, pyrimidinyl, triazolyl a thiazolyl,

W znamená případně substituovanou alkylenovou

přemostující skupinu ze skupiny $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$

R_2 znamená skupinu, která se volí ze skupin ve významu R^1 nebo jde o alkyl, aryl nebo arylalkyl, popřípadě

substituovaný substituentem ze skupiny hydroxyskupina, alkoxyskupina, fenoxyskupina, zbytek karboxylové skupiny, karboxamidové skupiny, esteru karboxylové skupiny,

sulfonátu, aminoskupinu, alkylaminoskupinu nebo skupinu

$\text{N}^+(\text{R}^4)_3$, kde R^4 znamená atom vodíku, alkyl, alkenyl,

arylalkyl, arylalkenyl, oxyalkyl, oxyalkenyl, aminoalkyl,

aminoalkenyl, alkyletherovou skupinu nebo

alkenyletherovou skupinu.

Ligand L obecného vzorce (C) ve svrchu uvedeném významu je ligand s pěti koordinačními vazbami nebo v případě, že $\text{R}^1 = \text{R}^2$, může jít o ligand se šesti koordinačními vazbami. Jak již bylo svrchu uvedeno, může být koordinováno 5 heteroatomů na kovový ion M v kovovém komplexu. V případě 6 koordinačních vazeb může být zásadně koordinováno 6 heteroatomů na uvedený kovový ion. V tomto případě je však pravděpodobné, že jedna z vazeb nebude vázána přímo v komplexu, takže koordinačních vazeb bude pravděpodobně stále pouze 5.

V obecném vzorci (C) jsou 2 heteroatomy spojeny přemostující skupinou W a 1 koordinační heteroatom se

15.05.01

nachází v každé ze tří skupin R^1 . S výhodou jsou koordinačními heteroatomy atomy dusíku.

Ligand L obecného vzorce (C) obsahuje nejméně jednu případně substituovanou heteroarylovou skupinu v každé ze tří skupin R^1 . Touto heteroarylovou skupinou je s výhodou pyridin-2-ylová skupina, zvláště pyridin-2-ylová skupina, substituovaná methylovou nebo ethylovou skupinou. Heteroarylová skupina je vázána na atom dusíku ve vzorci (C) s výhodou přes alkylenovou skupinu, zvláště přes methylenovou skupinu. Ve velmi výhodném provedení je heteroarylovou skupinou 3-methylpyridin-2-ylová skupina, vázaná na atom dusíku přes methylenovou skupinu.

Skupina R^2 ve vzorci (C) znamená substituovaný nebo nesubstituovaný alkyl, aryl nebo arylalkyl nebo skupinu R^1 . S výhodou je skupina R^2 odlišná od každé ze skupin R^1 ve svrchu uvedeném vzorci. R^2 s výhodou znamená methyl, ethyl, benzyl, 2-hydroxyethyl nebo 2-methoxyethyl. Ve velmi výhodném provedení R^2 znamená methyl nebo ethyl.

Přemostující skupina W může být substituovaná nebo nesubstituovaná alkylenová skupina ze skupiny $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$, kde se skupiny $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ a $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$ mohou nacházet v poloze ortho-, para- nebo meta. Přemostující skupina W je s výhodou ethylenová skupina nebo 1,4-butylenová skupina, nejvýhodnější je ethylenová skupina.

W s výhodou znamená substituovaný pyridin-2-yl, výhodným substituentem je methyl nebo ethyl, nejvýhodnějším významem pro V je 3-methylpyridin-2-yl.

Jako příklady výhodných ligandů obecného vzorce (C) v jejich nejjednodušší formě lze uvést:

N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-benzyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-(2-hydroxyethyl)-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-(2-methoxyethyl)-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-methyl-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-benzyl-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-(2-hydroxyethyl)-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-(2-methoxyethyl)-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-methyl-N,N',N'-tris(3-ethylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(3-ethylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-benzyl-N,N',N'-tris(3-ethylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin,

N-(2-hydroxyethyl)-N,N',N'-tris(3-ethylpyridin-2-

-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin,
N-(2-methoxyethyl)-N,N',N'-tris(3-ethylpyridin-2-
-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin,

N-methyl-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-benzyl-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-(2-hydroxyethyl)-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-
-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin,

N-(2-methoxyethyl)-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-
-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin.

Zvláště výhodnými ligandy jsou:

N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-benzyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-(2-hydroxyethyl)-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-
-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin,

N-(2-methoxyethyl)-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-
-ylmethyl) ethylen-1,2-diamin.

Nejvýhodnějšími ligandy:

N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin,

N-ethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl) ethylen-
-1,2-diamin.

Kovem M v obecném vzorci (A) je železo nebo mangan, s výhodou železo.

Výhodnými koordinačními skupinami ve významu X v obecném vzorci (A) mohou být například skupiny R^6OH , NR^6_3 , R^6CN , R^6OO^- , R^6S^- , R^6O^- , R^6COO^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} a aromatické donory ze skupiny pyridiny, pyraziny, pyrazoly, pyrroly, imidazoly, benzimidazoly, pyrimidiny, triazoly a thiazoly, R^6 se volí ze skupiny atom vodíku, případně substituovaný alkyl a případně substituovaný aryl. X může rovněž znamenat LMO^- nebo $LMOO^-$, kde M znamená přechodný kov a L znamená svrchu uvedený ligand. Koordinační skupina X se s výhodou volí ze skupiny CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , OOH^- , R^6COO^- , R^6O^- , LMO^- a $LMOO^-$, kde R^6 znamená atom vodíku nebo případně substituovaný fenyl, naftyl nebo C1-C4 alkyl.

Vyvažující ionty Y v obecném vzorci (A) vyvažují náboj z na komplexu, vytvořený ligandem L, kovem M a koordinační skupinou X. V případě, že náboj z je pozitivní, může znamenat Y anion, jako R^7COO^- , BPh_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R^7SO_3^-$, $R^7SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- nebo I^- , kde R^7 znamená atom vodíku, případně substituovaný alkyl nebo případně substituovaný aryl. V případě, že náboj z je negativní, může Y znamenat běžný kation, například kation alkalického kovu, kovu alkalických zemin nebo alkylamoniový kation.

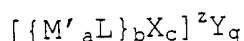
Vhodnými vyvažujícími ionty ve významu Y jsou zejména takové ionty, které dávají vznik pevným látkám, stálým při skladování. Výhodnými ionty tohoto typu pro

výhodné kovové komplexy jsou ionty ze skupiny R^7COO^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $R^7SO_3^-$, (zvláště $CF_3SO_3^-$), $R^7SO_4^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- a I^- , kde R^7 znamená atom vodíku nebo případně substituovaný fenyl, naftyl nebo C1-C4alkyl.

Je zřejmé, že komplex (A) je možno vytvořit jakýmkoliv vhodným způsobem včetně tvorby in situ, jde o postup, při němž jsou prekursor komplexu transformovány do aktivního komplexu obecného vzorce (A) za podmínek skladování nebo používání. S výhodou je vytvořený komplex dobře definovaným komplexem nebo obsahuje ve směsi rozpouštědel sůl kovu M a ligand L nebo složky, z nichž tento ligand L vzniká. Katalyzátor je také možno připravit in situ z vhodných prekursorů komplexu, například v roztoku nebo v dispersi, která obsahuje příslušné prekursorové sloučeniny. Jako příklad je možno uvést, že aktivní katalyzátor je možno vytvořit in situ ve směsi, obsahující sůl kovu M a ligand L nebo sloučeniny, z nichž může ligand L vzniknout, ve vhodném rozpouštědle. V případě, že M znamená železo, je možno smísit v roztoku sůl železa, například síran železnatý s ligandem L nebo látkami, z nichž tento ligand L vzniká, za vzniku aktivního komplexu. Je také možno ligand L nebo látky, z nichž ligand L může vzniknout s ionty kovu M, přítomnými v substrátu, takže katalyzátor vzniká in situ. Vhodnými látkami pro tvorbu ligandu L jsou sloučeniny, prosté kovu nebo koordinační komplexy kovu, které obsahují ligand L a v nichž může být kov nahrazen ionty kovu M za vzniku aktivního komplexu vzorce (A).

V alternativním čtvrtém a pátém provedení může tedy být organickou sloučeninou sloučenina obecného vzorce (D):

15.05.01



kde

M' znamená atom vodíku nebo kov ze skupiny Ti, V, Co, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K a Li,

X znamená koordinační skupinu,

a znamená celé číslo 1 až 5,

b znamená celé číslo 1 až 4,

c znamená 0 nebo celé číslo 0 až 5,

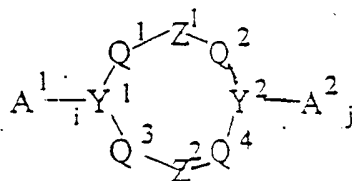
z znamená náboj sloučeniny, jde o celé číslo, které může být kladné nebo záporné nebo znamená 0,

Y znamená vyvažující ion, jehož typ závisí na náboji sloučeniny,

q = z/náboj Y, a

L znamená ligand obecného vzorce (B) nebo (C) s pěti koordinačními vazbami ve svrchu uvedeném významu.

Podle čtvrtého provedení první varianty obsahuje organická sloučenina makrocyclický ligand obecného vzorce (E):



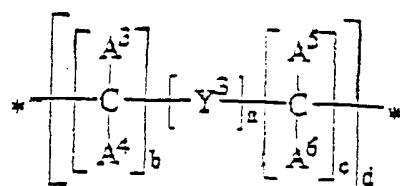
kde

Z¹ a Z² nezávisle znamenají monocyklické nebo polycyklické aromatické kruhové struktury, popřípadě obsahující jeden nebo větší počet heteroatomů, přičemž každá aromatická kruhová struktura je substituována jedním nebo větším počtem substituentů,

Y¹ a Y² se nezávisle volí z atomů C, N, O, Si, P a S,

13.05.01

A^1 a A^2 se nezávisle volí ze skupiny atom vodíku, alkyl, alkenyl a cykloalkyl (příčemž každá alkylová, alkenylová a cykloalkylová skupina je popřípadě substituována jedním nebo větším počtem skupin ze skupiny hydroxyskupina, aryl, heteroaryl, zbytek sulfonátu, fosfátu), donor elektronu nebo akceptor elektronu nebo skupiny vzorce $(G^1)(G^2)N-$, $G^3OC(O)-$, G^3O- a $G^3C(O)-$, kde G^1 , G^2 a G^3 nezávisle znamenají atom vodíku, alkyl, donor elektronu a/nebo akceptor elektronu, i a j znamenají 0, 1 nebo 2 k doplnění valence skupin ve významu Y^1 a Y^2 , Q^1 až Q^4 nezávisle znamenají skupiny obecného vzorce



kde $10 > a+b+c > 2$ a $d \geq 1$,

Y^3 se nezávisle volí ze skupiny $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$,

$-(G^1)N-$, kde G^1 má svrchu uvedený význam, $-C(O)-$,

arylenová skupina, heteroarylenová skupina, $-P-$ a $-P(O)-$,

A^3 až A^6 se nezávisle volí ze skupin, uvedených pro obecné symboly A^1 a A^2 a

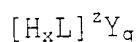
2 nebo větší počet skupin ve významu A^1 až A^6 spolu tvoří přemostující skupinu za předpokladu, že v případě, že A^1 a A^2 jsou spolu spojeny bez současného spojení s další skupinou ve významu A^3 až A^6 , pak přemostující skupina, spojující A^1 a A^2 musí obsahovat alespoň jednu karbonylovou skupinu.

V ligandech obecného vzorce (E), obsahují alkylové, hydroxyalkylové skupiny, alkoxy skupiny a alkenylové skupiny s výhodou 1 až 6 a zvláště 1 až 4 atomy uhlíku, není-li výslovně uvedeno jinak.

Výhodné donory elektronů zahrnují alkyl, například methyl, alkoxy skupinu, například methoxy skupinu, fenoxyskupinu a nesubstituované, monosubstituované a disubstituované aminoskupiny. Výhodné sloučeniny, které jsou akceptory elektronů nebo elektrony odnímají, zahrnují nitroskupinu, karboxylovou skupinu, sulfonyl a atomy halogenu.

Ligandy obecného vzorce (E) je možno použít ve formě komplexů s příslušným kovem nebo v některých případech v nekomplexní formě. V nekomplexní formě jsou ligandy založeny na tvorbě komplexu s kovem, který je dodáván jako oddělená složka směsi, za předpokladu, že po dodání složky s obsahem kovu se komplex vytvoří, popřípadě může jít o kov, nacházející se ve stopách ve vodě z vodovodu. Avšak v případě, že ligand jako takový nebo v komplexní formě má (pozitivní) náboj, je nutná přítomnost vyvažujícího iontu. Ligand nebo komplex mohou být vytvořeny jako neutrální sloučenina, často je však výhodné za účelem stálosti nebo pro snadnější výrobu sloučeniny vytvořit sloučeninu nesoucí náboj, obvykle s příslušným aniontem.

V alternativním čtvrtém provedení je tedy ligand vzorce (E) doplněn vyvažujícím iontem podle vzorce (F):



15.05.01

kde

H znamená atom vodíku,

Y znamená vyvažující ion, jehož typ závisí na náboji celého komplexu,

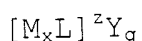
x je celé číslo, jehož hodnota je taková, že 1 nebo větší počet atomů dusíku v ligandu L je protonován,

z znamená náboj komplexu, jde o celé číslo, které je kladné nebo může znamenat 0,

$q = z/\text{náboj } Y$,

L znamená ligand vzorce (E) ve svrchu uvedeném významu.

Podle dalšího alternativního čtvrtého provedení vytváří organická sloučenina kovový komplex vzorce (G) na bazi vyvažování iontů podle vzorce (F):



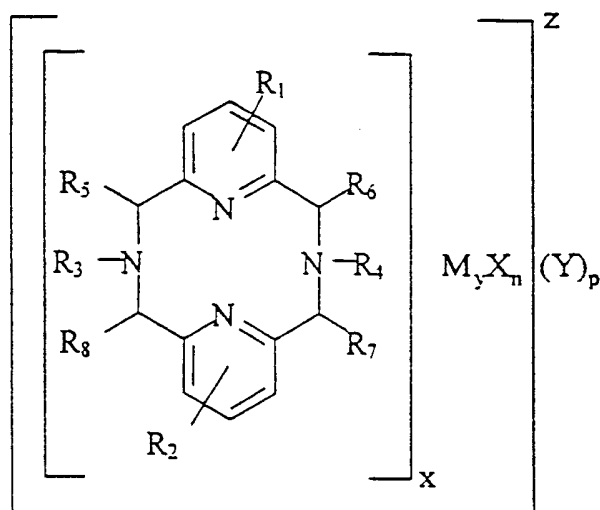
kde

L, Y, x, z a q mají význam, uvedený svrchu ve vzorci (F) a M znamená kov ze skupiny mangan v oxidačním stupni II až V, železo v oxidačním stupni II až V, měď v oxidačním stupni I až III, kobalt v oxidačním stupni I až III, nikl v oxidačním stupni I až III, chrom v oxidačním stupni II až VI, wolfram v oxidačním stupni IV až VI, paladium v oxidačním stupni V, ruthenium v oxidačním stupni II až IV, vanad v oxidačním stupni III až IV nebo molybden v oxidačním stupni IV až VI.

Zvláště výhodné jsou komplexy obecného vzorce (G), v nichž M znamená mangan, kobalt, železo nebo měď.

Ve výhodném čtvrtém provedení vytváří organická sloučenina komplex obecného vzorce (H):

15.05.01



kde M znamená atom železa v oxidačním stupni II nebo III, atom manganu v oxidačním stupni II, III, IV nebo V, atom mědi v oxidačním stupni I, II nebo III nebo atom kobaltu v oxidačním stupni II, III nebo IV, X znamená skupinu, která vytváří nebo nevytváří můstek mezi atomy železa, Y je vyvažující ion, x a $y \geq 1$, $0 \leq n \leq 3$ a z je náboj kovového komplexu, $p = z/\text{náboj } Y$, R_1 a R_2 nezávisle znamenají 1 nebo větší počet substituentů na kruhu ze skupiny atom vodíku, donory elektronů a akceptory elektronů, R_3 až R_8 nezávisle znamenají atom vodíku, alkyl, hydroxyalkyl, alkenyl nebo varianty těchto skupin, substituované jedním nebo větším počtem donoru elektronů nebo akceptorů elektronů.

V komplexu vzorce (H) znamená M s výhodou atom železa v oxidačním stupni II nebo III nebo atom manganu v oxidačním stupni II, III, IV nebo V. Oxidační stupeň M je s výhodou III.

V případě, že M znamená železo, nachází se komplex obecného vzorce (H) s výhodou ve formě soli železa (v oxidovaném stavu) s dihalogen-2,11-

15.05.01

-diaz[3.3](2,6)pyridinophanem, dihalogen-4-methoxy-2,11-diaz[3.3](2,6)pyridinophanem nebo směsí těchto látek, s výhodou jde o chloridy.

V případě, že M znamená mangan, je komplex vzorce (H) s výhodou solí manganu (v oxidovaném stavu) s N,N'-dimethyl-2,11-diaz[3.3](2,6)pyridinophanem, zvláště ve formě monoheptafluorofosfátu.

X se s výhodou volí ze skupiny H_2O , OH^- , O^{2-} , SH^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , $NR_9R_{10}^-$, $RCOO^-$, $NR_9R_{10}R_{11}$, Cl^- , Br^- , F^- , N_3^- a s kombinací těchto skupin, kde R_9 , R_{10} a R_{11} se nezávisle volí ze skupiny atom vodíku, C1-C4alkyl a aryl, popřípadě substituovaný jednou nebo větším počtem skupin donorů nebo akceptorů elektronů. Výhodným významem pro X je atom halogenu, zvláště fluoridový ion.

Ve vzorcích (F), (G) a (H) se aniontový vyvažující ion jako ekvivalent Y s výhodou volí ze skupiny Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BPh_4^- a OAc^- . Kationtový vyvažující ion s výhodou chybí.

Ve vzorci (H) znamenají R_1 a R_2 s výhodou atomy vodíku, R_3 a R_4 s výhodou znamenají C1-C4 alkyl, zvláště methyl a R_5 až R_8 s výhodou znamenají atomy vodíku.

Podle hodnoty pro x a y mohou mít výhodné katalyzátory vzorce (H) na bázi železa nebo manganu formu monomeru, dimeru nebo oligomeru. Aniž by bylo zapotřebí se vázat na jakékoliv teoretické vysvětlení, předpokládá se, že v surovém stavu je katalyzátor tvořen převážně nebo výlučně monomerem, je však možno jej převést v pracovním prostředí na dimer nebo dokonce na oligomer.

Bělicí prostředek podle vynálezu je možno použít k praní tkanin, k čištění tvrdých povrchů, například při čištění hygienických zařízení, tvrdých povrchů v kuchyni, podlah, k mechanickému mytí nádobí a podobně. Jak je obecně známo, je možno tyto prostředky použít také k bělení papíroviny, ke zpracování odpadních vod, při výrobě koženého zboží, při bělení škrobu a pro další potravinářské účely, při sterilizaci, při bělení prostředků pro ústní hygienu a/nebo k dezinfekci kontaktních čoček. Ve smyslu vynálezu se bělením rozumí obecně odbarvení skvrn nebo jiných materiálů substrátu. Je však zřejmé, že vynález je možno aplikovat všude tam, kde je zapotřebí kromě bělení odstranit také zápach nebo další nežádoucí složky, spojené se substrátem.

V typickém pracím prostředku je koncentrace organické sloučeniny taková, že při použití je její molární koncentrace 1 mikroM až 50 mM, pro pračky v domácnostech se výhodná koncentrace pohybuje v rozmezí 10 až 100 mikroM. Mohou být použity i vyšší koncentrace, zejména v průmyslových bělicích postupech.

Vodné prostředí má s výhodou pH rozmezí 6 až 13, zvláště pH 6 až 11, velmi výhodné je rozmezí 8 až 11, zvláště 8 až 10 a nejvýhodněji 9 až 10.

Bělicí prostředek podle vynálezu má své zvláštní použití v pracích prášcích, zejména pro praní bílého prádla. Vynález se proto týká také pracího prášku s bělicím účinkem, který obsahuje svrchu popsany bělicí prostředek a mimo to smáčedlo, popřípadě spolu s builderem pracího účinku.

Bělicí prostředek podle vynálezu může například obsahovat smáčedlo v množství 10 až 50 % hmotnostních. Smáčedlo může být odvozeno od přírodních materiálů, jako jsou mýdla nebo od syntetických materiálů ze skupiny aniontových, neiontových, amfoterních, kationtových smáčedel, smáčedel s obsahem iontů obojetného typu a směsí těchto látek. Řada těchto účinných složek se běžně dodává a je popsána v literatuře, například v souhrnné publikaci Surface Active Agents and Detergents, svazek I a II, Schwartz, Perry and Berch.

Typická syntetická aniontová smáčedla jsou obvykle ve vodě rozpustné soli alkalických kovů s organickými sulfáty a sulfonáty s alkylovou částí obvykle o 8 až 22 atomech uhlíku pod pojmem „alkyl“ se v tomto případě rozumí alkylová část vyšších aryllových skupin. Jako příklady vhodných syntetických aniontových smáčedel je možno uvést alkylsulfáty sodné a amonné, zvláště takové, které je možno získat sulfatací vyšších alkoholů o 8 až 18 atomech uhlíku například z loje nebo z kokosového oleje, dále může jít o alkylbenzensulfonáty sodné nebo amonné s alkylovou částí o 9 až 20 atomech uhlíku, zvláště výhodné jsou lineární, sekundární alkylbenzensulfonáty sodné s 10 až 15 atomy uhlíku v alkylové části, dále alkylglycerylethersulfáty sodné, zvláště ethery vyšších alkoholů, odvozené od monoglyceridsulfátů a sulfonátů mastných kyselin z loje nebo z kokosového oleje, dále estery vyšších alkylenoxidů mastných alkoholů o 9 až 18 atomech uhlíku s kyselinou sírovou ve formě sodných a amonných solí, tyto látky zvláště obsahují ethylenoxid, dále může jít o reakční produkty mastných kyselin, například mastných kyselin z

kokosového oleje, esterifikované kyselinou isothionovou a neutralizované hydroxidem sodným, použitelné jsou také sodné a amonné soli amidů mastných kyselin s methylaureinem, alkanmonosulfonáty, odvozené například z reakce alfa-olefinů o 8 až 20 atomech uhlíku s hydrogensířičitanem sodným nebo z reakce parafinu s oxidem siřičitým a chlorem s následnou hydrolýzou působením baze za vzniku sulfonátů, použitelné jsou také dialkylsulfosukcináty sodné a amonné o 7 až 12 atomech uhlíku v alkylových částech a olefinsulfonáty, jako materiály, získané reakcí olefinů, zvláště alfa-olefinů o 10 až 20 atomech uhlíku s oxidem sírovým s následnou neutralizací a hydrolýzou reakčního produktu. Výhodnými aniontovými smáčedly jsou alkylbenzensulfonáty sodné s alkylovou částí o 10 až 15 atomech uhlíku a alkylethersulfáty sodné o 16 až 18 atomech uhlíku.

Jako příklad vhodných neiontových smáčedel pro uvedené použití, s výhodou společně s aniontovými smáčedly je možno zvláště uvést reakční produkty ethylenoxidů, obvykle ethylenoxidu s alkylfenoly o 6 až 22 atomech uhlíku, obsahující obvykle 5-25 ethylenoxidových jednotek EO v molekule a také kondenzační produkty alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů o 8 až 18 atomech uhlíku s přímým nebo rozvětveným řetězcem s ethylenoxidem, obvykle obsahující 2 až 30 EO. Další neiontová smáčedla zahrnují alkylpolyglykosidy, estery cukrů, terciární aminoxidy s dlouhým řetězcem, terciární fosfinoxidy s dlouhým řetězcem a dialkylsulfoxidy.

Amfoterní smáčedla nebo smáčedla s obsahem obojetných iontů jsou v prostředcích podle vynálezu

15.05.01

rovněž použitelné, obvykle se však nepoužívají vzhledem k vysokým nákladům na tyto látky. V případě jejich použití jde obvykle o malá množství a prostředek současně obsahuje daleko větší množství běžných syntetických aniontových a neiontových smáčedel.

Prací roztok s obsahem smáčedla bude s výhodou obsahovat 1 až 15 % hmotnostních aniontového smáčedla a 10 až 40 % hmotnostních neiontového smáčedla. Podle dalšího výhodného provedení je systém smáčedel prostý mýdel, odvozených od mastných kyselin o 16 až 12 atomech uhlíku.

Tekutina s bělicím účinkem může také obsahovat builder prací účinnosti, například v množství 5 až 80, s výhodou 10 až 60 % hmotnostních.

Tento builder je možno volit z 1) materiálů pro sequestraci vápníku, 2) materiálů, vyvolávajících srážení, 3) materiálů pro výměnu vápanatých iontů a 4) směsí těchto látek.

Příkladem materiálů pro sequestraci vápníku mohou být polyfosfáty alkalických kovů, jako tripolyfosfát sodný, kyselina nitriltriocetová a její ve vodě rozpustné soli, soli alkalických kovů s kyselinou karboxymethyloxymantarovou, kyselina ethylendiamintetraoctová, kyselina oxydijantarová, mellitová, benzenpolykarboxylová nebo citronová, použít je možno také polyacetalkarboxyláty, popsané v US-A-4144226 a US-A-4146495.

Jako příklad builderů, vyvolávajících srážení, je možno uvést orthofosfát sodný a uhličitan sodný.

Jako příklad materiálů pro výměnu vápenatých iontů lze uvést různé typy ve vodě nerozpustných krystalických nebo amorfních aluminosilikátů, z nichž nejznámější jsou zeolity, například zeolit A, zeolit B (známý také jako zeolit P), zeolit C, zeolit X, zeolit Y a také zeolity P-typu, popsané v EP-A-0384070.

Zvláště může tekutina s bělicím účinkem obsahovat jakýkoliv organický nebo anorganický builder, který šetří životní prostředí, je tedy výhodné nepoužívat buildery na bázi fosfátů, které zatěžují životní prostředí. V případě potřeby je tyto látky možno použít ve velmi malém množství. Vhodnými buildery jsou například uhličitan sodný, kalcit, sodná sůl kyseliny nitriloctové, citrát sodný, karboxymethyloxymalonát, karboxymethyloxysukcinát a ve vodě nerozpustné krystalické nebo amorfní aluminosilikáty, každá z těchto látek může být použita jako hlavní builder jako taková nebo ve směsi s menším množstvím jiných builderů nebo polymerů jako pomocných builderů.

Prostředek s výhodou obsahuje nejvýš 5 % hmotnostních builderů typu uhličitanů, vyjádřeno jako uhličitan sodný, zvláště výhodné je použití nejvýš 2,5 % hmotnostních této látky nebo ještě nižší množství, zejména v případě, že se pH pohybuje v alkalické oblasti až do hodnoty 10.

Kromě již uvedených složek může tekutina s bělicím účinkem obsahovat jakékoliv běžné přísady v množství, v němž se tyto látky běžně užívají při praní tkanin s použitím smáčedel. Jako příklad těchto přísad je možno

uvést pufrы, například uhličitanу, alkanolamidy pro tvorbu pěny, zvláště monoethanolamidy, odvozené od mastných kyselin palmojádrového oleje a mastných kyselin kokosového oleje, látky, snižující tvorbu pěny, jako alkylfosfáty a silikony, látky, bránící opětnému ukládání nečistot, jako jsou karboxymethylcelulóza, s výhodou ve formě sodné soli a ethery alkylcelulózy, stabilizátory jako deriváty kyseliny fosfonové (typu Dequest^R), látky, změkčující tkaniny, anorganické soli a pufrы alkalické povahy, jako sulfát sodný a křemičitan sodný nebo ve velmi malém množství fluorescenční látky, enzymy, jako proteázy, celulázy, lipázy, amylázy a oxidázy, germicidní látky a barviva.

Do prostředku je možno zařadit také látky, sequestrující kovy, jako EDTA a deriváty kyseliny fosfonové, jako EDTMP, to znamená ethylendiamintetramethylenfosfonát, převážně ke zlepšení stálosti citlivých složek, například enzymů, fluorescenčních látek a parfémů za předpokladu, že bude zachována bělicí účinnost. S výhodou je však prostředek prostý sequestračních látek na bazi přechodného kovu, odlišných od používané organické sloučeniny.

Vynález je založen na katalytickém bělení substrátu působením atmosferického kyslíku nebo vzduchu, na druhé straně je však možno do prostředku zařadit malé množství peroxidu vodíku nebo systému na bazi peroxidů nebo systému, z něhož se peroxidy mohou tvořit. S výhodou je však prostředek prostý těchto látek.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Syntéza katalyzátoru vzorce (A):

(i) Příprava ligandu MeN4Py:

Prekursor N4Py.HClO₄ je možno připravit následujícím způsobem: ke 3 g, 15,1 mmol pyridylketonoximu se přidá 15 ml ethanolu, 15 ml koncentrovaného roztoku amoniaku a 1,21 g, 15,8 mmol octanu amonného. Roztok se vaří pod zpětným chladičem. Pak se k roztoku po malých podílech přidá 4,64 g zinku. Po ukončeném přidávání zinku se směs ještě 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem a pak se nechá zchladnout na teplotu místnosti. Roztok se zfiltruje a přidá se 15 ml vody. Přidá se pevný hydroxid sodný až do pH vyššího než 10 a roztok se extrahuje 3 x 20 ml methylenchloridu. Organické vrstvy se vysuší síranem sodným a odpaří do sucha. Tímto způsobem se ve výtěžku 85 % získá 2,39 g, 12,9 mmol bis(pyridin-2-yl)methylaminu ve formě bezbarvého oleje s následujícími vlastnostmi:

¹H NMR (360 MHz, CDCl₃): δ 2,64 (s, 2H, NH₂), 5,18 (s, 1H, CH), 6,93 (m, 2H, pyridin), 7,22 (m, 2H, pyridin), 7,41 (m, 2H, pyridin), 8,32 (m, 2H, pyridin), ¹³C NMR (CDCl₃): δ 62,19 (CH), 121,73 (CH), 122,01 (CH), 136,56 (CH), 149,03 (CH), 162,64 (Cq).

K 4,06 g, 24,28 mmol pikolylchloridhydrochloridu se při teplotě 0 °C přidá 4,9 ml 5 N roztoku hydroxidu sodného. Emulze se přidá pomocí injekční stříkačky k 2,3 g, 12,4 mmol bis(pyridin-2-yl)methylaminu při teplotě 0 °C. Ke vzniklé směsi se přidá ještě 5 ml 5 N roztoku hydroxidu sodného. Po zteplání na teplotu místnosti se

směs energicky míchá 40 hodin. Pak se směs uloží do ledové lázně a přidává se kyselina chloristá až do pH nižšího než 1, čímž dojde k vysrážení pevné hnědé látky. Tato hnědá sraženina se odfiltruje a nechá se překrystalovat z vody. Za míchání se směs nechá zchladnout na teplotu místnosti, čímž dojde k vysrážení světle hnědé pevné látky, která se odfiltruje, promyje se chladnou vodou a usuší na vzduchu. Tímto způsobem se získá 1,47 g produktu.

Z 0,5 g chloristanu N4Py, připraveného svrchu uvedeným způsobem, se získá volný amin vysrážením soli pomocí 2N roztoku hydroxidu sodného s následnou extrakcí methylenchloridem. K volnému aminu se pod argonem přidá 20 ml bezvodého tetrahydrofuranu, čerstvě destilovaného z LiAlH_4 . Směs se míchá a chladí na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ v lázni alkoholu a suchého ledu. Pak se přidá 1 ml 2,5 N roztoku butyllithia v hexanu, čímž se roztok okamžitě zbarví tmavě červeně. Směs se nechá zteplat na $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a přidá se 0,1 ml methyljodidu. Teplota se udržuje 1 hodinu na $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Pak se přidá 0,5 g chloridu amonného a směs se odpaří ve vakuu. K odparku se přidá voda a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem. Dichlormethanová vrstva se vysuší síranem sodným, zfiltruje a odpaří, čímž vznikne 0,4 g odparku. Odparek se čistí krystalizací z ethylacetátu a hexanu, čímž se ve výtěžku 50 % získá 0,2 g krémově zbarveného prášku s následujícími vlastnostmi:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2,05 (s, 3H, CH_3), 4,01 (s, 4H, CH_2), 6,92 (m, 2H, pyridin), 7,08 (m, 2H, pyridin), 7,39 (m, 4H, pyridin), 7,60 (m, 2H, pyridin), 7,98 (d, 2H, pyridin), 8,41 (m, 2H, pyridin), 8,57 (m, 2H, pyridin). ^{13}C NMR (100,55 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21,7

(CH₃), 58,2 (CH₂), 73,2 (Cq), 121,4 (CH), 121,7 (CH), 123,4 (CH), 123,6 (CH), 136,0 (CH), 148,2 (Cq), 148,6 (Cq), 160,1 (Cq), 163,8 (Cq).

(ii) Syntéza komplexu [(MeN₄Py)Fe(CH₃CN)](ClO₄)₂,
Fe(MeN₄Py):

K roztoku 0,27 g MeN₄Py ve 12 ml směsi 6 ml acetonitrilu a 6 ml methanolu se přidá 350 mg Fe(ClO₄)₂.6H₂O, okamžitě dojde ke tmavě červenému zbarvení. Ke směsi se přidá 0,5 g chloristanu sodného, okamžitě se vytvoří oranžově červená sraženina. Po 5 minutách míchání a zpracování pomocí ultrazvuku, se sraženina izoluje filtrací a suší se ve vakuu při 50 °C. Tímto způsobem se ve výtěžku 70 % získá 350 mg oranžově červeného prášku s následujícími vlastnostmi.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ (ppm) 2,15, (CH₃CN), 2,28 (s, 3H, CH₃), 4,2 (ab, 4H, CH₂), 7,05 (d, 2H, pyridin), 7,38 (m, 4H, pyridin), 7,71 (2t, 4H, pyridin), 7,98 (t, 2H, pyridin), 8,96 (d, 2H, pyridin), 9,06 (m, 2H, pyridin).
UV/Vis (acetonitril) [λ_{max}, nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹)]: 381 (8400), 458 nm (6400).

Analýza pro C₂₅H₂₆CO₂FeN₆O₈:

vypočteno C 46,11, H 3,87, N 12,41, Cl 10,47, Fe 8,25
nalezeno C 45,49, H 3,95, N 12,5, Cl 10,7, Fe 8,12.
Hmotové spektrum ESP (napětí 17 V v CH₃CN): m/z 218,6
[MeN₄PyFe]²⁺, 239,1 [MeN₄PyFeCH₃CN]²⁺.

Příklad 2

Syntéza katalyzátoru obecného vzorce (A):

15.05.01

(i) Syntéza ligandu BzN4Py:

K 1 g ligandu N4Py, připraveného svrchu uvedeným způsobem, se přidá pod argonem 20 ml bezvodého tetrahydrofuranu, čerstvě destilovaného z LiAlH_4 . Směs se míchá a chladí na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ v lázni s alkoholem a suchým ledem. Přidají se 2 ml 2,5 N roztoku butyllithia v hexanu, čímž dojde ke změně barvy roztoku na tmavě červenou teplota se nechá stoupnout na $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a přidá se 0,4 ml benzylbromidu. Pak se směs míchá přes noc a současně se nechá zteplat na $25\text{ }^\circ\text{C}$. Po této době se přidá 0,5 g chloridu amonného a směs se odpaří ve vakuu. K odparku se přidá voda a vodná vrstva se extrahuje dichlormethanem. Dichlormethanová vrstva se vysuší síranem sodným, zfiltruje a odpaří na 1 g hnědého olejovitého odparku. Podle NMR spektroskopie tento produkt není čistý, avšak neobsahuje žádnou výchozí látku N4Py. Odparek se užije bez dalšího čištění.

(ii) Syntéza komplexu $[(\text{BzN}_4\text{Py})\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$,
 $\text{Fe}(\text{BzN}_4\text{Py})$:

K roztoku 0,2 g odparku z předchozího stupně v 10 ml směsi 5 ml acetonitrilu a 5 ml methanolu se přidá 100 ml $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, okamžitě se vytvoří tmavě červené zbarvení. Ke směsi se přidá 0,25 g chloristanu sodného a směs se nechá přes noc difundovat ethylacetát. Vytvoří se červené krystalky, které se oddělí filtrací a promyje methanolem. Tímto způsobem se získá 70 mg červeného prášku s následujícími vlastnostmi:

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ (ppm) 2,12 (s, 3H, CH_3CN), 3,65+4,1 (ab, 4H, CH_2), 4,42 (s, 2H, CH_2 -benzyl), 6,84 (d, 2H, pyridin), 7,35 (m, 4H, pyridin), 7,45 (m, 3H,

benzen) 7,65 (m, 4H, benzen+pyridin), 8,08 (m, 4H, pyridin), 8,95 (m, 4H, pyridin).

UV/Vis (acetonitril) [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 380 (7400), 458 nm (5500).

Hmotové spektrum ESP (napětí 17 V v CH_3CN): m/z 256,4 $[\text{BzN}_4\text{Py}]^{2+}$, 612 $[\text{BzN}_4\text{PyFeClO}_4]^+$

Příklad 3

Syntéza katalyzátorů vzorce (C):

Všechny reakce se provádějí v atmosféře dusíku, pokud není výslovně uvedeno jinak. Všechna reakční činidla a rozpouštědla byla získána od firmy Aldrich nebo Across a byla ihned použita, není-li uvedeno jinak. Petrolether s teplotou varu 40 až 60 °C byl destilován při použití rotačního odpařovače před použitím jako eluční činidlo. Rychlá chromatografie na sloupci byla prováděna na silikagelu 60 (Merck) nebo oxidu hlinitém 90 (aktivita II až III podle Brockmanna). ^1H NMR (300 MHz) a ^{13}C NMR (75 MHz) se zaznamenává v CDCl_3 , není-li uvedeno jinak. Hodnoty jsou uváděny pomocí běžných zkratk, pro kvintet je užita zkratka p.

Syntéza výchozích materiálů pro syntézu ligandů

Syntéza N-benzylaminoacetonitrilu.

5,35 g, 50 mmol N-benzylaminu se rozpustí v 50 ml směsi vody a methanolu v poměru 1:4. Přidá se 30% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové až do dosažení pH 7,0. Pak se přidá 2,45 g, 50 mmol NaCN. Po zchlazení na 0 °C se přidá ještě 4,00 g, 50 mmol 35% vodného roztoku formaldehydu. Průběh reakce se sleduje pomocí TLC (oxid hlinitý, směs EtOAc a Et_3N v poměru 9:1, reakce se nechá

probíhat, pokud je možno prokázat benzylamin. Pak se methanol odpaří ve vakuu a zbývající olejovitý zbytek se rozpustí ve vodě. Vodná fáze se extrahuje 3 x 50 ml methylenchloridu. Organická vrstva se oddělí a rozpozštědlo se odpaří ve vakuu. Oparek se čistí destilací při použití kuličkového chladiče ($p = 20 \text{ mm Hg}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$), čímž se ve výtěžku 60 % získá 4,39 g, 30 mmol N-benzylaminoacetonitrilu ve formě bezbarvého oleje. ^1H NMR: δ 7,37-7,30 (m, 5H), 3,94 (s, 2H), 3,57 (s, 2H), 1,67 (br s, 1H), ^{13}C NMR: δ 137,74, 128,58, 128,46, 128,37, 127,98, 127,62, 117,62, 117,60, 52,24, 36,19.

Syntéza N-ethylaminoacetonitrilu.

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza N-benzylaminoacetonitrilu. Detekce se provádí tak, že se TLC plotna ponoří do roztoku KMnO_4 a zahřívá se tak dlouho, až se objeví jasně zbarvené skvrny. Při použití 2,25 g, 50 mmol ethylaminu jako výchozí látky, se ve výtěžku 16 % získá 0,68 g, 8,1 mmol N-ethylaminoacetonitrilu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 3,60 (s, 2H), 2,78 (q, $J=7,1$, 2H), 1,22 (br s, 1H), 1,14 (t, $J=7,2$, 3H),

^{13}C NMR: δ 117,78, 43,08, 37,01, 14,53.

Syntéza N-ethylethylen-1,2-diaminu.

Syntéza této látky se provádí způsobem podle publikace Hageman, J. Org. Chem., 14, 1949, 616, 634, jako výchozí látka se použije N-ethylaminoacetonitril.

Syntéza N-benzylethylen-1,2-diaminu.

890 mg, 22,4 mmol hydroxidu sodného se rozpustí ve

20 ml 96% ethanolu, postup trvá téměř 2 hodiny. Pak se přidá 2,92 g, 20 mmol N-benzylaminoacetonitrilu a 0,5 g Raneyova niklu. Pak se směs udržuje pod tlakem vodíku přibližně 0,3 MPa tak dlouho, až ustane příjem vodíku. Směs se zfiltruje přes vrstvu celitu a zbytek se promyje ethanolem. Filtr by neměl být usušen vzhledem k tomu, že Raneyův nikl je hořlavý. Celit s obsahem Raneyova niklu se rozruší vložení směsi do zředěné kyseliny, čímž se počne vyvíjet plyn. Ethanol se odpaří ve vakuu a odparek se rozpustí ve vodě. Po přidání 5 N vodného roztoku hydroxidu sodného se vyloučí produkt ve formě oleje, který se extrahuje 3 x 20 ml chloroformu. Po odpaření rozpouštědla ve vakuu je možno pomocí ^1H NMR prokázat přítomnost benzylaminu. Složky se dělí chromatografií na sloupci silikagelu při použití směsi MeOH:EtOAc:Et₃N = 1:8:1), čímž se získá benzylamin, načež se užije tatáž směs rozpouštědel v poměru 5:4:1. K detekci se užije oxid hlinitý jako pevná fáze při TLC, čímž se ve výtěžku 69 % získá 2,04 g, 13,6 mmol čistého N-benzylethylen-1,2-diaminu.

^1H NMR: δ 7,33-7,24 (m, 5H), 3,80 (s, 2H), 2,82 (t, J=5,7, 2H), 2,69 (t, J=5,7, 2H), 1,46 (br s, 3H),
 ^{13}C NMR: δ 140,37, 128,22, 127,93, 126,73, 53,73, 51,88, 41,66.

Syntéza 2-acetoxymethyl-5-methylpyridinu.

31,0 g, 290 mmol 2,5-lutidinu, 180 ml kyseliny octové a 30 ml 30% peroxidu vodíku se zahřívá 3 hodiny na teplotu 70 až 80 °C. Pak se přidá ještě 24 ml 30% peroxidu vodíku a směs se ještě 16 hodin zahřívá na teplotu 60 až 70 °C. Většina směsi peroxidu vodíku, vody, kyseliny octové a kyseliny peroctové se odstraní ve vakuu na rotačním odpařovači při teplotě vodní lázně 50 °C při

tlaku 2 kPa. Výsledná směs, obsahující N-oxid se po kapkách přidá k anhydridu kyseliny octové za varu pod zpětným chladičem. Reakce je vysoce exotherní a řídí se pomalým přidáváním. Po zahřívání na teplotu varu pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny se po kapkách přidává methanol. Tato reakce je vysoce exotherní. Výsledná směs se vaří ještě 30 minut pod zpětným chladičem. Po odpaření methanolu na rotačním odpařovači při teplotě 50 °C a tlaku 2 kPa, se výsledná směs čistí destilací s použitím kuličkového chladiče (tlak 2,6 kPa, teplota 150 °C). Získá se čirý olej, který stále ještě obsahuje kyselinu octovou. Tento olej se odstraní extrakcí methylenchloridem a promytím nasyceným hydrogenuhličitanem sodným, čímž se ve výtěžku 72 % získá čistý acetát 2-acetoxymethyl-5-methylpyridinu v množství 34,35 g, 208 mmol jako žlutavý olej.

^1H NMR: δ 8,43 (s, 1H), 7,52 (dd, $J=7,8$, $J=1,7$, 1H), 7,26 (d, $J=7,2$, 1H), 5,18 (s, 2H), 2,34 (s, 3H), 2,15 (s, 3H),
 ^{13}C NMR: δ 170,09, 152,32, 149,39, 136,74, 131,98, 121,14, 66,31, 20,39, 17,66.

Syntéza 2-acetoxymethyl-5-ethylpyridinu.

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza 2-acetoxymethyl-5-methylpyridinu. Vychází se z 35,10 g, 290 mmol 5-ethyl-2-methylpyridinu, čímž se ve výtěžku 89 % získá 46,19 g, 258 mmol čistého 2-acetoxymethyl-5-ethylpyridinu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 8,47 (s, 1H), 7,55 (d, $J=7,8$, 1H), 7,29 (d, $J=8,1$, 1H), 2,67 (q, $J=7,8$, 2H), 2,14 (s, 3H), 1,26 (t, $J=7,77$, 3H),

^{13}C NMR: δ 170,56, 152,80, 149,11, 138,47, 135,89, 121,67, 66,72, 25,65, 20,78, 15,13.

Syntéza 2-acetoxymethyl-3-methylpyridinu.

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza 2-acetoxymethyl-5-methylpyridinu. Jediným rozdílem je skutečnost, že se nejprve provádí destilace při použití kuličkového chladiče a pak extrakce. Podle výsledků ^1H NMR se získá směs acetátu a odpovídající alkoholu. Při použití 31,0 g, 290 mmol 2,3-pikolinu se ve výtěžku 89 %, přepočítáno na čistý acetát, získá 46,19 g, 258 mmol čistého 2-acetoxymethyl-3-methylpyridinu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 8,45 (d, $J=3,9$, 1H), 7,50 (d, $J=8,4$, 1H), 7,17 (dd, $J=7,8$, $J=4,8$, 1H), 5,24 (s, 2H), 2,37 (s, 3H), 2,14 (s, 3H).

Syntéza 2-hydroxymethyl-5-methylpyridinu.

30 g, 182 mmol 2-acetoxymethyl-5-methylpyridinu se rozpustí ve 100 ml 4 N roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs se vaří pod zpětným chladičem tak dlouho, až je možno pomocí TLC na silikagelu při použití směsi triethylaminu, ethylacetátu a petroletheru s teplotou varu 40 až 60 °C v poměru 1:9:19 prokázat úplnou nepřítomnost acetátu, což obvykle trvá 1 hodinu. Pak se směs zchladí, pH se upraví na hodnotu vyšší než 11 a směs se extrahuje 3 x 50 ml dichlormethanu, načež se rozpouštědlo odpaří ve vakuu. Po destilaci s použitím kuličkového chladiče při tlaku 2,6 kPa a teplotě 130 °C se ve výtěžku 84 % získá 18,80 g, 152 mmol čistého 2-hydroxymethyl-5-methylpyridinu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 8,39 (s, 1H), 7,50 (dd, $J=7,8$, $J=1,8$, 1H), 7,15 (d, $J=8,1$, 1H), 4,73 (s, 2H), 3,83 (br s, 1H), 2,34 (s, 3H),

15.05.01

^{13}C NMR: δ 156,67, 148,66, 137,32, 131,62, 120,24, 64,12, 17,98.

Syntéza 2-hydroxymethyl-5-ethylpyridinu.

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza 2-hydroxymethyl-5-methylpyridinu. Vychází se ze 40 g, 223 mmol 2-acetoxymethyl-5-ethylpyridinu, čímž se ve výtěžku 85 % získá 26,02 g, 189 mmol čistého 2-hydroxymethyl-5-ethylpyridinu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 8,40 (d, $J=1,2$, 1H), 7,52 (dd, $J=8,0$, $J=2,0$, 1H), 7,18 (d, $J=8,1$, 1H), 4,74 (s, 2H), 3,93 (br s, 1H), 2,66 (q, $J=7,6$, 2H), 1,26 (t, $J=7,5$, 3H),

^{13}C NMR: δ 156,67, 148,00, 137,87, 136,13, 120,27, 64,07, 25,67, 15,28.

Syntéza 2-hydroxymethyl-3-methylpyridinu.

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza 2-hydroxymethyl-5-methylpyridinu. Vychází se z 25 g, 152 mmol 2-acetoxymethyl-3-methylpyridinu (přepočítáno na směs), čímž se ve výtěžku 83 % získá 15,51 g, 126 mmol čistého 2-hydroxymethyl-3-methylpyridinu ve formě žlutavého oleje.

^1H NMR: δ 8,40 (d, $J=4,5$, 1H), 7,47 (d, $J=7,2$, 1H), 7,15 (dd, $J=7,5$, $J=5,1$, 1H), 4,85 (br s, 1H), 4,69 (s, 1H), 2,22 (s, 3H),

^{13}C NMR: δ 156,06, 144,97, 137,38, 129,53, 121,91, 61,38, 16,30.

(i) Syntéza ligandů

Syntéza N-methyl-N,N',N'-tris(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diaminu(L1)

Ligand L1 (srovnávací) se připraví podle publikace Bernal, Ivan; Jensen, Inge, Margrethe; Jensen, Kenneth B.; McKenzie, Christine J.; Toftlund, Hans; Tuchagues, Jean-Pierre; J. Chem. Soc. Dalton Trans.; 22, 1995, 3667-3676.

Syntéza N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin (L2, MeTrilen)

5,00 g, 40,7 mmol 2-hydroxymethyl-3-methylpyridinu se rozpustí ve 30 ml dichlormethanu. Za chlazení ledovou lázní se po kapkách přidá 30 ml thionylchloridu. Výsledná směs se 1 hodinu míchá a pak se rozpouštědla odpaří ve vakuu na rotačním odpařovači až do tlaku 2,6 kPa při teplotě 50 °C. K výsledné směsi se přidá 25 ml dichlormethanu. Pak se po kapkách přidá ještě vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci 5 N až do pH vodného roztoku 11 nebo vyššího. Reakční směs se na začátku vaří vzhledem k tomu, že část thionylchloridu je ještě přítomna. Pak se přidá 502 mg, 6,8 mmol N-methylethylen-1,2-diaminu a ještě 10 ml 5 N vodného roztoku hydroxidu sodného. Pak se reakční směs míchá 45 hodin při teplotě místnosti. Směs se vlije do 200 ml vody a zkontroluje se hodnota pH, která má být alespoň 14, jinak je třeba přidat 5 N vodný roztok hydroxidu sodného. Reakční směs se extrahuje 3krát nebo 4krát 50 ml dichlormethanu, to znamená tak dlouho, až není možno prokázat pomocí TLC žádný produkt. Organické fáze se spojí, vysuší a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu. Tímto způsobem se získá N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin jako světle žlutý olej. Tento olej se dále čistí chromatografií na sloupci při použití oxidu hlinitého 90 (aktivita II až III podle Brockmanna), jako eluční činidlo se užije směs

triethylaminu, ethylacetátu a petroletheru s teplotou varu 40 až 60 °C v objemovém poměru 1:9:10, postupuje se tak dlouho, až jsou podle TLC odstraněny veškeré nečistoty. TLC se provádí na oxidu hlinitém při použití téhož systému rozpouštědel, R_f je přibližně 0,9.

Sloučenina se vymývá při použití směsi ethylacetátu a triethylaminu v poměru 9:1. Tímto způsobem se ve výtěžku 63 % získá 1,743 g, 4,30 mmol ligandu L2.

^1H NMR: δ 8,36 (d, $J = 3,0$, 3H), 7,40-7,37 (m, 3H), 7,11-7,06 (m, 3H), 3,76 (s, 4H), 3,48 (s, 2H), 2,76-2,71 (m, 2H), 2,53-2,48 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,12 (s, 6H), 2,05 (s, 3H);

^{13}C NMR: δ 156,82, 156,77, 145,83, 145,67, 137,61, 133,14, 132,72, 122,10, 121,88, 62,32, 59,73, 55,19, 51,87, 42,37, 18,22, 17,80.

Syntéza N-ethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin (L3, EtTrilen).

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza při výrobě ligandu L2. Vychází se z 25,00 g, 203 mmol 3-hydroxymethyl-3-methylpyridinu a 2,99 g, 34,0 mmol N-ethylethylen-1,2-diaminu, čímž se ve výtěžku 84 % získá 11,49 g, 28,5 mmol ligandu L3. Chromatografie na sloupci se provádí při použití oxidu hlinitého a směsi $\text{Et}_2\text{N}:\text{EtOAc}:\text{petroletheru}$ s teplotou varu 40 až 60 °C v objemovém poměru 1:9:30, načež se užije směs $\text{Et}_3\text{N}:\text{EtOAc}$ v objemovém poměru 1:9.

^1H NMR: δ 8,34-8,30 (m, 3H), 7,40-7,43 (m, 3H), 7,09-7,03 (m, 3H), 3,71 (s, 4H), 3,58 (s, 2H), 2,64-2,59 (m, 2H), 2,52-2,47 (m, 2H), 2,43-2,36 (m, 2H), 2,31 (s, 3H), 2,10 (s, 6H), 0,87 (t, $J = 7,2$, 3H);

^{13}C NMR: δ 157,35, 156,92, 145,65, 137,61, 133,14,

132,97, 122,09, 121,85, 59,81, 59,28, 51,98, 50,75,
48,02, 18,27, 17,80, 11,36.

Syntéza N-benzyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-
-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin (L4, BzTrilen)

Syntéza se provádí analogicky jako syntéza ligandu
L2. Vychází se z 3,00 g, 24,4 mmol 2-hydroxymethyl-3-
-methylpyridinu a 610 mg, 4,07 mmol N-benzylethylen-1,2-
-diaminu, čímž se ve výtěžku 72 % získá 1,363 g, 2,93
mmol ligandu L4. Chromatografie se provádí na sloupci
oxidu hlinitého při použití směsi Et₃N:EtOAc:petroetheru
s teplotou varu 40 až 60 °C v objemovém poměru 1:9:10.

¹H NMR: δ 8,33-8,29 (m, 3H), 7,37-7,33 (m, 3H), 7,21-7,03
(m, 8H), 3,66 (s, 4H), 3,60 (s, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,72-
2,67 (m, 2H), 2,50-2,45 (m, 2H), 2,23 (s, 3H), 2,03 (s,
6H);

¹³C NMR: δ 157,17, 156,96, 145,83, 145,78, 139,29,
137,91, 137,80, 133,45, 133,30, 128,98, 127,85, 126,62,
122,28, 122,22, 59,99, 58,83, 51,92, 51,54, 18,40, 17,95.

Syntéza N-hydroxyethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-
-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin (L5)

Syntéza se provádí analogicky jako syntéza ligandu
L6. Vychází se z 3,49 g, 28,4 mmol 2-hydroxymethyl-3-
-methylpyridinu a 656 mg, 6,30 mmol N-hydroxyethyl-
ethylen-1,2-diaminu, čímž se po sedmi dnech ve výtěžku
14 % získá 379 mg, 0,97 mmol ligandu L5.

¹H NMR: δ 8,31-8,28 (m, 3H), 7,35-7,33 (m, 3H), 7,06-7,00
(m, 3H), 4,71 (br s, 1H), 3,73 (s, 4H), 3,61 (s, 2H),
3,44 (t, J=5,1, 2H), 2,68 (s, 4H), 2,57 (t, J=5,0, 2H),
2,19 (s, 3H), 2,10 (s, 6H);

¹³C NMR: δ 157,01, 156,88, 145,91, 145,80, 137,90,

15.05.01

137,83, 133,30, 131,89, 122,30, 121,97, 59,60, 59,39,
57,95, 56,67, 51,95, 51,22, 18,14, 17,95.

Syntéza N-methyl-N,N',N'-tris(5-methylpyridin-2-
-ylmethyl)ethylen-1,2-diaminu (L6)

2,70 g, 21,9 mmol 2-hydroxymethyl-5-methylpyridinu
se rozpustí ve 25 ml dichlormethanu. Pak se po kapkách za
chlazení ledovou lázní přidá 25 ml thionylchloridu.
Výsledná směs se 1 hodinu míchá a rozpouštědlo se odpaří
ve vakuu na rotačním odpařovači až do tlaku 2,6 kPa při
teplotě $\pm 35^{\circ}\text{C}$, zbývající olej se užije přímo pro
syntézu ligandů vzhledem k tomu, že je z literatury
známo, že volné pikolylchloridy jsou poněkud nestálé a
vyvolávají slzení. K výsledné směsi se přidá 25 ml
dichlormethanu a 360 mg, 4,86 mmol N-methylethylen-1,2-
-diaminu. Pak se po kapkách přidává 5 N vodný roztok
hydroxidu sodného. Na počátku reakce probíhá bouřlivě
vzhledem k tomu, že je ještě přítomna část
thionylchloridu. Vodná vrstva se upraví na pH 10 a přidá
se ještě 4,38 ml 5 N roztoku hydroxidu sodného. Pak se
reakční směs míchá tak dlouho, až je možno v odebraném
vzorku prokázat úplnou přeměnu, obvykle 7 dnů. Pak se
reakční směs extrahuje 3 x 25 ml dichlormethanu.
Organické fáze se spojí, vysuší a rozpouštědlo se odpaří
ve vakuu. Produkt se dále čistí chromatografií na sloupci
oxidu hlinitého 90 (aktivita II až III podle Brockmanna),
jako eluční činidlo se užije směs triethylaminu,
ethylacetátu a petroletheru s teplotou varu 40 až 60 $^{\circ}\text{C}$ v
objemovém poměru 1:9:10, postupuje se tak dlouho, až
podle TLC byly odstraněny veškeré nečistoty. TLC se
provádí rovněž na oxidu hlinitém při použití téhož
rozpouštědla, R_f je přibližně 0,9. Jako eluční činidlo se
užije ethylacetát a triethylamin v objemovém poměru 9:1,

čímž se ve výtěžku 36 % získá 685 mg, 1,76 mmol ligandu L6 ve formě světle žlutého oleje.

^1H NMR: δ 8,31 (s, 3H), 7,43–7,35 (m, 5H), 7,21 (d, $J=7,8$ 1H), 3,76 (s, 4H), 3,56 (s, 2H), 2,74–2,69 (m, 2H), 2,63–2,58 (m, 2H), 2,27 (s, 6H), 2,16 (s, 3H);

^{13}C NMR: δ 156,83, 156,43, 149,23, 149,23, 149,18, 136,85, 136,81, 131,02, 122,41, 122,30, 63,83, 60,38, 55,53, 52,00, 42,76, 18,03.

Syntéza N-methyl-N,N',N'-tris(5-ethylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diaminu (L7)

Syntéza se provádí analogickým způsobem jako syntéza ligandu L6. Vychází se z 3,00 g, 21,9 mmol 2-hydroxymethyl-5-ethylpyridinu a z 360 mg, 4,86 mmol N-methylethylen-1,2-diaminu, čímž se po sedmi dnech ve výtěžku 26 % získá 545 mg, 1,26 mmol ligandu L7.

^1H NMR: δ 8,34, (s, 3H), 7,44–7,39 (m, 5H), 7,26 (d, $J=6,6$, 1H), 3,80 (s, 4H), 3,59 (s, 2H), 2,77–2,72 (m, 2H), 2,66–2,57 (m, 8H), 2,18 (s, 3H), 1,23 (t, $J=7,5$, 9H);

^{13}C NMR: δ 157,14, 156,70, 148,60, 148,53, 137,25, 135,70, 122,59, 122,43, 63,91, 60,48, 55,65, 52,11, 42,82, 25,73, 15,36.

(ii) Syntéza komplexů kovů a ligandu

Syntéza N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin.chlorid
železnatý. PF_6 ([L2Fe(II)Cl] PF_6)

51,2 mg, 257 mikromol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí ve 2,5 ml směsi methanolu a vody v poměru 1:1. Roztok se zahřeje na 50 °C a pak se přidá 100 mg, 257 mikromol ligandu L2,

N-methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diaminu ve 2,0 ml směsi methanolu a vody v poměru 1:1. Pak se po kapkách přidá ještě 86,4 mg, 514 mikromol NaPF₆ v 2,5 ml vody. Směs se zchladí na teplotu místnosti, zfiltruje a suší ve vakuu při teplotě místnosti a při tlaku 6,65 Pa. Tímto způsobem se ve výtěžku 93 % získá 149 mg, 239 mikromol komplexu [L2Fe(II)Cl]PF₆ ve formě žluté pevné látky.

¹H NMR (CD₃CN, paramagnetické): δ 167,17, 142,18, 117,01, 113,34, 104,79, 98,62, 70,77, 67,04, 66,63, 58,86, 57,56, 54,49, 51,68, 48,56, 45,90, 27,99, 27,36, 22,89, 20,57, 14,79, 12,14, 8,41, 8,16, 7,18, 6,32, 5,78, 5,07, 4,29, 3,82, 3,43, 2,91, 2,05, 1,75, 1,58, 0,94, 0,53, -0,28, -1,25, -4,82, -18,97, -23,46.

Syntéza N-ethyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin.chlorid
železnatý.PF₆([L3Fe(II)Cl]PF₆)

Syntéza se provádí analogicky jako syntéza [L2Fe(II)Cl]PF₆.

Vychází se z 104 mg, 257 mikromol ligandu L3, čímž se ve výtěžku 89 % získá 146 mg, 229 mikromol komplexu [L3Fe(II)Cl]PF₆ jako žlutá pevná látka.

¹H NMR (CD₃CN, paramagnetické): δ 165,61, 147,20, 119,23, 112,67, 92,92, 63,14, 57,44, 53,20, 50,43, 47,80, 28,59, 27,09, 22,48, 8,55, 7,40, 3,63, 2,95, 2,75, 2,56, 2,26, 1,75, 1,58, 0,92, 0,74, -0,28, -1,68, -2,68, -12,36, -28,75.

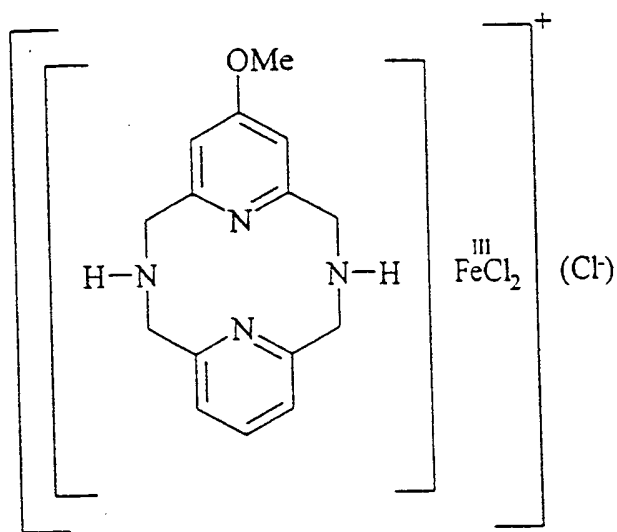
Syntéza N-benzyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin.chlorid
železnatý.PF₆([L4Fe(II)Cl]PF₆)

Tato syntéza se provádí analogicky jako syntéza komplexu $[L2Fe(II)Cl]PF_6$. Vychází se z 119,5 mg, 257 mikromol ligandu L4, čímž se ve výtěžku 95 % získá 172 mg, 229 mikromol svrchu uvedeného komplexu ve formě žluté pevné látky.

1H NMR (CD_3CN , paramagnetické): δ 166,33, 145,09, 119,80, 109,45, 92,94, 57,59, 52,83, 47,31, 28,40, 27,89, 16,28, 11,05, 8,70, 8,45, 7,69, 6,99, 6,01, 4,12, 2,89, 2,71, 1,93, 1,56, -0,28, -1,68, -2,58, -11,40, -25,32.

Příklad 4

Syntéza katalyzátoru vzorce (H)



kde

R_2 až $R_8=H$, $R_1=4-MeO$, $x=1$, $y=1$, $z=1$, $X=Cl$, $n=2$, $Y=Cl^-$, $p=1$.

(i) Syntéza ligandu 2,11-diaza[3.3]-(4-methoxy)(2,6)pyridinophanu, $((4OMe)LN_1H_2)$

4-chlor-2,6-pyridyldimethylester (2)

Směs 12,2 g, 60 mmol 4-hydroxy-2,6-

-pyridindikarboxylové kyseliny a 41,8 g, 200 mmol chloridu fosforečného ve 100 ml tetrachlormethanu se vaří pod zpětným chladičem tak dlouho, až se přestane vyvíjet chlorovodík. Pak se pomalu přidá 50 ml absolutního methanolu. Po zchlazení se všechen těkavý materiál odstraní. Pak se směs vlije do 200 ml směsi vody a ledu. Diester okamžitě krystalizuje a oddělí se filtrací. Výtěžek je 70 %.

^1H NMR (200 MHz, H_2O) δ 7,60 (2H, s), 4,05 (6H, s).

4-methoxy-2,6-pyridindimethanol (4)

1 g, 44 mmol kovového sodíku se rozpustí ve 200 ml bezvodého methanolu. Pak se přidá 9,2 g, 40 mmol 4-chlor-2,6-pyridyldimethylesteru a směs se 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem, čímž se získá čistý 4-methoxy-2,6-pyridyl dimethylester. K získanému roztoku se při teplotě místnosti po malých podílech přidá 9,1 g, 240 mmol hydroborátu sodného a směs se vaří pod zpětným chladičem ještě 16 hodin. Pak se přidá 30 ml acetonu a roztok se ještě 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem. Po odstranění těkavého materiálu se zbytek zahřívá se 60 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu a uhličitanu sodného. Po zředění 80 ml vody se produkt kontinuálně extrahuje chloroformem 2 až 3 dny. Odpařením chloroformu se ve výtěžku 83 % získá 4-methoxy-2,6-pyridindimethanol. ^1H NMR (200 MHz, H_2O) δ 6,83 (2H, s), 5,30 (2H, s), 4,43 (4H, s), 3,82 (3H, s).

4-methoxy-2,6-dichlormethylpyridin (5)

Tato syntéza se provádí způsobem, popsáním v literatuře.

N,N'-ditosyl-2,11-diaza[3.3]-(4-methoxy) (2,6)pyridinophan

Tato látka se získá postupem, analogickým postupům, popsaným v literatuře. Získaný produkt se získá v praktické čisté formě ve výtěžku 95 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 7,72 (4H, d, $J=7$ Hz), 7,4 (1H, t, $J=6$ Hz), 7,35, (4H, d, $J=7$ Hz), 7,1 (1H, d, $J=6$ Hz), 6,57 (2H, s), 4,45 (4H, s), 4,35 (4H, s), 3,65 (3H, s), 2,4 (6H, s).

2,11-diaza[3.3]-(4-methoxy) (2,6)pyridinophan

Postupuje se způsobem, podobným svrchu popsaného postupu. Získaný surový produkt se čistí chromatografií na oxidu hlinitém při použití směsi methylenchloridu a methanolu v poměru 95:5, výtěžek je 65 %.

^1H NMR (CDCl_3 , 250 MHz): 7,15 (1H, t, $J=6$ Hz), 6,55 (1H, d, $J=6$ Hz), 6,05 (2H, s), 3,95 (4H, s), 3,87 (4H, s), 3,65 (3H, s).

Hmotové spektrum (EI): $M^+ = 270$ (100 %)

(ii) Syntéza komplexu $[\text{Fe}(\text{4OMeLN}_4\text{H}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$

270 mg, 1 mmol 2,11-diaza[3.3]-(4-methoxy)-

(2,6)pyridinophanu se rozpustí v 15 ml bezvodého THF. Ke

vzniklému roztoku se přidá roztok 270 mg, 1 mmol

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 5 ml methanolu. Výsledná směs se odpaří do

sucha a odparech se rozpustí v 10 ml acetonitrilu s malým

množstvím methanolu. Při pomalé difuzi THF se získá 300

mg hnědých krystalků, výtěžek je 70 %.

Elementární analýza pro $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{OFe} \cdot 0,5 \text{ MeOH}$

vypočteno C = 41,61 H = 4,52 N = 12,08

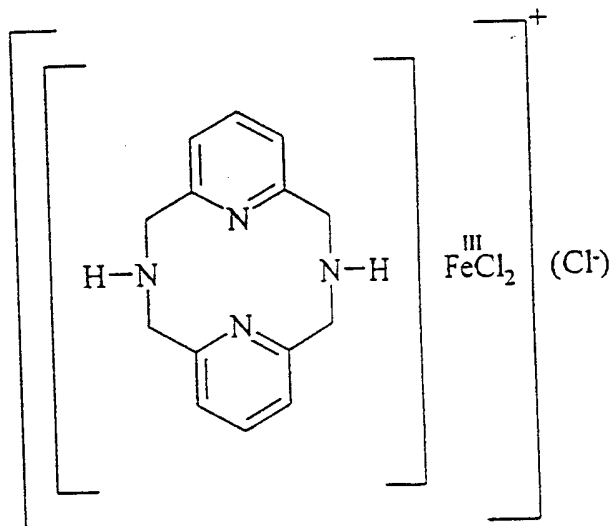
nalezeno C = 41,5 H = 4,46 N = 12,5

IR-spektrum, pelety KBr, cm^{-1} : 3545, 3414, 3235, 3075,

2883, 1615, 1477, 1437, 1340, 1157, 1049, 883, 628, 338.

Příklad 5

Syntéza katalyzátoru vzorce (H)



kde R_1 až $R_8 = H$, $x=1$, $y=1$, $z=1$, $X=Cl$, $n=2$, $Y=Cl^-$, $p=1$

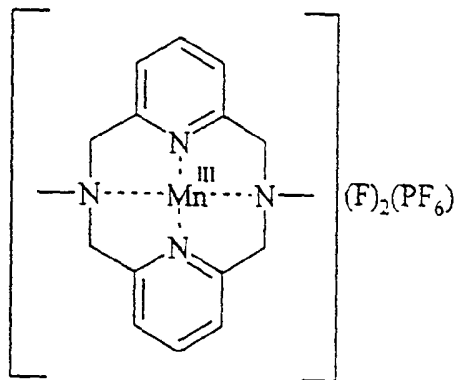
Syntéza komplexu $[Fe(LN_4H_2)Cl_2]Cl$

240 mg, 1 mmol LN_4H_2 se rozpustí v 15 ml bezvodého THF. K roztoku se přidá roztok 270 mg, 1 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ v 5 ml methanolu. Výsledná směs se míchá, čímž dojde k samovolnému vyloučení 340 mg produktu ve formě žlutého prášku, výtěžek je 85 %.

IR-spektrum, pelety KBr, cm^{-1} : 3445, 3031, 2851, 1629, 1062, 1473, 1427, 1335, 1157, 1118, 1045, 936, 796, 340, 318

Příklad 6

Syntéza katalyzátoru vzorce (H)



kde

$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=Me$, $x=1$, $y=1$, $n=2$, $z=1$, $X=F^-$, $m=2$,
 $Y=PF_6^-$, $p=1$

Hexafluorofosfát difluor[N,N'-dimethyl-2,11-
 -diaz[3.3](2,6)pyridinophan] manganitý

(i) Syntéza ligandu N,N'-dimethyl-2,11-
 -diaz[3.3](2,6)pyridinophanu

2,6-dichlormethylpyridin

Směs 5 g, 36 mmol 2,6-dimethanolpyridinu a 75 ml $SOCl_2$ se vaří 4 hodiny pod zpětným chladičem. Pak se směs zahustí na polovinu svého objemu a přidá se 50 ml toluenu. Po zchlazení se vytvoří pevná látka, která se odfiltruje, rozpustí se ve vodě a roztok se neutralizuje hydrogenuhličitanem sodným. Získaný pevný podíl se odfiltruje a vysuší, čímž se ve výtěžku 65 % získá výsledný produkt.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7,8 (1H, t, $J=7$ Hz), 7,45 (2H,

d, $J=7$ Hz), 4,7 (4H, s).

P-toluensulfonamid sodný

Ke směsi 0,7 g, 29 mmol sodíku v bezvodém ethanolu se přidá 5 g, 29 mmol p-toluensulfonamidu a roztok se vaří 2 hodiny pod zpětným chladičem. Po zchlazení se pevný podíl odfiltruje, promyje se ethanolem a suší, čímž se získá výsledný produkt v kvantitativním výtěžku.

N,N'-ditosyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyrinophan

K roztoku 1,93 g, 10 mmol sodné soli p-toluensulfonamidu ve 200 ml bezvodého DMF se při teplotě 80 °C pomalu přidá 1,76 g, 10 mmol 2,6-dichlormethylpyridinu. Po 1 hodině se přidá další podíl 1,93 g sodné soli p-toluensulfonamidu a výsledná směs se míchá při teplotě 80 °C ještě 4 hodiny. Pak se roztok odpaří do sucha. Pevný podíl se promyje vodou a pak ethanolem, načež se nechá krystalizovat ze směsi chloroformu a methanolu. Získaný pevný podíl se odfiltruje a usuší. Výsledný produkt se získá ve výtěžku 55 %.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,78 (4H, d, $J=6$ Hz), 7,45 (6H, m), 7,15 (4H, d, $J=6$ Hz), 4,4 (8H, s), 2,4 (6H, s).

2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan

Směs 1,53 g, 2,8 mmol N,N'-ditosyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophanu a 14 ml 90% kyseliny sírové se zahřívá 2 hodiny na 110 °C. Roztok se zchladí a zředí 14 ml vody, načež se opatrně vlije do nasyceného roztoku hydroxidu sodného. Vytvořená pevná látka se extrahuje chloroformem. Organická vrstva se odpaří do sucha, čímž se ve výtěžku 85 % získá výsledný produkt.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,1 (2H, t, $J = 7$ Hz), 6,5 (4H, d, $J=7$ Hz), 3,9 (8H, s).

N,N'-dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan

Směs 0,57 g, 2,4 mmol 2,11-diaza[3.3]-(2,6)pyridinophanu, 120 ml kyseliny mravenčí a 32 ml 32% roztoku formaldehydu ve vodě se 24 hodin vaří pod zpětným chladičem. Pak se přidá 10 ml koncentrované kyseliny hlorovodíkové a roztok se odpaří do sucha. Pevný podíl se rozpustí ve vodě a alkalizuje se 5 M roztokem hydroxidu sodného, výsledný roztok se extrahuje chloroformem. Získaný pevný podíl se čistí chromatografií na oxidu hlinitém při použití methylenchloridu s 1 % methanolu, čímž se ve výtěžku 51 % získá N,N'-dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,15 (2H, t, $J=7\text{Hz}$), 6,8 (4H, d, $J=7\text{ Hz}$), 3,9 (8H, s), 2,73 (6H, s).

(ii) Syntéza komplexu

41,8 mg, 373 mmol MnF_3 se rozpustí v 5 ml methanolu a přidá se 0,1 g, 373 mmol N,N'-dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophanu a 5 ml THF. Po 30 minutách míchání při teplotě místnosti se přidají 4 ml THF, nasyceného NBu_4PF_6 a roztok se nechá stát bez míchání až do dokončení krystalizace. Produkt se oddělí filtrací, čímž se získá výsledný komplex ve výtěžku 80 %.

Elementární analýza:

vypočteno C 37,94, N 11,1, H 3,95 %

nalezeno C 38,35, N 11,32, H 3,75 %

IR-spektrum, pelety KBr, cm^{-1} : 3086, 2965, 2930, 2821, 1607, 1478, 14444, 1425, 1174, 1034, 1019, 844, 796, 603, 574, 555.

UV-vis (CH_3CN , λ v nm, ϵ): 500, 110; 850, 30; ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ v

poměru 1:1, λ v nm, ϵ): 465, 168; 850, 30.

Příklad 7

Bělení tkanin, zabarvených směsí rajčat a oleje bez přidání nebo s přidáním komplexu $[\text{Fe}(\text{MeN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ bezprostředně po vyprání ($t=0$) a po 24 hodinách ($t=1$ den)

Do vodného roztoku, který obsahuje 10 mM uhličitanového pufru o pH 10 bez přidání nebo s přidáním 0,6 g/l LAS (lineární alkylbenzensulfonát) nebo s obsahem 10 mM boritanového pufru o pH 8 bez přidání nebo s přidáním 0,6 g/l LAS se vloží části tkaniny o velikosti 6x6 cm, zabarvené směsí rajčat a sojového oleje a směs se míchá 30 minut při teplotě 30 °C. Ve druhé sérii pokusů se provede stejná zkouška v přítomnosti 10 mikromolů komplexu $[\text{Fe}(\text{MeN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, který je v následující tabulce uváděn jako Fe(MeN4Py).

Po vyprání se tkaniny usuší v bubnové sušičce a odražené světlo se měří spektrofotometrem Minolta 3700d při 460 nm. Rozdíl v odrazu světla před a po vyprání je definován jako hodnota ΔR_{460} .

Schopnost odrazu světla z tkaniny byla měřena bezprostředně po vyprání ($t=0$) a po 24 hodinách uchovávání v tmavé místnosti za běžných podmínek ($t=1$ d).

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

	ΔR (t=0) slepá zkouška	ΔR (t=0) +Fe(MeN4Py)	ΔR (t=1d) slepá zkouška	ΔR (t=1d) +Fe(MeN4Py)
pH 8 bez LAS	11,5	23	11,5	44
pH 8 s LAS	12,5	19	12,5	36
pH 10 bez LAS	10,5	30	11,5	43
pH 10 s LAS	12,5	30	14	39

Je zřejmé, že po usušení tkanin a po uložení je možno pozorovat zcela zřejmý bělicí účinek.

Příklad 8

Bělení tkanin, zabarvených směsí rajčat a oleje bez přidání nebo s přidáním různých katalyzátorů na bazi kovů, měřeno po uložení na 24 hodin v tmavé místnosti za běžných podmínek

Do vodného roztoku, který obsahuje 10 mM uhličitanového pufru o pH 10 bez přidání nebo s přidáním 0,6 g/l LAS (lineární alkylbenzensulfonát) nebo s obsahem 10 mM boritanového pufru o pH 8 bez přidání nebo s přidáním 0,6 g/l LAS se vloží části tkaniny o velikosti 6x6 cm, zabarvené směsí rajčat a sojového oleje a směs se míchá 30 minut při teplotě 30 °C. Ve srovnávacích pokusech se postupuje stejným způsobem s přidáním 5 mikromolů dinukleárního komplexu nebo 10 mikromolů

mononukleárního komplexu, tak jak bude dále uvedeno v příslušné tabulce.

Po vyprání byly tkaniny vymáhány ve vodě a pak sušeny při teplotě 30 °C, změna barvy byla měřena po ponechání tkanin 24 hodin ve tmě při použití zařízení Linotype-Hell (Linotype). Změna barvy včetně vybělení se vyjadřuje jako hodnota ΔE . Měřený rozdíl ΔE v barvě vyprané a nevyprané tkaniny se definuje rovnicí:

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

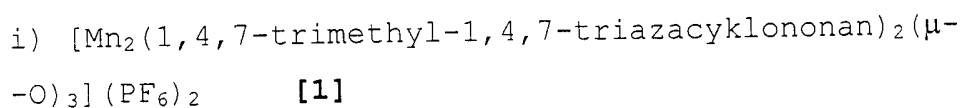
kde

ΔL je rozdíl v tmavosti barvy mezi vypraným a nevypraným vzorkem tkaniny,

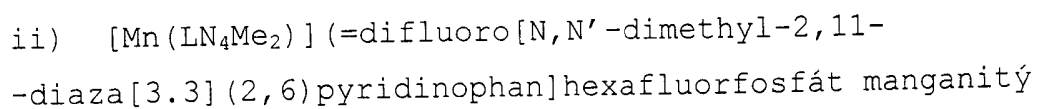
Δa a Δb je rozdíl pro červenou a žlutou barvu mezi vypraným a nevypraným vzorkem tkaniny.

Pokud jde o uvedené měření intanzity barev, je možno odkázat na Commission International de l'Eclairage (CIE), Recommendation on Uniform Colour Spaces, colour difference equations, psychometric colour terms, supplement 2, CIE publikace č. 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paříž 1978.

K pokusům byly použity následující komplexy:



Syntetizuje se podle EP-B-458397



[2]

Syntéza byla popsána svrchu.

iii) $[\text{Fe}(\text{OMe})\text{LN}_4\text{H}_2]\text{Cl}_2$ (=Fe(2,11-diaza[3.3]-(4-methoxy)(2,6)pyridinophan) Cl_2) [3]

Syntéza byla popsána svrchu

iv) $\text{Cl}_2\text{-CoCo}$ [4]

Syntéza se provádí podle EP-A-408131

v) Me_2CoCo [5]

Syntéza se provádí podle EP-A-408131

vi) $[\text{Fe}(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$ [6]

Syntéza se provádí podle WO-A-9748787

vii) $[\text{Fe}(\text{N,N,N}'\text{-tris(pyridin-2-ylmethyl)-N-methyl-1,2-ethylen-diamin})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [7]

Syntéza se provádí podle publikace I. Bernal a další, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 22, 3667, 1995.

viii) $[\text{Fe}(\text{N,N,N}',\text{N}'\text{-tetrakis(benzimidazol-2-ylmethyl)-propan-2-ol-1,3-diamin})(\mu\text{-OH})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ [8]

Syntéza se provádí podle Brennan a další, Inorg. Chem, 30, 1937, 1991.

ix) $[\text{Mn}_2(\text{tpen})(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OAc})](\text{ClO}_4)_2$ [9]

Syntéza se provádí podle Toftlund H., Markiewicz, A., Murray K. S., Acta Chem. Scand., 44, 443, 1990.

x) $[\text{Mn}(\text{N,N,N}'\text{-tris(pyridin-2-ylmethyl)-N'-methyl-1,2-ethylen-diamin})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ [10]

Syntéza se provádí následujícím způsobem:

K roztoku tetrahydrátu chloridu manganatého v tetrahydrofuranu (0,190 g, 1 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml THF) se přidá 0,347 g, 1 mmol ligandu trispicen (NMe), čímž vznikne hnědá sraženina (ligand je popsán v I. Bernal a další, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 22, 3667, 1995. Směs se míchá 10 minut a pak se přidá roztok 0,163 g, 1 mmol hexafluorofosfátu amonného v THF, čímž vznikne krémově zbarvená sraženina. Směs se zfiltruje, filtrát se promyje THF a vysuší ve vakuu, čímž se získá ve výtěžku 86 % celkem 0,499 g komplexu ve formě bílé pevné látky.

FW = 522,21 g.mol⁻¹

ESMS (m/z): 437 ([LMnCl]⁺)

xi) $[\text{Mn}_2(\text{N},\text{N}'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-ethylenediamin})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_3$ [11]

Syntéza se provádí podle Glerup J., Goodson, P. A., Hazell, A., Hazell, R., Hodgson, D. J., McKenzie, C. J., Michelsen, K., Rychlewska, U., Toftlund, H. Inorg. Chem. (1994), 33(18), 4105-11.

xii) $[\text{Mn}(\text{N},\text{N}'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-N,N'-dimethyl-1,2-ethylenediamin})_2\text{Cl}_2]$ [12]

Syntéza se provádí následujícím způsobem:

0,405 g, 4 mmol triethylaminu se přidá k roztoku 0,416 g, 1 mmol soli ligandu bispicen (NMe) v 10 ml bezvodého tetrahydrofuranu (ligand je popsán v C. Li, a další, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 1909-14). Směs se míchá 30 minut při teplotě místnosti. Pak se přidá několik kapek methanolu. Směs se zfiltruje a ke směsi se přidá 0,198 g, 1 mmol chloridu manganatého v roztoku v 1 ml THF, načež se směs ještě 30 minut míchá, čímž vznikne bílá sraženina. Roztok se zfiltruje, filtrát se 2krát promyje bezvodým etherem a pak se suší ve vakuu. Ve

výtěžku 23 % se získá 0,093 g komplexu.

xiii) $[\text{Mn}_2(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-tetrakis(pyridin-2-ylmethyl)-propan-1,3-diamin})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ [13]

Syntéza se provádí následujícím způsobem:

K míchanému roztoku 6,56 g, 40 mmol 2-chlormethylpyridinu a 0,75 ml, 9 mmol 1,3-propandiaminu ve 40 ml vody se při teplotě 70 °C v průběhu 10 minut pomalu přidá 8 ml 10 M roztoku NaOH. Barva reakční směsi se změní ze žluté na tmavě červenou. Reakční směs se ještě 30 minut míchá při teplotě 70 °C a pak se zchladí na teplotu místnosti. Pak se reakční směs extrahuje celkem 200 ml dichlormethanu, načež se červeně zbarvená organická vrstva vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 4,51 g červenohnědého oleje. Po roztírání oleje špachtlí olej ztuhne, načež je možno surový produkt čistit promytím vodou, pak se produkt suší etherem. Byl odebrán vzorek pro analýzu pomocí NMR, zbytek produktu byl okamžitě uveden do reakce s $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ pro tvorbu komplexu.

^1H NMR (400 MHz) (CDCl_3); δ (ppm): 1,65 (q-5, propan-1, 2H), 2,40 (t, propan-B, 4H), 3,60 (s, N- CH_2 -pyr, 8H), 6,95 (t, pyr-H4, 4H), 7,30 (d, pyr-H3), 7,45 (t, pyr-H5, 4H), 8,35 (d, pyr-H6, 4H).

K míchanému roztoku 4,51 g, 0,0103 mol TPTN ve 40 ml methanolu se při teplotě 22 °C přidá 2,76 g, 0,0103 mol $\text{Mn}(\text{OAc})_3$. Barva reakční směsi se změní z oranžové na tmavě hnědou, po skončeném předávání se směs ještě 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se zfiltruje. K filtrátu se při teplotě místnosti přidá 1,44 g, 0,0103 mmol NaClO_4 a směs se ještě 1 hodinu míchá, načež se zfiltruje, vysuší proudem dusíku, čímž se ve výtěžku 8 %

získá 0,73 g produktu ve formě jasně hnědých krystalků.

^1H NMR (400 MHz) (CD_3CN); δ (ppm): -42,66 (s), -4,8 (s, br.), 0-10 (m, br.), 13,81 (s), 45,82 (s), 49,28 (s), 60 (s, br.), 79 (s, br.), 96 (s, br.)

IR/(cm^{-1}): 3426, 1608 (C=C), 1563 (C=N), 1487, 1430 (C-H), 1090 (ClO_4), 1030, 767, 623.

UV/Vis (λ , nm(ϵ , $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 260 ($2,4 \times 10^4$), 290 (sh), 370 (sh), 490 ($5,1 \times 10^2$), 530 (sh; $3,4 \times 10^2$), 567 (sh), 715 ($1,4 \times 10^2$).

Hmotové spektrum: (ESP+) m/z 782 [TPTN $\text{Mn(II)Mn(III)}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_2(\text{ClO}_4)]^+$

ESR (CH_3CN): Komplex nelze tímto způsobem prokázat vzhledem k nedostatku signálu, jsou tedy pravděpodobně přítomné Mn(III)Mn(III) .

Elementární analýza pro $\text{Mn}_2\text{C}_3\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cl}_2$ (mol. hmotnost = 899):

vypočteno C 41,4, H 4,2, N 2,34, O 24,9, Cl 7,9, Mn 12,2

nalezeno C 41,14, H 4,1, N 9,23, O 24,8, Cl 7,72, Mn 12,1

xiv) $[\text{Mn}_2(\text{tpa})_2(\mu\text{-O})_2](\text{PF}_6)_3$ [14]

Syntéza se provádí podle D. K. Towle, C. A. Botsford, D. J. Hodgson, ICA, 141, 167, 1988.

xv) $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ [15]

Syntéza se provádí podle WO-A-9534628

xvi) $[\text{Fe}(\text{MeN4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ [16]

Syntéza se provádí podle EP-A-0909809

xvii) $[\text{Mn}_2(2,6\text{-bis}\{(\text{bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amino})\text{methyl}\}\text{-4-methylphenol})](\mu\text{-OAc})_2(\text{ClO}_4)_2$ [17]

Syntéza se provádí podle H. Diril a další, J. Am. Chem.

Soc., 111, 5102, 1989.

xviii) $[\text{Mn}_2(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-tetrakis}(\text{benzimidazol-2-ylmethyl})\text{-propan-2-olát-1,3-diamin})](\mu\text{-OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ [18]

Syntéza se provádí podle P. Marthur a další, J. Am. Chem. Soc., 109, 5227, 1987.

Výsledky, dosažené při použití uvedených komplexů jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka. Bělicí účinek na kvrny směsi rajčat a oleje, vyjádřeno v hodnotách ΔE pro různé komplexy kovů.

	BL *	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	16 **
pH 8 -LAS	1	1	2	2	4	9	2	9	4	2	7	2	2	2	6	20	19	2	1	21
pH 8 +LAS	2	6	7	7	2	6	19	19	2	18	10	18	5	7	6	20	20	3	2	23
pH10 -LAS	1	1	3	3	9	17	2	4	9	2	2	4	2	5	4	19	18	3	8	21
pH10 +LAS	3	16	14	14	4	11	6	11	4	4	4	16	17	7	7	19	20	11	5	21

* BL: kontrola, nebyl přidán žádný katalyzátor, pouze pufr s LAS nebo bez této látky

** sloučenina 16 s 10 mM peroxidu vodíku

Zastupuje:

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití organické látky, která vytváří komplex s přechodným kovem pro výrobu bělicího prostředku pro bělení substrátu atmosferickým kyslíkem, přičemž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří vodné bělicí prostředí, v podstatě prosté peroxidu vodíku nebo systému na bazi peroxidu nebo peroxylových radikálů.
2. Použití podle nároku 1, při němž má bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí pH v rozmezí 6 až 11.
3. Použití podle nároku 2, při němž má bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí pH v rozmezí 8 až 10.
4. Použití podle některého z nároků 1 až 3, při němž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří prostředí, v podstatě prosté sekvestračního přechodného kovu.
5. Použití podle některého z nároků 1 až 4, při němž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří prostředí, které dále obsahuje smáčedla.
6. Použití podle některého z nároků 1 až 5, při němž bělicí prostředek po přidání k vodnému prostředí vytváří prostředí, které obsahuje builder.
7. Použití podle některého z nároků 1 až 6, při němž organická látka je tvořena předem vytvořeným komplexem ligandu a přechodného kovu.

8. Použití podle některého z nároků 1 až 6, při němž organická látka je tvořena volným ligandem, který vytváří komplex s přechodným kovem, přítomným ve vodě.

9. Použití podle některého z nároků 1 až 6, při němž organická látka je tvořena volným ligandem, vytvářejícím komplex s přechodným kovem, přítomným v substrátu.

10. Použití podle některého z nároků 1 až 6, při němž organická látka je tvořena směsí volného ligandu nebo komplexu kovu a ligandu, v němž je kov nahraditelný přechodným kovem a zdrojem přechodného kovu.

11. Použití podle některého z nároků 1 až 10, při němž organická látka vytváří komplex obecného vzorce (A1):



kde

M znamená kov ze skupiny Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Cr(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI)-(VII), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI), W(IV)-(V)-(VI), Pd(II), Ru(II)-(VI)-(V) a Ag(I)-(II),

L znamená ligand nebo jeho protonovaný nebo deprotonovaný analog,

X znamená koordinační skupinu, která je tvořena jakýmkoliv aniontem nebo neutrální molekulou, nesoucí 1, 2 nebo 3 náboje a schopnou koordinovat kov v 1, 2 nebo 3 vazbách,

Y znamená jakýkoliv nekoordinovaný vyrovnávací ion,

a znamená celé číslo 1 až 10,

k znamená celé číslo 1 až 10,
n znamená 0 nebo celé číslo 1 až 10 a
m znamená 0 nebo celé číslo 1 až 20.

12. Použití podle nároku 11, při němž ve vzorci (A1):

X znamená koordinační skupinu, která se volí z O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, $RCONR^-$, OH^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , S^{2-} , RS , PO_3^{4-} , STP-odvozené anionty, PO_3OR^{3-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3 , ROH , $NRR'R''$, RCN , Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} a RSO_3^- , a

Y znamená vyrovnávací ion ze skupiny ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $N^+RR'R''R'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- , $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , PR_4^+ , RBO_2^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , $SbCl_6^-$, $CuCl_4^{2-}$, CN^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, STP-odvozené anionty, CO_3^{2-} , HCO_3^- a BF_4^- ,

kde

R, R', R'', R''' nezávisle znamenají substituent ze skupiny atom vodíku, hydroxyskupina, $-OR$, (kde R = alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát), $-OAr$, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát, přičemž každá ze skupin R , Ar , alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl a karbonylový derivát je popřípadě substituována 1 nebo větším počtem funkčních skupin E , nebo R_6 spolu s R_7 a nezávisle R_8 spolu s R_9 znamenají atom kyslíku, přičemž

E se volí ze skupiny atom kyslíku, síry, fosforu, dusíku, selenu, halogenu a jakýchkoliv skupin, které mohou odevzdávat a/nebo přijímat elektrony.

13. Použití podle nároku 11 nebo 12, při němž ve vzorci (A1):

M znamená kov ze skupiny Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II), Fe(II)-(III)-(IV) a Co(I)-(II)-(III),

X znamená koordinační skupinu O^{2-} , RBO_2^{2-} , $RCOO^-$, OH^- , NO_3^- , NO_2^- , NO , CO , CN^- , S^{2-} , RS , PO_3^{4-} , H_2O , CO_3^{2-} , HCO_3^- , ROH , $NRR'R''$, Cl^- , Br^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- , F^- , I^- , RO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} a RSO_3^- ,

Y znamená vyrovnávací ion ze skupiny ClO_4^- , BR_4^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NO_2^- , RO^- , $N^+RR'R''R'''$, Cl^- , Br^- , F^- , I^- , RSO_3^- , $S_2O_6^{2-}$, OCN^- , SCN^- , Li^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , PR_4^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} a BF_4^- , kde

R, R', R'', R''' znamenají atom vodíku, případně substituovaný alkyl nebo případně substituovaný aryl,

a znamená celé číslo 1 až 4,

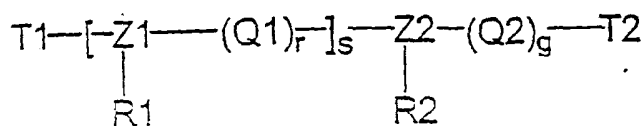
k znamená celé číslo 1 až 10,

n znamená 0 nebo celé číslo 1 až 4 a

m znamená 0 nebo celé číslo 1 až 8.

14. Použité podle některého z nároků 11 až 13, při němž

L znamená ligand obecného vzorce (BI):



kde

g znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6,

r znamená celé číslo 1 až 6,

s znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6,

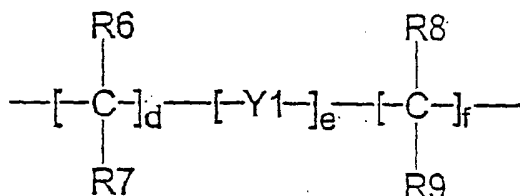
Z1 a Z2 nezávisle znamenají heteroatom nebo

heterocyklický nebo heteroaromatický kruh, přičemž Z1

15.05.01

PV 2007-771

a/nebo Z2 jsou popřípadě substituovány jedním nebo větším počtem funkčních skupin E v dále definovaném významu, Q1 a Q2 nezávisle znamenají skupinu obecného vzorce



kde

$10 > d+e+f > 1$, $d = 0$ až 9 , $e = 0$ až 9 , $f = 0$ až 9 ,
Y1 nezávisle znamenají $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-(\text{G}^1)\text{N}-$,
 $-(\text{G}^1)(\text{G}^2)\text{N}-$ (kde G^1 a G^2 mají dále uvedený význam),
 $-\text{CO}(\text{O})-$, arylenovou, alkylenovou nebo heteroarylenovou skupinu, $-\text{P}-$ a $-\text{P}(\text{O})-$,

v případě, že $s > 1$, jsou skupiny $-\text{[Z1(R1)-(Q1)]}_s-$ definovány nezávisle,

R1, R2, R6, R7, R8, R9 nezávisle znamenají substituent ze skupiny atom vodíku, hydroxyskupina, $-\text{OR}$, (kde $\text{R} =$ alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát), $-\text{CAr}$, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl nebo karbonylový derivát, přičemž každá ze skupin R, Ar, alkyl, alkenyl, cykloalkyl, heterocykloalkyl, aryl, heteroaryl a karbonylový derivát je popřípadě substituována 1 nebo větším počtem funkčních skupin E, nebo R6 spolu s R7 a nezávisle R8 spolu s R9 znamenají atom kyslíku,

přičemž E se volí ze skupiny atom kyslíku, síry, fosforu, dusíku, selenu, halogenu a jakýchkoliv skupin, které mohou odevzdávat a/nebo přijímat elektrony (s výhodou E znamená hydroxyskupinu, mono- nebo polykarboxylátový derivát, aryl, heteroaryl, zbytek sulfonátu, thiolu

(-RSH), thioetheru (-R-S-R'), disulfidu (-RSSR'), dithiolenu, mono- nebo polyfosfonátu, mono- nebo polyfosfátu, skupiny, uvolňující nebo přijímající elektrony a skupiny obecného vzorce $(G^1)(G^2)N-$, $(G^1)(G^2)(G^3)N-$, $(G^1)(G^2)N-C(O)-$, G^3O- a $G^3C(O)-$, kde G^1 , G^2 a G^3 nezávisle znamenají atom vodíku, alkyl, skupiny, odevzdávající elektrony nebo skupiny, přijímající elektrony, nebo

jeden ze symbolů R1 až R9 znamená přemostující skupinu, vázanou na jinou skupinu téhož obecného vzorce,

T1 a T2 nezávisle znamenají skupiny R4 a R5, kde R4 a R5 mají význam, uvedený pro R1 až R9 a v případě, že $g = 0$ a $s > 0$, mohou R1 spolu s R4 a/nebo R2 spolu s R5 nezávisle znamenat skupinu $=CH-R_{10}$, kde R10 má význam, uvedený svrchu pro R1 až R9 nebo

T1 a T2 mohou společně (-T2-T1-) tvořit kovalentní vazbu v případě, že $s > 1$ a $g > 0$,

v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamenají atom dusíku a T1 a T2 společně tvoří jednoduchou chemickou vazbu a R1 a/nebo R2 chybí, mohou Q1 a/nebo Q2 nezávisle znamenat skupinu obecného vzorce $=CH-[-Y1-]_e-CH=$,

popřípadě jsou jakékoliv dvě skupiny nebo větší počet skupin ve významu symbolů R1, R2, R6, R7, R8 a R9 spolu nezávisle spojeny kovalentní vazbou,

v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená atom kyslíku, pak R1 a/nebo R2 neexistuje,

v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená S, N, P, B nebo Si, pak R1 a/nebo R2 může chybět,

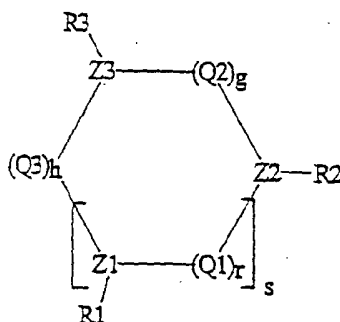
v případě, že Z1 a/nebo Z2 znamená heteroatom, substituovaný funkční skupinou E, pak R1 a/nebo R2 a/nebo R4 a/nebo R5 mohou chybět.

15. Použití podle nároku 14, při němž skupiny Z1 a Z2 nezávisle znamenají popřípadě substituovaný heteroatom ze skupiny N, P, O, S, B a Si nebo popřípadě substituovaný heterocyklický kruh nebo popřípadě substituovaný heteroaromatický kruh ze skupiny pyridin, pyrimidin, pyrazin, pyramidin, pyrazol, pyrrol, imidazol, benzimidazol, chinolein, isochinolin, karbazol, indol, isoindol, furan, thiofen, oxazol a thiazol.

16. Použití podle nároku 14 nebo 15, při němž skupiny R1 až R9 se s výhodou nezávisle volí ze skupiny atom vodíku, hydroxy-C0-C20alkyl, halogen-C0-C20alkyl, nitrososkupina, formyl-C0-C20alkyl, karboxyl-C0-C20alkyl a estery a soli této skupiny, karbamoyl-C0-C20alkyl, sulfo-C0-C20alkyl a estery a soli této skupiny, sulfamoyl-C0-C20alkyl, amino-C0-C20alkyl, aryl-C0-C20alkyl, heteroaryl-C0-C20alkyl, C0-C20alkyl, alkoxy-C0-C8alkyl, karbonyl-C0-C6alkoxyskupina, aryl-C0-C6alkyl a C0-C20alkylamid, nebo jedna ze skupin ve významu R9 může být přemostující skupina, která váže skupinu ligandu na druhou skupinu ligandu, s výhodou v téže obecné struktuře. V tomto případě může být přemostující skupina vyjádřena obecným vzorcem $-C_{n'}(R11)(R12)-(D)_p-C_m(R11)(R12)-$ mezi uvedenými dvěma skupinami, kde p znamená 0 nebo 1, D se volí z heteroatomů nebo skupin s obsahem heteroatomů nebo jde o část aromatického nebo nasyceného homonukleárního nebo heteronukleárního kruhu, n' znamená celé číslo 1 až 4, m' znamená celé číslo 1 až 4 za předpokladu, že $n'+m' \leq 4$, R11 a R12 se nezávisle s výhodou volí ze skupiny -H, NR13 a OR14, alkyl, aryl, popřípadě substituovaný a R13 a R14 se nezávisle volí ze skupiny -H, alkyl, popřípadě substituovaný nebo aryl, popřípadě substituovaný. Navíc nebo alternativně mohou dvě skupiny ve významu symbolů R1

až R9 nebo větší počet těchto skupin spolu tvořit atomy, které se váží na přemostující skupinu, s výhodou heteroatomy, přičemž přemostující skupinou je s výhodou alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina nebo skupina, obsahující heteroaryl.

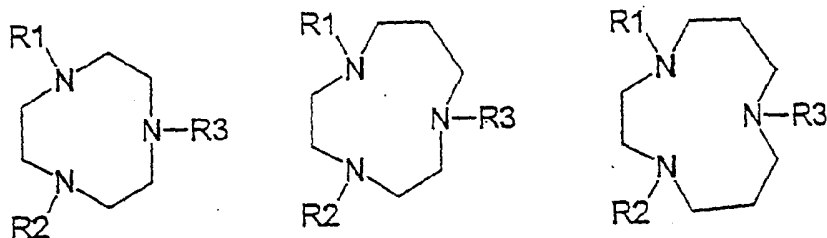
17. Použití podle některého z nároků 14 až 16, při němž skupiny T1 a T2 tvoří společně jednoduchou vazbu a $s > 1$, jak je znázorněno v obecném vzorci (BII)

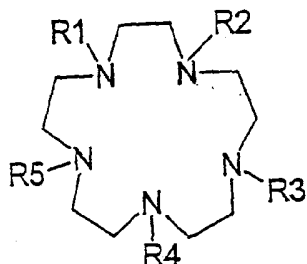
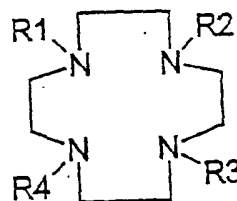
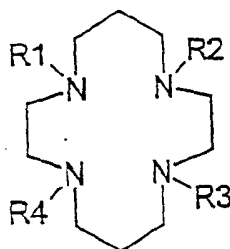
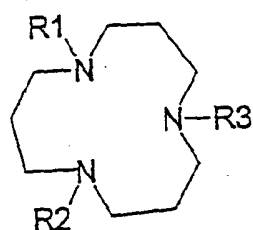


kde Z3 nezávisle znamená skupinu ve významu Z1 nebo Z2, R3 nezávisle znamená skupinu ve významu R1 až R9, Q3 nezávisle znamená skupinu ve významu Q1 nebo Q2, h znamená 0 nebo celé číslo 1 až 6 a $s' = s-1$.

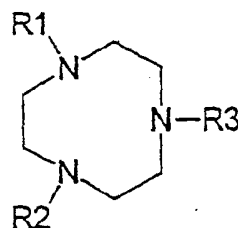
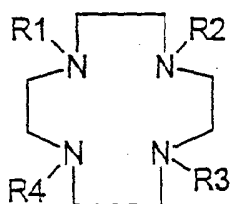
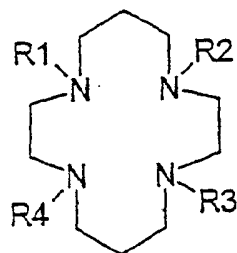
18. Použití podle nároku 17, při němž ve vzorci (BII) $s' = 1, 2$ nebo 3, $r=g=h=1$, $d=2$ nebo 3, $e=f=0$, $R6=R7=H$.

19. Použití podle nároku 18, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem





20. Použití podle nároku 19, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



21. Použití podle nároku 20, při němž R1, R2, R3 a R4 se nezávisle volí ze skupiny -H, alkyl, heteroaryl nebo jde o přemostující skupinu, vázanou na jinou skupinu téhož obecného vzorce, přičemž přemostující skupinou je alkylenová skupina, hydroxyalkylenová skupina nebo můstek, obsahující heteroaryl.

22. Použití podle nároku 21, při němž se R1, R2, R3 a R4 nezávisle volí ze skupiny -H, methyl, ethyl, isopropyl, heteroaryl s obsahem dusíku nebo přemostující skupina, vázaná na jinou skupinu téhož obecného vzorce nebo

spojené s atomy dusíku v téže skupině, přičemž přemostující skupinou je alkylenová nebo hydroxyalkylenová skupina.

23. Použití podle některého z nároků 18 až 22, při němž v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ mají jednotlivé symboly následující význam:

$M = Mn(II)-(IV), Cu(I)-(III), Fe(II)-(III), Co(II)-(III),$

$X = CH_3CN, OH_2, Cl^-, Br^-, OCN^-, N_3^-, SCN^-, OH^-, O^{2-}, PO_4^{3-},$

$C_6H_5BO_2^{2-}, RCOO^-,$

$Y = ClO_4^-, BPh_4^-, Br^-, Cl^-, [FeCl_4]^-, PF_6^-, NO_3^-$

$a = 1, 2, 3, 4,$

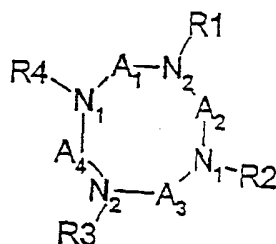
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$

$m = 1, 2, 3, 4$ a

$k = 1, 2, 4.$

24. Použití podle nároku 17, při němž v obecném vzorci (BII), $s' = 2, r=g=h=1, d=f=0, e=1$ a Y_1 se nezávisle volí z alkylenových nebo heteroarylenových skupin.

25. Použití podle nároku 24, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem:



kde

A_1, A_2, A_3, A_4 se nezávisle volí z C1-C9alkylenových skupin nebo heteroarylenových skupin a

N_1 a N_2 nezávisle znamenají heteroatomy nebo heteroarylenové skupiny.

26. Použití podle nároku 25, při němž

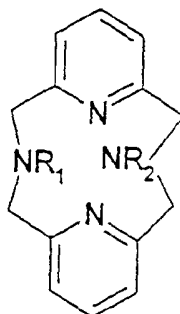
N_1 znamená atom dusíku v alifatické skupině,

N_2 znamená heteroarylenovou skupinu,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 nezávisle znamenají -H, alkyl, aryl nebo heteroaryl a

A_1 , A_2 , A_3 , A_4 znamenají $-\text{CH}_2-$.

27. Použití podle nároku 26, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde R_1 , R_2 nezávisle znamenají -H, alkyl, aryl nebo heteroaryl.

28. Použití podle některého z nároků 24 až 27, při němž symboly v komplexu $[\text{M}_a\text{L}_k\text{X}_n]\text{Y}_m$ mají následující význam:

$\text{M} = \text{Fe(II)-(III)}, \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)-(III)},$

$\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$

$\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$

$a = 1, 2, 3, 4,$

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$

$m = 1, 2, 3, 4$ a

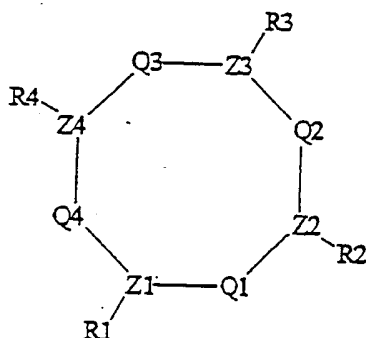
$k = 1, 2, 4.$

29. Použití podle nároku 17, při němž ve vzorci (BII) s'

$= 2$ a $r=g=h=1$, podle vzorce

15.05.01

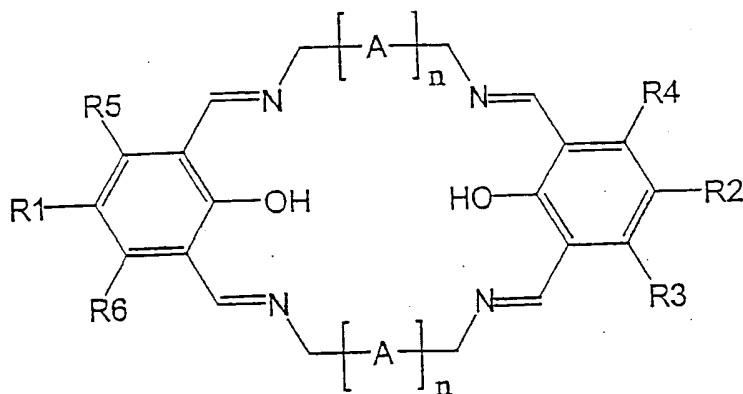
PV 2001-771



30. Použití podle nároku 29, při němž
 $Z1=Z2=Z3=Z4$ =heteroaromatický kruh, $e=f=0$, $d=1$ a $R7$ chybí.

31. Použití podle nároku 29, při němž $Z1$ až $Z4$ znamenají atomy dusíku, $R1$ až $R4$ chybí, $Q1$ i $Q3$ znamenají skupinu $=CH-[-Y1-]_e-CH=$ a oba symboly $Q2$ a $Q4$ znamenají $-CH_2-[-Y1-]_n-CH_2-$.

32. Použití podle nároku 31, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde A znamená případně substituovaný alkylenový řetězec, případně přerušný heteroatomem a n znamená 0 nebo celé číslo 1 až 5.

33. Použití podle nároku 32, při němž $R1$ až $R6$ s výhodou znamenají atom vodíku, $n=1$ a $A = -CH_2-$, $-CHOH-$, $-CH_2-N(R)CH_2-$ nebo $-CH_2-CH_2N(R)CH_2CH_2-$, kde R znamená atom

15.05.01

PV 2007-771

vodíku nebo alkyl.

34. Použití podle nároku 33, při němž $A = -CH_2-$, $-CHOH-$, nebo $CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$.

35. Použití podle některého z nároků 29 až 34, při němž symboly v komplexu $[M_aL_kX_n]Y_m$ mají následující význam:

$M = Mn(II)-(IV)$, $Co(II)-(III)$, $Fe(II)-(III)$,

$X = CH_3CN$, OH_2 , Cl^- , Br^- , OCN^- , N_3^- , SCN^- , OH^- , O^{2-} , PO_4^{3-} , $C_6H_5BO_2^{2-}$, $RCOO^-$,

$Y = ClO_4^-$, BPh_4^- , Br^- , Cl^- , $[FeCl_4]^-$, PF_6^- , NO_3^- ,

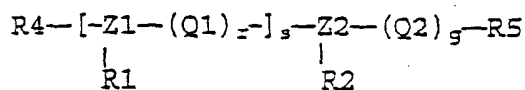
$a = 1, 2, 3, 4$,

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$,

$m = 1, 2, 3, 4$,

$k = 1, 2, 4$.

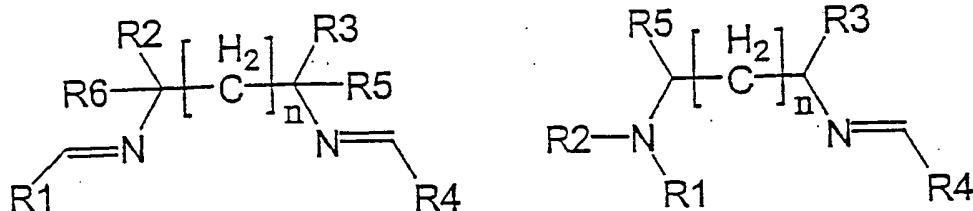
36. Způsob podle některého z nároků 14 až 16, při němž T_1 a T_2 nezávisle znamenají skupiny ve významu R_4 a R_5 , tak jak jsou definovány pro symboly R_1 až R_9 , toto provedení je možno vyjádřit obecným vzorcem (BIII)



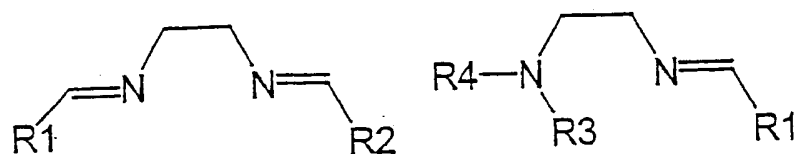
37. Použití podle nároku 36, při němž v obecném vzorci (BIII) $s=1$, $r=1$, $g=0$, $d=f=1$, $e=1$ až 4 , $Y_1 = -CH_2-$ a R_1 spolu s R_4 a/nebo R_2 spolu s R_5 nezávisle znamenají skupinu $=CH-R_{10}$, kde R_{10} má význam, uvedený pro R_1 až R_9 .

38. Použití podle nároku 37, při němž R_2 společně s R_5 znamená $=CH-R_{10}$.

39. Použití podle nároku 37 nebo 38, při němž se ligand volí ze skupiny



40. Použití podle nároku 39, při němž se ligand volí ze skupiny:



kde R1 a R2 se volí z případně substituovaných fenolů, heteroaryl-C0-C20alkylových skupin, R3 a R4 se volí ze skupiny -H, alkyl, aryl, případně substituované fenoly, heteroaryl, C0-C20alkylové skupiny, alkylaryl, aminoalkyl, alkoxy skupina.

41. Použití podle nároku 40, při němž se R1 a R2 volí ze skupiny případně substituované fenoly, heteroaryl-C0-C2alkylové skupiny, R3 a R4 se volí ze skupiny -H, alkyl, aryl, případně substituované fenoly, heteroaryl-C0-C2alkylové skupiny, kde heteroaryl obsahuje atom dusíku.

42. Použití podle některého z nároků 37 až 41, při němž

15.05.01

PV 2001-771

symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ mají následující význam:

$M = Mn(II)-(IV), Co(II)-(III), Fe(II)-(III),$

$X = CH_3CN, OH_2, Cl^-, Br^-, OCN^-, N_3^-, SCN^-, OH^-, O^{2-}, PO_4^{3-},$

$C_6H_5BO_2^{2-}, RCOO^-,$

$Y = ClO_4^-, BPh_4^-, Br^-, Cl^-, [FeCl_4]^-, PF_6^-, NO_3^-,$

$a = 1, 2, 3, 4,$

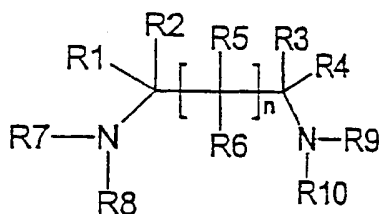
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,$

$m = 1, 2, 3, 4,$

$k = 1, 2, 4.$

43. Použití podle nároku 36, při němž v obecném vzorci (BIII) $s=1, r=1, g=0, d=f=1, e=1$ až 4, $Y1=-C(R')(R'')$, kde R' a R'' nezávisle znamenají některou ze skupin ve významu $R1$ až $R9$.

44. Použití podle nároku 43, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



45. Použití podle nároku 44, při němž skupiny $R1, R2, R3, R4, R5$ znamenají s výhodou $-H$ nebo $C0-C20alkyl$, $n=0$ nebo 1, $R6$ znamená $-H$, $alkyl, -OH$ nebo $-SH$ a $R7, R8, R9, R10$ se nezávisle volí ze skupiny $-H, C0-C20alkyl$, heteroaryl $C0-C20alkyl$, alkoxy- $C0-C8alkyl$ a amino- $C0-C20alkyl$.

46. Použití podle některého z nároků 43 až 45, při němž symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ mají následující význam:

$M = \text{Mn(II)-(IV)}, \text{Fe(II)-(III)}, \text{Cu(II)}, \text{Co(II)-(III)},$

$X = \text{CH}_3\text{CN}, \text{OH}_2, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{SCN}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2^{2-}, \text{RCOO}^-,$

$Y = \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, [\text{FeCl}_4]^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-,$

$a = 1, 2, 3, 4,$

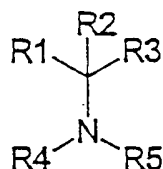
$n = 0, 1, 2, 3, 4,$

$m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,$

$k = 1, 2, 3, 4.$

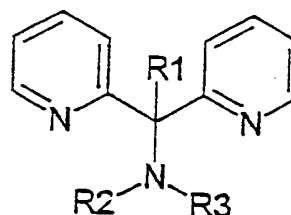
47. Použití podle nároku 36, při němž v obecném vzorci (BIII), $s=0$, $g=1$, $d=e=0$, $f=1$ až 4.

48. Použití podle nároku 47, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



49. Použití podle nároku 48, při němž symboly R1 až R3 mají význam, odlišný od atomu vodíku.

50. Použití podle nároku 48 nebo 49, při němž ligand je možno vyjádřit obecným vzorcem



kde R1, R2 a R3 mají význam, uvedený svrchu pro R2, R4, a R5.

51. Použití podle některého z nároků 47 až 50, při němž symboly v komplexu $[M_a L_k X_n] Y_m$ mají následující význam:

M = Mn(II)-(IV), Fe(II)-(III), Cu(II), Co(II)-(III),

X = CH₃CN, OH₂, Cl⁻, Br⁻, OCN⁻, N₃⁻, SCN⁻, OH⁻, O²⁻, PO₄³⁻, C₆H₅BO₂²⁻, RCOO⁻,

Y = ClO₄⁻, BPh₄⁻, Br⁻, Cl⁻, [FeCl₄]⁻, PF₆⁻, NO₃⁻,

a = 1, 2, 3, 4,

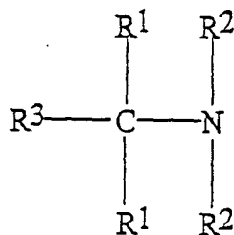
n = 0, 1, 2, 3, 4,

m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,

k = 1, 2, 3, 4.

52. Použití podle některého z nároků 11 až 16, při němž

L znamená pětivazný ligand obecného vzorce (B):



kde

R¹, R² nezávisle znamenají -R⁴-R⁵,

R³ znamená atom vodíku, případně substituovaný alkyl, aryl nebo arylalkyl nebo skupinu -R⁴-R⁵,

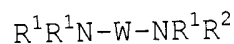
R⁴ nezávisle znamená jednoduchou chemickou vazbu nebo případně substituovanou alkylenovou, alkenylenovou, oxyalkylenovou, aminoalkylenovou, alkylenetherovou vazbu, zbytek esteru karboxylové kyseliny nebo amidu karboxylové

kyseliny a

R^5 nezávisle znamená případně N-substituovaný aminoalkyl nebo případně substituovaný heteroaryl ze skupiny pyridinyl, pyrazinyl, pyrazolyl, pyrrollyl, imidazolyl, benzimidazolyl, pyrimidinyl, triazolyl a thiazolyl.

53. Použití podle nároku 52, při němž R^3 má význam, odlišný od atomu vodíku.

54. Použití podle některého z nároků 11 až 16, při němž L znamená pětivazný nebo šestivazný ligand obecného vzorce (C):



kde

R^1 nezávisle znamená $-R^3-V$, kde R^3 znamená případně substituovanou alkylenovou, alkenylenovou, oxyalkylenovou, aminoalkylenovou nebo alkylenetherovou skupinu a

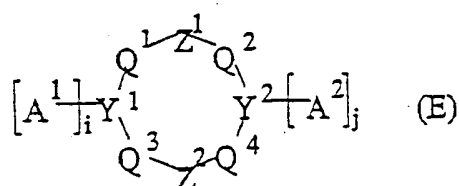
V znamená případně substituovanou heteroarylovou skupinu ze skupiny pyridinyl, pyrazinyl, pyrazolyl, pyrrollyl, imidazolyl, benzimidazolyl, pyrimidinyl, triazolyl a thiazolyl,

W znamená případně substituovanou alkylenovou přemostující skupinu ze skupiny $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$, $-CH_2C_6H_{10}-CH_2-$ a $-CH_2C_{10}H_6-CH_2-$

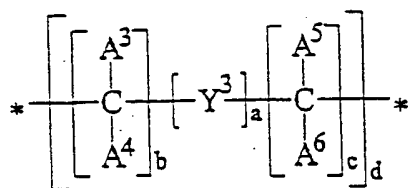
R^2 znamená skupinu, která se volí ze skupin ve významu R^1 nebo jde o alkyl, aryl nebo arylalkyl, popřípadě substituovaný substituentem ze skupiny hydroxyskupina, alkoxykupina, fenoxyskupina, zbytek karboxylové skupiny, karboxamidové skupiny, esteru karboxylové skupiny, sulfonátu, aminoskupinu, alkylaminoskupinu nebo skupinu $N^+(R^4)_3$, kde R^4 znamená atom vodíku, alkyl, alkenyl, arylalkyl, arylalkenyl, oxyalkyl, oxyalkenyl, aminoalkyl,

aminoalkenyl, alkyletherovou skupinu nebo alkenyletherovou skupinu.

55. Použití podle některého z nároků 11 až 16, při němž L znamená makrocyclický ligand obecného vzorce (E):



kde Z^1 a Z^2 nezávisle znamenají monocyclické nebo polycyclické aromatické kruhové struktury, popřípadě obsahující jeden nebo větší počet heteroatomů, přičemž každá aromatická kruhová struktura je substituována jedním nebo větším počtem substituentů, Y^1 a Y^2 se nezávisle volí z atomů C, N, O, Si, P a S, A^1 a A^2 se nezávisle volí ze skupiny atom vodíku, alkyl, alkenyl a cykloalkyl (přičemž každá alkylová, alkenylová a cykloalkylová skupina je popřípadě substituována jedním nebo větším počtem skupin ze skupiny hydroxyskupina, aryl, heteroaryl, zbytek sulfonátu, fosfátu), donor elektronu nebo akceptor elektronu nebo skupiny vzorce $(\text{G}^1)(\text{G}^2)\text{N}-$, $\text{G}^3\text{OC}(\text{O})-$, $\text{G}^3\text{O}-$ a $\text{G}^3\text{C}(\text{O})-$, kde G^1 , G^2 a G^3 nezávisle znamenají atom vodíku, alkyl, donor elektronu a/nebo akceptor elektronu, i a j znamenají 0, 1 nebo 2 k doplnění valence skupin ve významu Y^1 a Y^2 , Q^1 až Q^4 nezávisle znamenají skupiny obecného vzorce



kde $10 > a+b+c+d > 2$,

Y^3 se nezávisle volí ze skupiny $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-(G^1)(G^2)N-$, $-(G^1)N-$, kde G^1 a G^2 mají svrchu uvedený význam, $-C(O)-$, arylová skupina, heteroarylová skupina, $-P-$ a $-P(O)-$,

A^3 až A^6 se nezávisle volí ze skupin, uvedených pro obecné symboly A^1 a A^2 a

2 nebo větší počet skupin ve významu A^1 až A^6 spolu tvoří přemostující skupinu za předpokladu, že v případě, že A^1 a A^2 jsou spolu spojeny bez současného spojení s další skupinou ve významu A^3 až A^6 , pak přemostující skupina, spojující A^1 a A^2 musí obsahovat alespoň jednu karbonylovou skupinu.

56. Způsob bělení substrátu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na substrát působí ve vodném prostředí bělicím prostředkem podle některého z nároků 1 až 55.

57. Způsob podle nároku 55, v y z n a č u j í c í s e t í m, že většina bělicích látek v prostředí je odvozena od atmosferického kyslíku.

58. Způsob podle nároku 56 nebo 57, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí je v podstatě prosté peroxidových bělicích látek nebo systému na bazi peroxidů nebo vytvářejících peroxidy.

59. Způsob podle nároku 56, 57 nebo 58,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vodné
prostředí míchá.

60. Způsob podle některého z nároků 56 až 59,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že organická látka
je definována podle nároku 7 až 55.

61. Způsob podle některého z nároků 56 až 60,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí je
definováno podle některého z nároků 2 až 6.

62. Použití organických látek, vytvářejících komplex s
přechodným kovem jako katalytické bělicí činidlo pro
substrát ve vodném prostředí, v podstatě prostém bělicích
látek na bazi peroxidu vodíku nebo na bazi systému s
peroxigem vodíku nebo vytvářejícího peroxidy, přičemž
komplex katalyzuje bělení substrátu atmosferickým
kyslíkem.

Zastupuje: