(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07D 487/22

(45) 공고일자 2003년11월10일
(11) 등록번호 10-0384344
(24) 등록일자 2003년05월03일

(21) 출원번호 10-1995-0031312
(22) 출원일자 1995년09월22일

(65) 공개번호 특1996-0010646
(43) 공개일자 1996년04월20일

(30) 우선권주장 2906/94-5 1994년09월23일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 하인쯔볼레브
스위스연방1723마를리케살레스

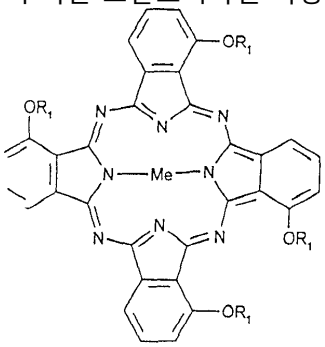
(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 강춘원

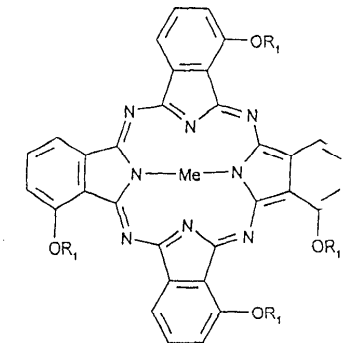
(54) 치환된프탈로시아닌이성질체들의혼합물및그의제조방법

요약

본 발명은 4종의 α-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들, 우세하게는 하기 일반식 (II) 및 (III) 또는 4종의 β-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들의 혼합물에 관한 것이다.



(II) 및



(III)

상기 식 중,
Me는 2가 금속 원자 또는 2가 옥소 금속이고,
R_1 은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬, C_3-C_{16} 알케닐 또는 C_3-C_{16} 알키닐기이며,
여기서, 상기 일반식 (II) 및 상기 일반식 (III)의 2종의 이성질체는 전체 혼합물의 80 % 이상을 구성하고, 2종의 다른 이성질체는 전체 혼합물의 20 % 이하를 구성하며, 상기 일반식 (II)의 화합물 대 상기 일반식 (III)의 화합물의 비율은 0.3 내지 3.0 대 1이다.
이성질체 혼합물은 금속염, 루이스산, 용매로서 니트로방향족 화합물 및 및 프탈로디니트릴을 기준으로 적어도 동몰량의 우레아 존재하에 α- 또는 β-알콕시 프탈로디니트릴을 반응시켜 얻을 수 있다.

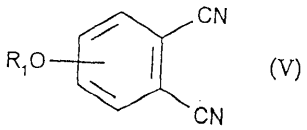
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들의 혼합물, 및 하기 일반식(v)의 화합물을 금속염, 루이스산, 우레아 및 선택된 용매의 존재하에 반응시켜 상기 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



(V)

WORM (write once read many) 시스템에서 정보를 기록하기 위해 근적외선(near infra-red (NIR)) 영역에서 방사선을 흡수하는 염료를 사용하는 것은 얼마전부터 알려져 있고, 예를 들면 에멜리우스 (M. Emmelius) 등의 문헌 (Angewandte Chemie, 제11호, 제1475-1502 페이지 (1989년))에 기재되어 있다. 정보를 비트 형태로 기록하는데 필요한 흡광도의 연화는 이러한 기록 물질에 레이저 조사에 의한 물리적 변화 (예를 들면, 승화 또는 확산) 또는 화학적 변화 (예를 들면, 포토크로미시티 (photochromicity), 이성질체화 또는 열분해)에 의해 달성될 수 있다.

치환 프탈로시아닌은 이러한 WORM 시스템에 사용하기에 중요한 염료 종류인데, 그 이유는 이들이 중심 금속 원자에 따라 적당히 주변이 치환되는 경우 700 내지 900 nm 범위의 높은 NIR 흡수를 가질 수 있기 때문이다. 흡광성 이외에, 유기 용매, 특히 지방족 탄화수소에 대한 용해도가 매우 중요한데, 그 이유는 광학저장 물질의 흡광층이 유기 용매로부터의 스핀-피복법 (spin-coating process)에서 자주 생성되기 때문이다.

유럽 특허 공개 제337,209호에는 고비점 용매 중에서 루이스산의 존재하에 치환 프탈로디니트릴을 반응시킴으로써 얻을 수 있는 다중 치환된 알킬프탈로시아닌이 기재되어 있다. 제안된 용매로는 우레아, 클로로나프탈렌, 니트로벤젠, 알코올및 아미노알코올이 있다. 반응 온도는 예를들면, 250 ℃일수있다. 생성된 알킬프탈로시아닌의 유기 용매에 대한 용해도 및 반응 생성불의 조성은 기재되어 있지 않다.

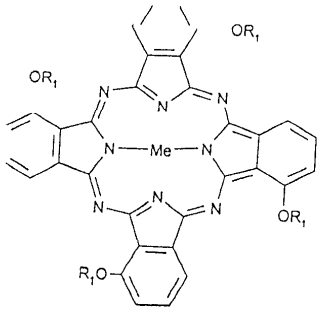
마찬가지로 알콕시 치환 프탈로시아닌의 제조가 알려져 있고, 테트라이소프로폭시프탈로시아닌 이성질체는 문헌 (Nouveau Journal de Chemie, 제6권, 제 653-658 페이지 (1982년))에 기재되어 있다. 예를 들면, 반응은 고분자가 결합된 프탈로디니트릴 상에서 수행되어 순수 이성질체를 생성한다. 반응이 고분자 결합없이 디메틸아미노에탄올 중에서 고온에서 수행되는 경우, 미지 분포의 이성질체 혼합물이 형성된다.

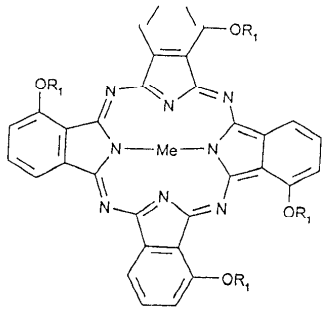
α-알콕시 치환 프탈로시아닌의 또다른 제조 방법은 예를 들면, 유럽 특허 공개 제0 373 643호 및 동 제0 492 508호에 기재되어 있다. 유럽 특허 공개 제0373 643호에는 α-알콕시프탈로디니트릴, 금속염, 염기 및 알코올의 혼합물을 가열 환류하여 하나의 대칭 이성질체를 형성하는 것이 기재되어 있다. 반면에, 유럽 특허 공개 제0 492 508호에는 α-알콕시프탈로디니트릴 및 유기 염기를 알코올 중에서 90 내지 120 ℃로 가열하고 이 온도에서 금속염을 첨가하여 주생성물로서 2종의 위치 이성질체를 40:60 내지 60:40의 비율로 생성하고, 그 중의 하나는 유기 용매 중에서 매우 가용성이며 다른 하나는 유기 용매에 난용성인 것으로 기재되어 있다. 유럽 특허 공개 제0 492 508호에 주어진 별법은 대응하는 디이미노이소인돌린을 사용하는 것이다. 염기의 첨가 및 온도를 변화시킴으로써, 이성질체 비율을 변경시킬 수 있다. 각 경우에, 2종의 이성질체가 형성되는데, 그 중 보다 가용성이 큰 것은 85-95부 내지 5-15부 과량으로 존재한다. 이 공정 변수는 디이미노이소인돌린이 먼저 제조되어야 한다는 단점이 있는데, 이것은 추가의 반응 단계가 필요하다는 것을 의미한다. 또한, 유럽 특허 공개 제0 492 508호에 기재된 변수들은 둘 다 모두 4종의 가능한 이성질체 중 단지 2종을 우세하게 제공하고, 2종의 보다 가용성이 큰 것 중 단지 1종이 회합 및 결정화 거동에 대해 역효과를 갖는다.

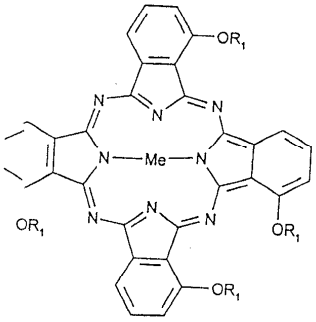
일반적으로, 매우 가용성인 복수개의 이성질체들의 혼합물은 하나의 이성질체가 우세하거나 또는 용해도가 낮은 이성질체가 상당량 (예를 들면, 10 % 이상)존재하는 혼합물보다 회합 및 결정화 경향이 더 낮다.

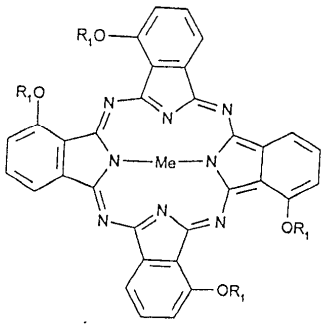
본 발명은 알콕시 치환 프탈로시아닌의 매우 가용성인 2종의 위치 이성질체를 우세하게 포함하는 매우 가용성인 이성질체 혼합물, 및 a) 양호한 수율이 얻어지고 b) 비대칭 위치 이성질체가 우선적으로 형성됨으로써, α- 또는 β-알콕시 치 환 프탈로시아닌의 유기 용매에 대한 양호한 용해도가 달성되는 방법에 관한 것이다. 또한, 이성질체 혼합물은 추가의 반응에 대한 중간체로서 기여할 수 있다. 따라서, 예를 들면 유럽 특허 공개 제0 513 370호에 기재되어 있는 바와 같이, 혼합물은 할로겐과 반응하여 대응하는 할로겐화 알콕시프탈로시아닌을 제공할 수 있는데, 이 때 다양한 이성질체가 형성될 수 있고, 용액의 용해도 및 저장 수명에 있어서 유리하다. 이들 프탈로시아닌의 할로겐화 이성질체 혼합물에 있어서, 할로겐은 또한 적어도 1종의 인 치환체에 의해 치환되어 화합물의 극성, 및 그에 따라서 그들의 용해도가 광범위한 용매에 부합될 수 있도록 할 수 있다.

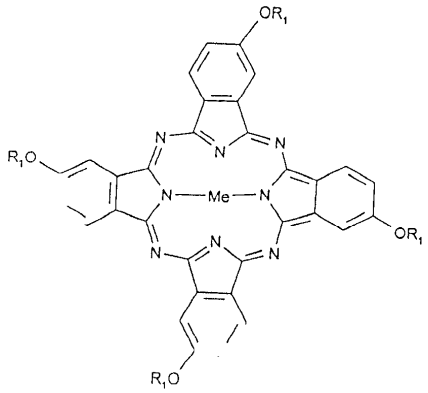
본 발명은 하기 일반식 (I-IV)의 α-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들 또는 하기 일반식 (Ia-IVa)의 β-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들의 혼합물에 관한 것이다.

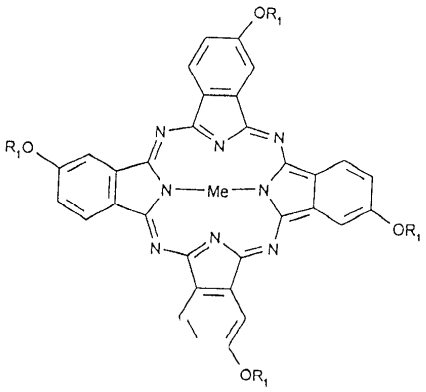

(I),

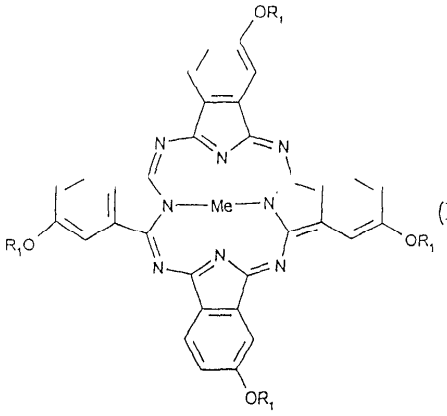

(II),

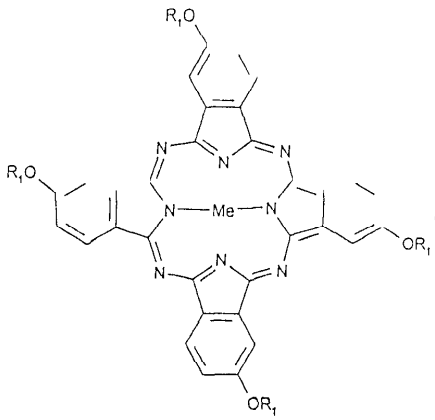

(III),


(IV),


(Ia),


(IIa),


(IIIa),


(IVa)

상기 식 중,
Me는 2가 금속 원자 또는 2가 옥소 금속이고,
R_1은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬, C_3-C_{16} 알케닐 또는 C_3-C_{16} 알키닐기이며,

여기서, 상기 일반석 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 이성질체는 전체 혼합물의 80 % 이상을 구성하고, 상기 일반식 (I) 또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체는 전체 혼합물의 26 % 이하를 구성하며, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 화합물 대 상기 일반식 (III)또는 (IIIa)의 이성질체의 비율은 0.3 내지 3.0 대 1이다.

본 발명의 목적상, % 데이타는 중량%이다.

상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa) 의 이성질체는 전체 혼합물의 90 %이상을 구성하고, 상기 일반식 (I) 또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체는 전체 혼합물의 10 % 이하를 구성하는 이성질체 혼합물이 바람직하다.

상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 이성질체는 전체 혼합물의 95 %이상을 구성하고, 상기 일반식 (I) 또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체는 전체 혼합물의 5 %이하를 구성하는 이성질체 혼합물이 특히 바람직하다.

특히, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 화합물 대 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 화합물의 비율은 0.5 내지 2.0 대 1이 바람직하다.

선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 및 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실및 헥사데실의 여러 위치 이성질체가 있다.

C_4-C_{12} 알킬기가 바람직하다.

C_3-C_{16} 알케닐기의 예로는 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 노네닐, 데세닐, 운데세닐, 도데세닐, 트리데세닐, 테트라데세닐, 펜타데세닐 및 헥사데세닐, 및 이들의 여러 위치 이성질체가 있다.

C_4-C_{12} 알케닐기가 바람직하다.

C_3-C_{16} 알키닐기의 예로는 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티 닐, 노니닐, 데시닐, 운데시닐, 도데시닐, 트리데시닐, 테트라데시닐, 펜타데시닐 및 헥사데시닐, 및 이들의 여러 위치 이성질체가 있다.

C_4-C_{12} 알키닐기가 바람직하다.

알킬, 알케닐 및 알키닐기의 분지형이 바람직하다.

할로겐은 예를 들면, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드이다.

C_1-C_{12} 알콕시기의 예로는 메톡시, 에톡시, 및 프로폭시, 부록시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시 및 도데실옥시의 여러 위치 이성질체가 있다.

C_1-C_8 알콕시기가 바람직하다.

적합한 2가 금속 원자 또는 옥소 금속은 예를 들면, 모서 (F, H. Moser) 및 토마스 (A. L, Thomas)의 문헌 (Phthalocyanines, CRC 출판사, 1983년)에 기재된 바와 같이 다양한 금속이다.

2가 금속 원자 또는 옥소 금속은 바람직하게는, Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ni(II), Ru(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II), Mg(II), Be(II), Ca(II), Ba(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II), Co(II), Pb(II) 또는 VO, MnO, TiO이다.

2가 금속 원자는 Zn(II), Sn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) 또는 Pd(II)가 특히 바람직하다.

2가 금속 원자는 Pd(II), Cu(II) 또는 Ni(II), 특히 Cu(II) 및 Pd(II)가 매 우 특히 바람직하다.

바람직한 부분군에서, R_1 은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬기이다.

특히 바람직한 부분군에서, R_1 은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_4-C_{12} 알킬기이다.

R_1 은 매우 특히 바람직하게는, 비치환된 선형 또는 분지형 C_4-C_{12} 알킬기, 특히 분지형 C_4-C_{12} 알킬기, 예를 들면 2,4-디메틸-3-펜톡시이다.

β-위치 또는 α-위치 중 어느 한 곳에서 치환이 일어날 수 있으나, -OR_1 치환은 바람직하게는 α-위치에서 일어난다.

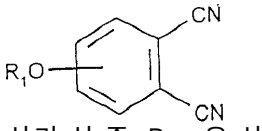
α-치환의 경우, 상기 일반식 (I) 내지 (IV)의 4종의 위치 이성질체는 반응중에 형성될 수 있다. 상기 일반식 (I) 내지 (IV)의 화합물의 이성질체 혼합물이 바람직하다.

각각의 위치 이성질체는 유기 용매, 특히 지방족 탄화수소에 대한 용해도가 상이하다. 상기 일반식 (I) 내지 (IV)의 고도의 대칭 이성질체는 가장 용해도가 낮다.

β-치환의 경우, 상기 일반식 (Ia) 내지 (Iva)의 4종의 대응하는 위치 이성질체는 형성될 수 있고, 이 중에서 상기 일반식 (Ia) 및 (IVa)의 이성질체는 마찬가지로 가장 용해도가 낮다.

또한, 본 발명은 니트로벤젠, 니트로톨루엔 또는 니트로크실렌 및 하기 일반식 (V)의 화합물을 기준으로 적어도 동몰량의 우레아 존재하에 반응을 수행하는 것을 포함하는, 금속염 및 루이스산의 존재하에 하기 일반식 (V)의 화합물을 반응시켜, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 이성질체가 전체 혼합물의 80 % 이상을 구성하고, 상기 일반식 (I) 또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체가 전체 혼합물의 20 % 이하를 구성하며, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 화합물 대 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 화합물의 비율이 0.3

내지 3.0 대 1인, 상기 일반식 (I) 내지 (IV) 또는 (Ia) 내지 (IVa)의 이성질체 화합물의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



(V)

상기 식 중, R_1은 상기 정의된 바와 같다.

음이온이 일염기 무기산 또는 이염기 무기산, C_1-C_{12} 카르복실산 또는 C_5-C_{12}-β-디케론으로부터 유도되는 금속염이 바람직하다.

적합한 무기산으로는 특히, HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3 및 $HClO_4$가 있다. 적합한 C_1-C_{12} 카르복실산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 및 부티르산, 발레르산및 카프로산의 여러 이성질체가 있다. 적합한 C_5-C_{12}-β-디케톤의 예로는 아세틸아세톤, 헥산-2,4-디온, 헵탄-3,5-디온, 헵탄-2,4-디온, 및 옥탄-, 노난-, 데칸-, 운데칸- 및 도데칸-β-디온의 여러 위치 이성질체가 있다.

금속염은 Pd(II)Cl_2, Cu(II)Cl_2, Zn(II)Cl_2, Ni(II)Cl_2, Cu(II)아세틸아세토네이트 또는 V(III)아세틸아세토네이트가 특히 바람직하다.

Pd(II)Cl_2, Cu(II)Cl_2 및 Ni(II)Cl_2가 매우 특히 바람직하다.

반응은 상기 일반식 (V)의 화합물 대 우레아의 몰비 1:1 내지 1:20, 특히 바람직하게는 몰비 1:1 내지 1:10에서 수행하는 것이 바람직하다.

우레아 대 니트로벤젠, 니트로톨루엔 또는 니트로크실렌의 중량비는 바람직하게는 1:1 내지 1: 50, 특히 바람직하게는 1: 5내지 1: 20이다.

반응은 바람직하게는 130 내지 250 ℃의 온도, 특히 바람직하게는 130 내지 190 ℃의 온도에서 수행된다.

압력 조건은 본질적으로 가혹 조건은 아니지만, 반응은 바람직하게는 $1 \cdot 10^5$ 내지 $20 \cdot 10^5$ Pa의 압력에서 수행된다.

반응 시간은 금속 원자에 따라 상이할 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 24 시간이다.

당업자들에게 공지되어 있는 많은 루이스산으로는 예를 들면, $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, BCl_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsBr_3$, $AsCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$, 암모늄 몰리브데이트 및 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트 등이 있다.

루이스산은 암모늄 몰리브데이트 또는 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트가 바람직하다.

루이스산은 상기 일반석 (V)의 화합물을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명은 또한, 본 발명에 따라 제조된 상기 일반식 (I-IV) 또는 상기 일반식 (Ia-IVa)의 프탈로시아닌의 층이 투명한 유전성 캐리어에 기록 물질로서 도포된, 정보를 광학 기록 및 저장하기 위한 물질에 관한 것이다. 반사층 및 보호 피복불은 추가로 상기 물질에 도포되어 있을 수 있다. 예를 들면, 유럽 특허 공개 제0 546 994호에 기재된 실시양태를 또한 적용한다.

신규한 정보 함유 물질은 특히 WORM형 광학 정보 물질을 나타낸다. 신규 물질은 예를 들면, 재생용 콤팩트 디스크 (playable compact disc) (CD), 컴퓨터용 저장 물질 또는 신분 확인 및 보안 카드로서 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 WORM 시스템에서 정보 기록용 광학 저장 매체에서 특허 청구의 범위 제1항에 기재된 이성질체 혼합물을 사용하는 것에 관한 것이다. 하기 실시예를 들어 본 발명을 예시한다.

실시예 1: 니트로벤젠 200 ml에 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 50 g (206 mmol), 염화팔라듐 무수물 9.1 g (51.7 mmol), 우레아 24.8 g (413 mmol) 및 암모늄 몰리브데이트 1 g (2중량%)를 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃로 가열하였다. 혼합물을 계속해서 이 온도에서 4 시간 동안 교반한 다음, 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 희석시켜 필터를 통해 여과하였다. 여액을 100 ℃/10^{-1} mbar에서 증발시켜 건조하였다. 잔류물을 톨루엔 400 ml에 용해시키고, 용리액으로 톨루엔을 사용하여 실리카겔 500 g을 통해 여과하였다. 톨루엔상이 250 ml로 될 때까지 증발시키고, 이어서 메탄올 1.5 리터에 적가하였다. 침전물을 여과하고 메탄올 100 ml로 2회 세척한 다음, 60 ℃/165 mbar에서 12 시간 동안 건조시켜, N-메틸피롤리돈 (NMP)에서 λmax가 702 nm (ε = 215 190 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)인 녹청색 고상물 35.2 g (이론치의 59 %)를 생성하였다. NMR은 이성질체(I), (II) 및 (III)이 5:53:42의 비율로 존재한다는 것은 나타내었다.

실시예 2: 니트로벤젠 20 ml에 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 5.0 g(20.6 mmol), 구리 아세틸아세토네이트 1.35 g (5.15 mmol), 우레아 2.5 g (41.3 mmol) 및 암모늄 몰리브데이트 0.1 g (2중량%)를 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃로 가열하고, 이어서 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 희석시켜 필터를 통해 여과하였다. 여액을 100 ℃/10^{-1} mbar에서 증발시켜 건조하였다. 잔류물을 염화메틸렌에 용해시키고, 실리카겔 100 g을 가하고, 용매를 증발시키고, 이어서 혼합물을 유리 흡인 필터로 이송하고, 생성물을 25:1 헥산/에틸 아세테이트로 용리시켰다. 여액을 증발시키고, 잔류물을 톨루엔 30 ml에 용해시키고, 이 용액을 메탄올 400 ml에 적 가하였다. 침전물을 여과하고, 메탄올 10 ml로 2회 세척하고, 60 ℃/125 mmHg에서 12 시간 동안 건조시켜, λmax (NMP)가 713 nm (ε = 220 140 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)인 녹청색 고상물 2.0 g (이론치의 38 %)를 생성하였다.

실시예 3: 니트로벤젠 410 ml에 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 100.0 g(0.41 mol), 염화구리 (II) 14.0 g (0.1 mol), 우레아 49.6 g (0.82 mol) 및 암모늄 몰리브데이트 2.0 g (2중량%)를 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃로 가열하고, 계속해서 이 온도에서 5시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 희석시켜 필터를 통해 여과하였다. 여액을 10 ℃/10^{-1} mmHg에서 증발시켜 건조하였다. 잔류물을

톨루엔 1 리터에 용해시키고 용리액으로 톨루엔을 사용하여 실리카겔 600 g을 통해 여과하였다. 여액을 증발시키고, 잔류물을 메탄올 1.5 리터 중에서 교반하고, 여과하고, 메탄올로 세척하고, 60 ℃/165 mbar에서 밤새 건조시켜, λmax (NMP)가 712 nm (ε = 197 680 l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$)인 녹청색 고상물 99.5 g (이론치의 94 %)를 생성하였다. 박층 크로마토그래피는 이성질체 (I), (II) 및 (III)이 5:33:62의 비율로 존재한다는 것은 나타내었다.

실시예 4: 니트로벤젠 20 ml에 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 5 g (20.6 mmol), 바나듐 (1III)아세틸아세토네이트 1.79 g (5.15 mmol), 우레아 2.5 g (41.3 mol) 및 암모늄 몰리브데이트 100 mg (2 중량%)를 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 150 ℃로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였 다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 희석시켜 필터를 통해 여과하였다. 여액을 증발시켜 건조하고, 25:1 헥산/에틸 아세테이트를 사용하여 실리카겔 150 g을 통해 여과하였다. 녹색 분설을 증발시키고, 톨루엔 15 ml에 용해시키고, 메탄올 300 ml에 적가하였다. 침전물을 여과하고, 60 ℃/165 mbar에서 밤새 건조시켜, λmax (NMP)가 743 nm (ε = 186 860 l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$)이고 바나듐 함량이 4.52 %인 녹색 고상물 1.9 g (이론치의 36.1 %)를 생성하였다.

실시예 5: 니트로벤젠 60 ml에 4-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 15 g (61.9 mmol), 염화팔라듐 (II) 2.74 g (15.48 mmol), 우레아 7.43 g (123.8 mmol) 및 암모늄 몰리브데이트 300 mg (2 중량%)를 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃로 가열하고, 이 온도에서 24 시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 희석시켜 필터를 통해 여과하였다. 여액을 증발시켜 건조하고, 톨루엔을 사용하여 실리카겔 200 g을 통해 여과하였다. 청색 분설을 증발시키고, 잔류물을 톨루엔 50 ml에 용해시키고, 이 용액을 메탄올 700 ml에 적가하였다. 침전물을 여과하고, 60 ℃/165 mbar에서 밤새 건조시켜, λ_{max} (NMP)가 675 nm인 청색 고상물 8.0 g (이론치의 48.0 %)를 생성하였다.

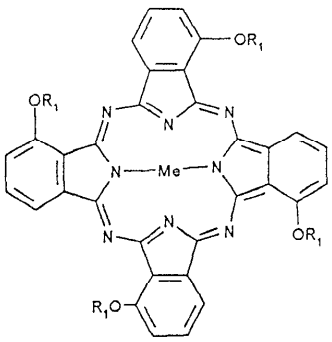
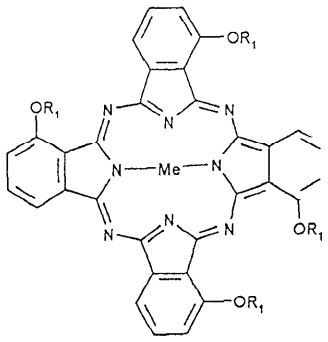
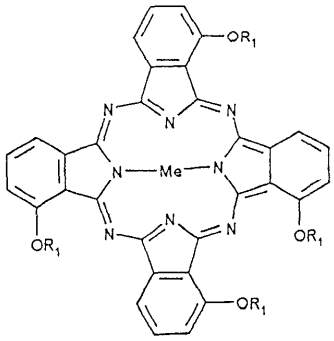
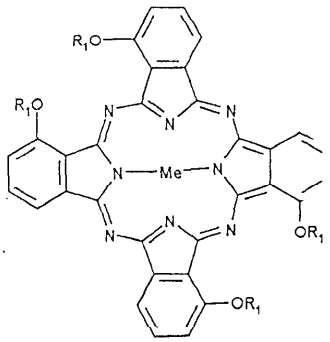
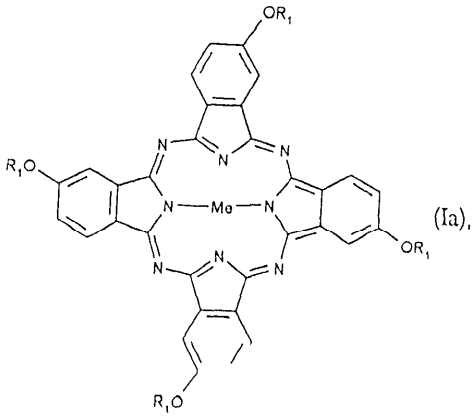
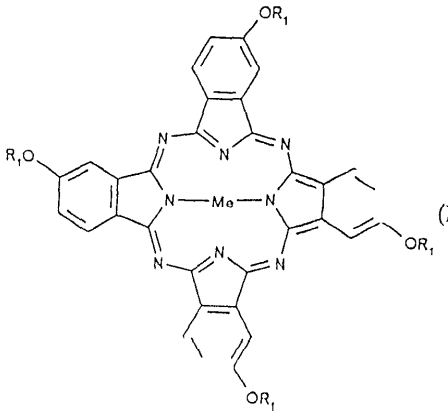
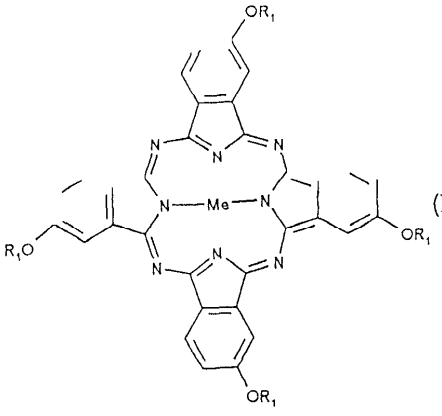
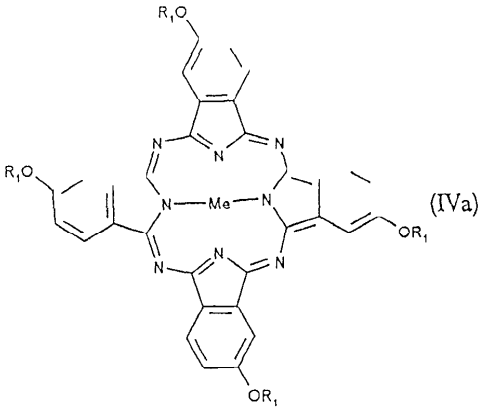
비교예 1: 우레아 20 g, 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 5.0 g (20.6 mmol), 염화팔라듐 무수물 0.91 g (5.2 mmol) 및 암모늄 몰리브데이트 100 mg을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃에서 7 시간 동안 가열하였다. 먼저, 갈색 현탁물이 형성되고, 반응이 진행되는 중에 고형화된다. 이어서, 혼합물을 냉각 하고, 고상물을 염화메틸렌에 용해시키고, 용액을 여과하였다. 그 다음, 실리카겔 80 g을 가하고, 용매를 증발시켰다. 부하 실리카겔을 유리 흡인 필터로 이송하고, 생성물을 25:1 헥산/에틸 아세테이트 1 리터를 사용하여 용리시켰다. 용출액을 증발시키고, 잔류물을 톨루엔 15 ml에 용해시키고, 용액을 메탄올 300 ml에 적가하였다. 침전물을 여과하고, 메탄올 10 ml로 2회 세척한 다음, 60 ℃/165 mbar에서 12시간 동안 건조시켜, λmax (NMP)가 702 nm (ε = 195 780 l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$)인 녹청색 분말 1.2 g (이론치의 21.6 %)를 생성하였다.

비교예 2: 니트로벤젠 20 ml에 3-(2,4-디메틸-3-펜톡시)프탈로디니트릴 5.0 g(20.6 mmol), 염화팔라듐 무수물 1.09 g (6.2 mmol) 및 암모늄 몰리브데이트 100 mg을 도입하고, 혼합물을 아르곤 분위기하에 교반하면서 160 ℃에서 4 시간 동안 가열하였다. 이어서, 혼합물을 냉각하고, 여과하고, 고상물을 톨루엔으로 잘 세척하고, 여액을 110 ℃에서 고진공하에 증발시켜 건조하였다. 조 생성물을 염화메틸렌에 용해시키고, 실리카겔 70 g을 가하고, 용매를 증발시켰다. 부하 실리카겔을 유리 흡인 필터로 이송하고, 생성물을 25:1 헥산/에틸 아세테이트를 사용하여 용리시켰다. 용출액을 증발시키고, 잔류물을 60 ℃/165 mbar에서 12시간 동안 건조시켜, λmax (NMP)가 702 nm (ε = 225 080 l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$)인 녹청색 분말 0.80 g (이론치의 14 %)를 생성하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (I-IV)의 α-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들 또는 하기 일반식 (Ia-IVa)의 β-알콕시 치환 프탈로시아닌 이성질체들의 혼합물.


(I),

(II),

(III),

(IV),

(Ia),

(IIa),

(IIIa),

(IVa)

상기 식 중,
Me는 2가 금속 원자 또는 2가 옥소 금속이고,
R_1은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬, C_3-C_{16} 알케닐 또는 C_3-C_{16} 알키닐기이며,
여기서, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 이성질체는 전체 혼합물의 80 % 이상, 바람직하게는 전체 혼합물의 90 %이상, 가장 바람직하게는 전체 혼합물의 95 % 이상을 구성하고, 상기 일반식 (I)또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체는 전체 혼합물의 20 %이하, 바람직하게는 전체 혼

합물의 10 % 이하, 가장 바람직하게는 전체 혼합물의 5 % 이하를 구성하며, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 대 상기 일반식 (III) 또는 (IIIa)의 이성질체의 비율은 0.3 내지 3.0 대 1이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 일반식 (II) 또는 (IIa)의 이성질체 및 상기 일반식(III) 또는 (IIIa)의 이성질체는 전체 혼합물의 90 % 이상, 바람직하게는 전체 혼합물의 95 % 이상을 구성하고, 상기 일반식 (I) 또는 (Ia)의 이성질체 및 상기 일반식 (IV) 또는 (IVa)의 이성질체는 전체 혼합물의 10 % 이하, 바람직하게는 전체 혼합물의 5 %이하를 구성하는 것인 이성질체 혼합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 2가 금속 원자 또는 옥소 금속인 Me는 Cu(II), Zn(II),

Fe(II), Ni(II), Ru(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II), Mg(II), Be(II),

Ca(II), Ba(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II), Co(II), Pb(II) 또는 VO, MnO, TiO이고,

바람직하게는 Zn(II), Sn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) 또는 Pd(II)이고,

가장 바람직하게는 Cu(II) 또는 Pd(II)인 것인 이성질체 혼합물.

청구항 4.

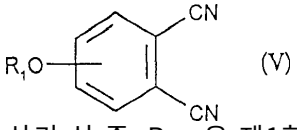
제1항에 있어서, R1은 비치환되거나, 또는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환된, 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬기, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알콕시, -CN, NO_2, 할로겐, -OH, 페닐, 시아노페닐, 니트로페닐, 할로페닐, 히드록시페닐 또는 (C_1-C_{12} 알콕시)페닐에 의해 치환되거나 또는 가장 바람직하게는 비치환된, 선형 또는 분지형 C_4-C_{12} 알킬기인 것인 이성질체 혼합물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 치환 프탈로시아닌 이성질체가 상기 일반식 (I-IV)의 α-알콕시 치환 프탈로시아닌인 것인 이성질체 혼합물.

청구항 6.

니트로벤젠, 니트로톨루엔 또는 니트로크실렌 및 하기 일반식 (V)의 화합물을 기준으로 적어도 동몰량의 우레아 존재하에 하기 일반식 (V)의 화합물을 금속염 및 루이스산의 존재하에 반응시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 이성질체 혼합물을 제조하는 방법.



(V)

상기 식 중, R_1은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 7.

제6항에 있어서, 금속염이 일염기 무기산 또는 이염기 무기산, C_1-C_{12} 카르복실산 또는 C_5-C_{12}-β-디케톤의 음이온을 함유하는 것인 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 금속염이 $Pd(II)Cl_2$, $Cu(II)Cl_2$, $Zn(II)Cl_2$, $Ni(II)Cl_2$, Cu(II)아세틸아세토네이트 또는 V(III)아세틸아세토네이트, 바람직하게는 $Pd(II)Cl_2$, $Cu(II)Cl_2$ 또는 $Ni(II)Cl_2$인 것인 방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, 반응이 상기 일반식 (V)의 화합물 대 우레아의 몰비 1:1 내지 1:20에서 수행되는 것인 방법.

청구항 10.

제6항에 있어서, 우레아 대 니트로벤젠, 니트로톨루엔 또는 니트로크실렌의 중량비가 1:1 내지 1:50, 바람직하게는 1:5 내지 1:20인 것인 방법.

청구항 11.

제6항에 있어서, 반응이 130 내지 250 ℃, 바람직하게는 130 내지 190 ℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 12.

제6항에 있어서, 반응이 $1 \cdot 10^5$ 내지 $20 \cdot 10^5$ Pa의 압력에서 수행되는 것인 방법.

청구항 13.

제6항에 있어서, 루이스산이 암모늄 몰리브데이트 또는 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트인 것인 방법.

청구항 14.

제6항에 있어서, 루이스산이 상기 일반식 (V)의 화합물을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 15.

제1항에 따른 이성질체 혼합물의 적어도 한 층이 투명한 유전성 캐리어에 도포된, 정보의 광학 기록 및 저장용 물질.

청구항 16.

WORM (write once read many) 시스템의 정보 기록용 광학 저장 매체에 있어서 제1항에 따른 이성질체 혼합물의 용도.