

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 47/04

G11B 7/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104507.0

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1491993A

[22] 申请日 1997.9.24 [21] 申请号 02104507.0

分案原申请号 97198494.8

[30] 优先权

[32] 1996.10.3 [33] CH [31] 2404/1996

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·沃尔勒布

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

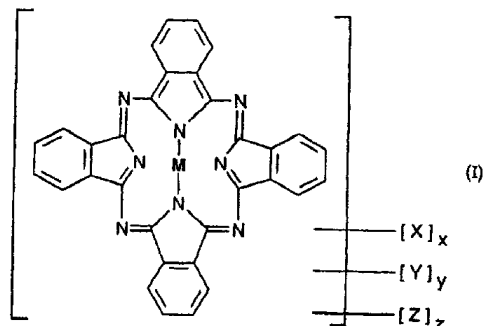
代理人 吴大建 林 森

权利要求书 5 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 含有取代的酞菁类化合物的光学记录介质及其应用

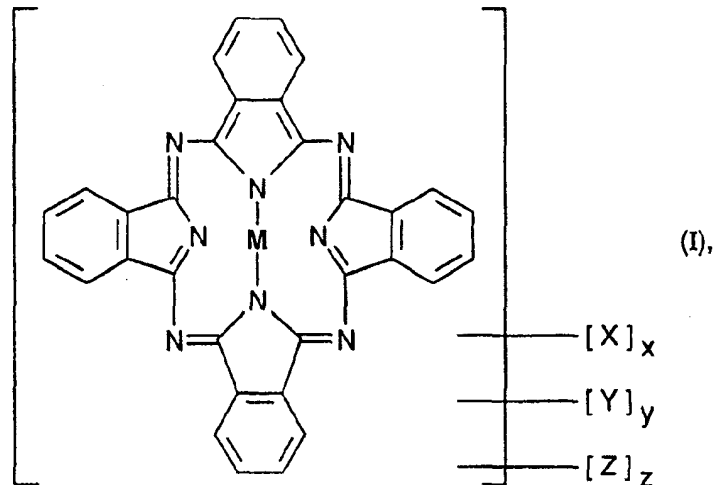
[57] 摘要

本发明提出含取代的酞菁类化合物的光学记录介质及其在光学记录、贮存或记录信息、制造衍射光学元件或记录全息图中的应用，该光学记录介质包括基底、记录层和反射层或部分反射层，该记录层含式 I 化合物，式中 M 是二价金属、氧合金属、卤合金属或羟基金属，或 2 个氢原子，X 是卤素，或在苯环相邻位置上的两个 X 合起来形成 -C=C-C=C- 桥键，从而得到另一苯环，Y 是 -OR₁、-OOC-R₂、-NHR₁、-N(R₁)R₂ 或 -SR₁，Z 是 -CHO、-CH(OR₃)OR₄、-CH=N-OH、-CH=N-OR₃、-CH=N-NHR₅、-CH=N-N(R₃)R₅、-CH₂OH、-CH₂OR₃、-CH₂OOC-R₃、-CO-R₃、-COOH 或 -COOR₃，x 是 0 或 1-8，y 与 z 有关，是从 z 到 4 的数，z 是 1-4，而 R₁-R₅ 如说明书所述。



1. 一种光学记录介质，其中包括一个基底、一个记录层和一个反射层或部分反射层，其中记录层含有式 I 化合物

5



其中

M 是二价金属、氧合金属、卤合金属或羟基金属，或是 2 个氢原子，

10 X 是卤素，或者在苯环相邻位置上的两个 X 合起来形成一个 $-C=C=C-$ 桥键，从而得到另一个苯环，

Y 是 $-OR_1$ 、 $-OOC-R_2$ 、 $-NHR_1$ 、 $-N(R_1)R_2$ 或 $-SR_1$ ，

15 Z 是 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、 $-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，

x 是 0 或从 1 到 8 的数字，

y 与 z 有关，是从 z 到 4 的数字，

z 是从 1-4 的数字，

20 其中 R_1 至 R_5 彼此独立地是 C_1-C_{20} 烷基，它是未取代的或者被卤素、羟基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氨基或 C_2-C_{20} 二烷基氨基取代，且可插入 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR_6-$ ； C_1-C_{20} 环烷基、 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 环烯基、 C_1-C_{20} 炔基、 C_1-C_{20} 环炔基、 C_6-C_{18} 芳基或

$C_7 - C_{18}$ 芳烷基,

或者 R_1 和 R_2 合起来是 $C_2 - C_{20}$ 亚烷基, 它可以是未取代的或者被
 氧、羟基或 $C_1 - C_{20}$ 羧基取代, 且可插入 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 或
 NR_6- , 或者 R_3 和 R_4 合起来是 $C_2 - C_{20}$ 亚烷基, 它可以是未取代的或者
 5 被卤素、羟基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氨基或 $C_2 - C_{20}$ 二烷氨基取
 代, 和

R_6 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_1 - C_{20}$ 环烷基、 $C_1 - C_{20}$ 链烯基、 $C_1 - C_{20}$ 环烯
 基、 $C_1 - C_{20}$ 炔基、 $C_1 - C_{20}$ 环炔基、 $C_6 - C_{18}$ 芳基或 $C_7 - C_{18}$ 芳烷基,

其中的二价的氧合金属、卤合金属或羟基金属可以另外与一个中
 10 性分子、而二价的金属原子可以另外与一个或二个中性分子配位, 该
 中性分子可以彼此无关或有关, 且含有至少一个选自 N、O 和 S 的杂
 原子。

2. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中 M 是 H_2 、Cu(II)、Zn(II)、
 Ni(II)、Pd(II)、Pt(II)、Mn(II) 或 Co(II)。

15 3. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中 X 是氯或溴。

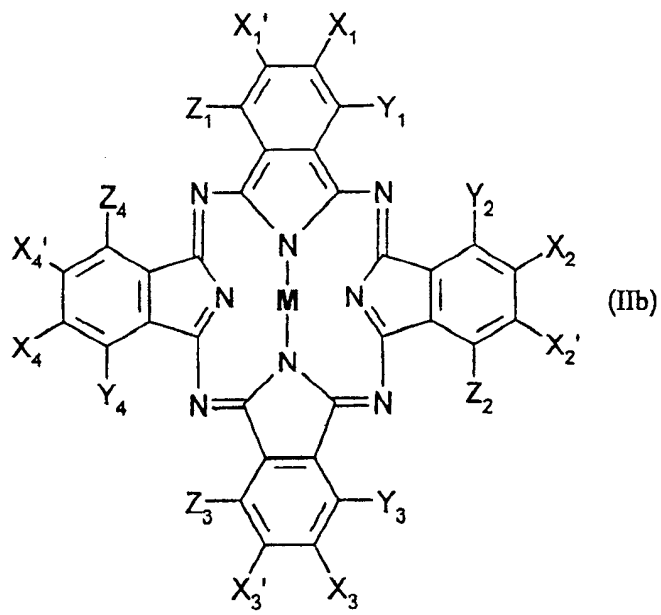
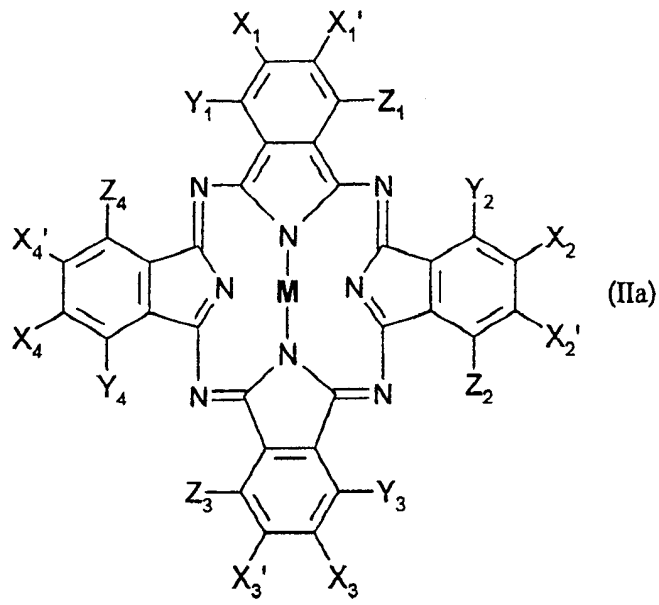
4. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中 Y 是 $-OR_1$ 或 $-OOC-R_2$,
 其中 R_1 和 R_2 的定义同权利要求 1。

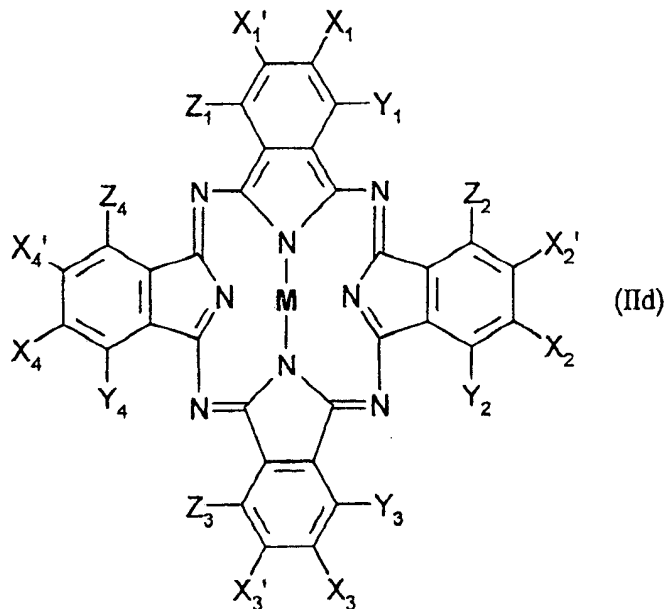
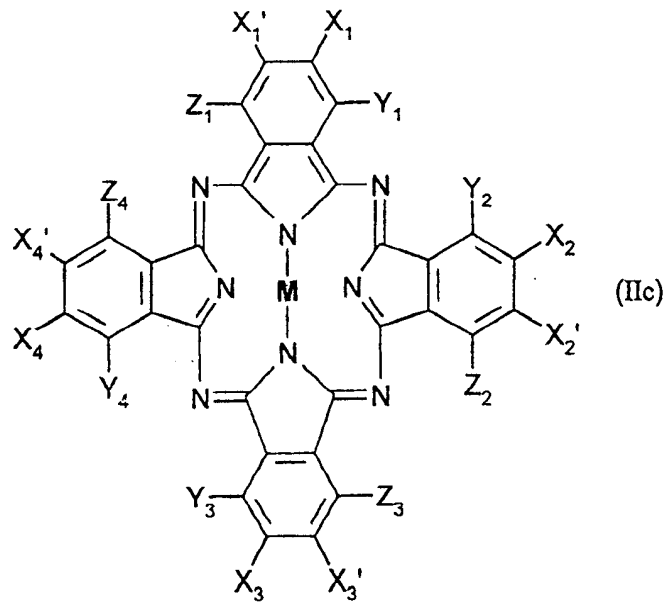
5. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中 Z 是 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、
 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$, 其中 R_3 和 R_4
 20 的定义同权利要求 1。

6. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中 x 是 0, y 是 2、3 或 4,
 z 是 1 或 2, Y 是 $-OR_1$, 其中 R_1 是未取代的 $C_4 - C_8$ 仲烷基, 可以有几
 个支链。

7. 权利要求 6 的光学记录介质, 其中 y 是 4。

25 8. 权利要求 1 的光学记录介质, 其中记录层含有式 IIa、IIb、
 IIc 或 IIId 化合物或其中两种或多种化合物的混合物。





其中

M 是二价金属、氧合金属、卤合金属或羟基金属，或是 2 个氢原子，

5 X_1 至 X_4 和 X_1' 至 X_4' 彼此独立地是氢或卤素，

Y_1 至 Y_4 彼此独立地是氢或 $-OR_1$ ，

Z_1 是 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、 $-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，

Z_2 和 Z_4 彼此独立地是氢或基团 Z_1 ,

条件是, 不是 H 的取代基 Y_1 至 Y_4 的数目至少要等于不是 H 的取代基 Z_1 至 Z_4 的数目,

5 并且其中 R_1 至 R_5 的定义同权利要求 2, 且二价氧合金属。卤合金属或羟基金属可以另外与一个中性分子, 而二价金属原子可以另外与一或二个中性分子配位, 该中性分子可以彼此无关或相关, 且含有至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子。

9. 权利要求 1-8 中任何一项的光学记录介质在光学记录、贮存或记录信息、制造衍射光学元件或记录全息图中的应用。

含有取代的酞菁类化合物的光学记录介质及其应用

5 本发明涉及含有酞菁类化合物或其被 1-4 个甲酰基、羰基、羟甲基或羧基取代的衍生物的光学记录介质，以及这类光学记录介质的应用。

本发明的领域是在一次写入记录介质上信息的光学记录，在写入或未写入部位上信息位的差异在于染料的不同光学性质。此种技术通常称作 WORM（例如 CD-R，SD-R，DVD-R 或 MMCD-R），本文中采用上述缩写。

在 WORM 系统（一写多读）中使用在近红外区（NIR 区）吸收辐射的染料记录信息已知有相当长的时间，并由 Emmelius 在 *Angewandte Chemie*（应用化学），No. 11, 1475-1502（1989）作了描述。通过用激光照射这种记录材料，可以借助物理变化（例如通过升华或扩散）或借助化学变化（例如光致变色，异构化或热降解）以二元形式实现为记录信息所需的吸收变化。

取代的酞菁类化合物是用于这类 WORM 系统的一类重要的染料，因为它们在被相应地周边取代后，根据中心金属原子，在 700-900nm 范围有高的 NIR 吸收。

对于要使用的记录层有极严格的要求，例如高的折射率、高初始反射率、固态的窄吸收谱带、不同脉冲宽度下写入宽度的均匀性、日光下及在弱激光照射下（读出）的对光的高度稳定性和对强激光照射（记录）的高灵敏性、低噪音、高分辨率，以及最重要的，在最佳写入性能下信息坑在理想值范围内的统计抖动很小。

因为记录层通常是由溶液中涂覆，一般是用旋涂法，故染料必须易溶在常规溶剂中，这在 EP 511 598 中有说明。

EP 373 643 和 EP 513 370 中已提到烷氧基多取代的和卤化的酞菁类化合物。但是，这些化合物不能单独使用而只能作为多种异构体的混合物。EP 703 280 中叙述了具有改进的足够溶解度的类似异构体混合物。

另一方面，EP 712 904 公开了被含磷基团取代的酞菁类化合物，

它们具有低的降解温度，相对较窄的吸收谱带和在 780nm 下的高折射率，以及在写入和未写入部位之间的良好反差。

但是，含有易溶性酞菁染料的已知的记录层具有的所要求的性质是不充分的，特别是光学分辨率常常不完全令人满意。另外，最佳的产品是贵金属酞菁类化合物，它的高材料成本与对可以随意丢弃的廉价大宗产品的要求难以调合。

再者，因为已知的可溶性产品毫无例外地是复杂的异构体混合物，所以用于质量控制的分析操作必定极其麻烦。

使用特殊的酞菁衍生物作为记录层，出乎意料地有可能提供一种光学记录介质，其性质惊人地优于至今所知的记录介质。此外，本发明的酞菁衍生物容易分析，且不必选择贵金属作为中心金属原子。

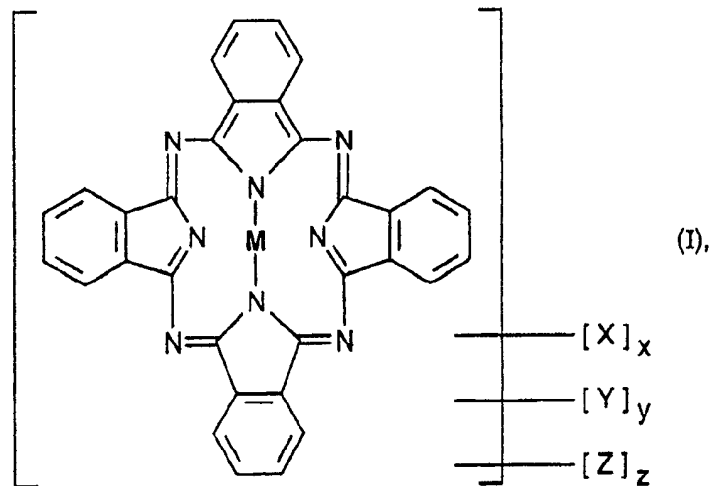
本发明的一个方面涉及酞菁或它的二价金属、氧合金属、卤合金属或羟基金属的金属配合物，该配合物含有至少一个与外围碳骨架连接的未取代或取代的甲酰基、羰基、羟甲基或羧基。

二价氧合金属、卤合金属或羟基金属可以另外与一个、而二价金属可以另外与一个或二个中性分子配位，该中性分子可以相互无关或有关，且含有选自 N、O 和 S 的至少一个杂原子。

二价金属是例如 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) 或 Pb(II)。二价氧合金属是例如 V(IV)O、Mn(IV)O、Zr(IV)O 或 Ti(IV)O。二价卤合金属是例如 Fe(III)Cl、In(III)Cl 或 Ce(III)Cl。二价羟基金属是例如 Al(III)OH、Cr(III)OH、Bi(III)OH 或 Zr(IV)(OH)₂。

连接在外围碳骨架上的基团可以是 -CHO、-CO-KW、-CH₂OH 或 -COOH，或是可以由 -CHO、-CO-KW、-CH₂OH 或 -COOH 用本身已知的方法制备的未取代或取代的甲酰基、羟甲基或羧基。取代的甲酰基或羰基通常是它们的缩醛、肟或腙。取代的羟甲基通常是 -CH₂-OOC-KW 或 -CH₂-O-KW。取代的羧基通常是酯或硫酸酯，例如 -OO-KW 或 -COS-KW，各 KW 是任何饱和的、不饱和的或者芳族的、取代或未取代的烃基，例如 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 环烷基、C₁₋₂₀ 链烯基、C₁-C₂₀ 环烯基、C₁-C₂₀ 炔基、C₁-C₂₀ 环炔基、C₆-C₁₈ 芳基或 C₇-C₁₈ 芳烷基。

一种优选的化合物是式 I 化合物



其中

M 是一个二价金属、氧合金属、卤合金属或羟基金属，或是二个氢原子，

X 是卤素，或者苯环上相邻位置中的 2 个 X 合起来形成一个 - C = C - C - 桥键，从而得到另外一个苯环，

Y 是 -OR₁、-OOC-R₂、-NHR₁、-N(R₁)R₂ 或 -SR₁，

Z 是 -CHO、-CH(OR₃)OR₄、-CH=N-OH、-CH=N-OR₃、-CH=N-NHR₅、-CH=N-N(R₃)R₅、-CH₂OH、-CH₂OR₃、-CH₂OOC-R₃、-CO-R₃、-COOH 或 -COOR₃，

x 是 0 或从 1 到 8 的数字，

y 取决于 z，是从 z 到 4 的数字，

z 是从 1 到 4 的数字，

其中 R₁ 至 R₅ 彼此独立地是 C₁-C₂₀ 烷基，它是未取代的或者被卤素、羟基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷氨基或 C₂-C₂₀ 二烷基氨基取代，且可以插入 -O-、-S-、-NH- 或 -NR₆-；C₁-C₂₀ 环烷基、C₁-C₂₀ 链烯基、C₁-C₂₀ 环烯基、C₁-C₂₀ 炔基、C₁-C₂₀ 环炔基、C₆-C₁₈ 芳基或 C₇-C₁₈ 芳烷基，

或者 R₁ 和 R₂ 合起来是 C₂-C₂₀ 亚烷基，它可以是未取代的或被氧、羟基或 C₁-C₂₀ 羧基取代，且可以插入 -O-、-S-、-NH- 或 -NR₆-。

或者 R₃ 和 R₄ 合起来是 C₂-C₂₀ 亚烷基，它可以是未取代的或被卤素、羟基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷氨基或 C₂-C₂₀ 二烷基氨基

取代,

R_6 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_1 - C_{20}$ 环烷基、 $C_1 - C_{20}$ 链烯基、 $C_1 - C_{20}$ 环烯基、 $C_1 - C_{20}$ 炔基、 $C_1 - C_{20}$ 环炔基、 $C_6 - C_{18}$ 芳基或 $C_7 - C_{18}$ 芳烷基,

5 而且其中的二价氧合金属、卤合金属或羟基金属可以另外与一个、而二价金属原子可以另外与一个或二个中性分子配位, 这些中性分子可以彼此无关或有关, 且含有至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子。

10 烷基、链烯基或炔基, 例如 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基或 $C_2 - C_{20}$ 炔基, 可以是直链、支链、单环或多环基团。因此, $C_1 - C_6$ 烷基通常是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2, 2-二甲基丙基、环戊基、正己基、环己基, 而且, $C_1 - C_{20}$ 烷基通常是正辛基、1, 1, 3, 3-四
15 甲基丁基、2-乙基己基、壬基、三甲基环己基、癸基、基、苄基、冰片基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基或二十烷基。

$C_2 - C_{20}$ 链烯基是单或多不饱和的 $C_2 - C_{20}$ 烷基, 其中两个或多个双键可以分离或者共轭, 典型代表有乙烯基、烯丙基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、1, 3-丁二烯-2-基、2-环丁烯-1-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、2-甲基-1-丁烯-3-基、2-甲基-3-丁烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基、20 1, 4-戊二烯-3-基、2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基、3-环己烯-1-基、2, 4-环己二烯-1-基、1-对 烯-8-基、4(10)-苄烯-10-基、2-降冰片烯-1-基、2, 5-降冰片二烯-1-基、7, 7-二甲基-2, 4-降萘二烯-3-基, 或是己烯基、辛烯基、壬烯基、25 癸烯基、十二碳烯基、十四碳烯基、十六碳烯基、十八碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十四碳烯基、己二烯基、辛二烯基、壬二烯基、癸二烯基、十二碳二烯基、十四碳二烯基、十六碳二烯基、十八碳二烯基或二十碳二烯基的各种不同的异构体。

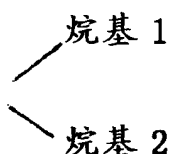
30 $C_2 - C_{20}$ 炔基是加倍地单或多不饱和的 $C_2 - C_{20}$ 烷基或 $C_2 - C_{20}$ 链烯基, 且其中的三键可以是分离的或者可以彼此共轭或与双键共轭, 典型代表有 1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、

2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十碳炔-20-基。

C_7-C_{18} 芳烷基通常是苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基乙基、9-芴基、 α, α -二甲基苄基、 ω -苯基丁基、 ω -苯基辛基、 ω -苯基十二烷基或3-甲基-5-(1',1',3',3'-四甲基)丁基苄基。此外, C_7-C_{24} 芳烷基通常也可以是2,4,6-三叔丁基苄基或1-(3,5-二苄基苯基)-3-甲基-2-丙基。如果 C_7-C_{18} 芳烷基是被取代的,则该芳烷基的烷基和芳基部分均可被取代,后一情形更为优选。

C_6-C_{18} 芳基通常是苯基、萘基、联苯基、2-芴基、菲基、蒽基或三联苯基。

C_1-C_{20} 烷基氨基是 $-NH-C_1-C_{20}$ 烷基,典型代表包括甲氨基、乙氨基、丙氨基、己氨基或辛氨基。

C_2-C_{20} 二烷基氨基是 $-N$ , 其中两个烷基内的碳原子数

总计为2-20,例如二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、甲基己基氨基、乙基己基氨基、辛基十二烷基氨基或乙基十八烷基氨基。

卤素是氯、溴、氟或碘。

配位的中性分子可以是适合过渡金属的常用配体,例如水、胺、氨、胍、三乙胺、一氧化碳、一氧化氮、丙酮或杂芳香化合物,例如吡啶、喹啉、咪唑、吡咯、噻吩或甲基咪唑。

M 优选是 H_2 、Cu(II)、Zn(II)、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II)、Mn(II)或Co(II),特别优选 H_2 、Cu(II)、Zn(II)、或Pd(II),尤其是Cu(II)。

X 优选是氯或溴,特别优选溴。

Y 优选是 $-OR_1$ 或 $-OOC-R_2$,特别优选 $-OR_1$ 。

Z 优选是 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$,特别优选 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 或 $-CO-R_3$ 。

x 优选是 0 或从 1 到 8 的数字, 特别优选是 0 或从 2 到 4 的数字。

y 优选是 2、3 或 4, 特别优选 4。

z 优选是 1 或 2, 特别优选为 1。

5 R_1 优选是未取代的 $C_4 - C_8$ 烷基, 它可以有 $-O-$ 插入, 特别优选未取代且有几个分支的 $C_4 - C_8$ 仲烷基。

R_2 优选是未取代的 $C_1 - C_8$ 烷基, 它可以有 $-O-$ 插入, 特别优选未取代的 $C_1 - C_3$ 烷基。

10 如果 R_1 和 R_2 一起形成一个基团, 则该基团优选为 $C_4 - C_8$ 亚烷基, 它是未取代的或者被氧、羟基或 $C_1 - C_{20}$ 羧基取代, 并且可以插入 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR_6-$, 特别优选 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2N(CH_3)(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2COCH_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CH_3)_2CH_2CH(OCOCH_3)CH_2C(CH_3)_2-$, 尤其是 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 或 $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ 。

15 R_3 优选是未取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 它可以有 $-O-$ 插入, 特别优选甲基、乙基或 3-氧杂-1-戊基。

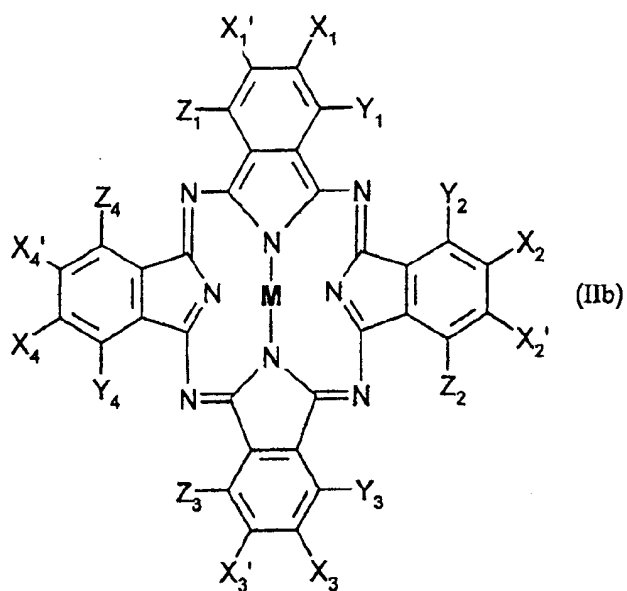
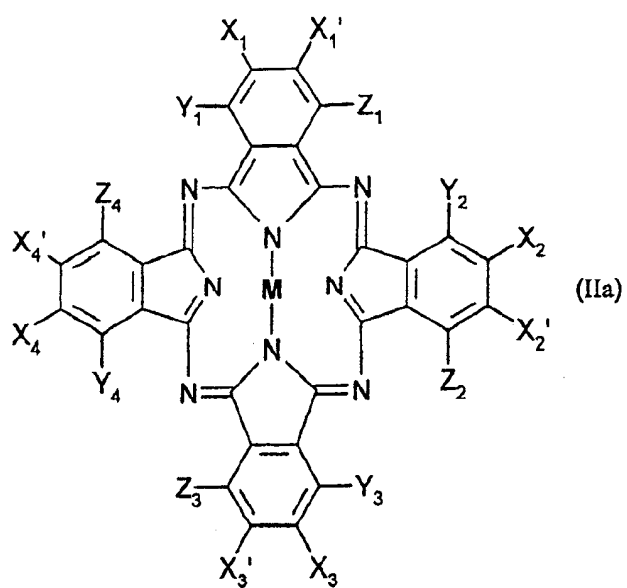
R_4 优选是未取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 它可以有 $-O-$ 插入, 特别优选甲基、乙基或 3-氧杂-1-戊基。

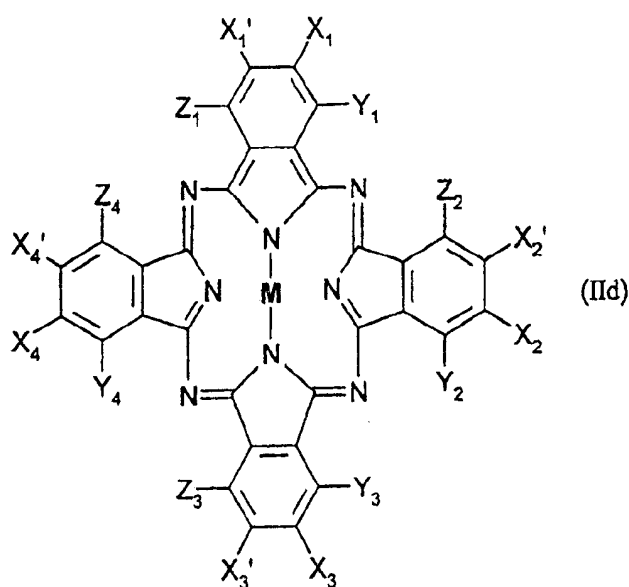
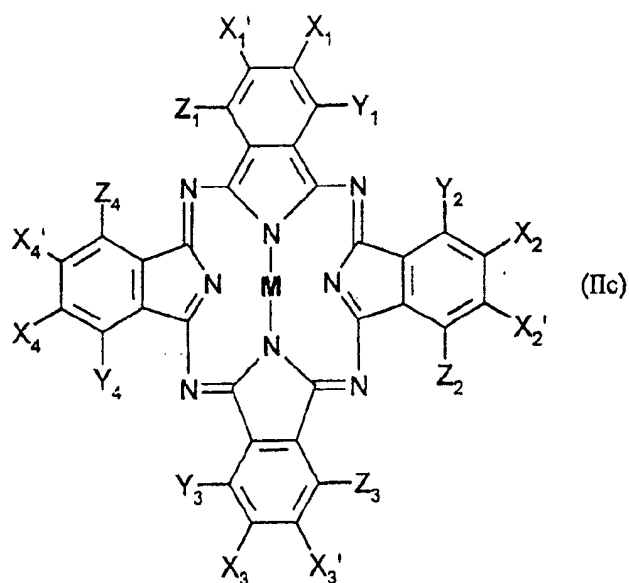
20 如果 R_3 和 R_4 合起来形成一个基团, 则该基团优选是未取代的或被羟基或 $C_1 - C_8$ 环氧基取代的 $C_2 - C_{20}$ 亚烷基, 特别优选 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2-CH(CH_2OH)-$ 。

R_5 优选是 $C_4 - C_{12}$ 叔烷基或苯基, 它是未取代的或被卤素、羟基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基氨基或 $C_2 - C_{20}$ 二烷基氨基取代。

R_6 优选是 $C_1 - C_4$ 烷基, 特别优选甲基或乙基。

25 一种特别优选的化合物是式 IIa、IIb、IIc 或 IId 化合物, 或选自式 IIa、IIb、IIc 和 IId 化合物的两种或多种化合物的混合物。





其中

M 是二价金属，氧合金属、卤合金属或羟基金属，或是 2 个氢原子，

X_1 至 X_4 和 X_1' 至 X_4' 彼此独立地是氢或卤素，

5 Y_1 至 Y_4 彼此独立地是氢或 $-OR_1$ ，

Z_1 是 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、 $-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，

Z_2 至 Z_4 彼此独立地是氢或基团 Z_1 ，

条件是,那些不是氢的取代基 Y_1 至 Y_4 的数目至少与不是氢的取代基 Z_1 至 Z_4 的数目相等。

其中 R_1 至 R_5 的定义与式 I 中相同,且二价的氧合金属。卤合金属或羟基金属可以另外与一个中性分子配位,而二价金属原子可以另外与一或二个中性分子配位,该中性分子可以彼此无关或有关,且含有至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子。

特别优选的是 2-8 种相应于式 IIa、IIb、IIc 和/或 IIId 的异构化合物的混合物。

带有 -CHO、-CH₂OH 或 -COOH 基团的新型酞菁类化合物一般可按照本身已知的方法制备,这些方法在例如 *Nouveau Journal de Chimie* (新化学杂志), 6, 653-8 (1982), *Tetrahedron Letters* (四面体快报) 30/41, 5555-8 (1989), *J. Am. Chem. Soc* (美国化学会志), 112, 9640-1 (1990), EP 373 643 和 EP 492 508 中有说明。这些反应由例如一种或几种取代的邻苯二腈或二亚氨基异二氢吡啶(其中至少一种是被 -CHO、-CH₂OH、-COOH 或其衍生物取代)出发来进行。根据离析物和反应条件,得到纯化合物或产物混合物,利用常规的分离方法如层析法可以从中分离出所要的化合物。在缩合成酞菁之前,可以用已知方法将 -CHO、-CH₂OH 和 -COOH 基团以还原或氧化方式转化成其它基团,或者是被取代。但是,这些方法的缺点是产率一般不高,而且很难得到只有很少组分的充分确定的产物。

因此,带有 -CHO、-CH₂OH 或 -COOH 基团的新型酞菁类化合物优选后面叙述的新合成方法制备,该方法令人吃惊地以显著的高产率和良好的选择性得到本发明优选的酞菁类化合物。考虑到组分数目很少,这些产物在常规的旋涂溶剂中具有惊人的良好溶解性。

原则上,将一个或几个甲酰基引入到取代的酞菁中,该甲酰基可以随后用已知方法以氧化或还原方式转化成羟甲基或羧基以及其它衍生物。

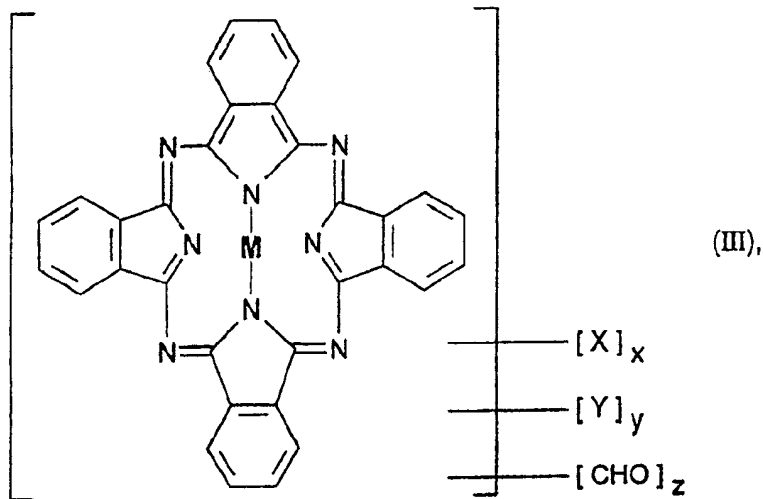
酞菁类化合物的这种甲酰化是新颖的。其原因大概是大多数已知酞菁(例如未取代的或氯化的铜酞菁)的甲酰化通常都完全失败或是只生成无法分离出的微量的甲酰化产物。

甲酰基原则上可以用许多种不同的方法引入,这些方法可以在例

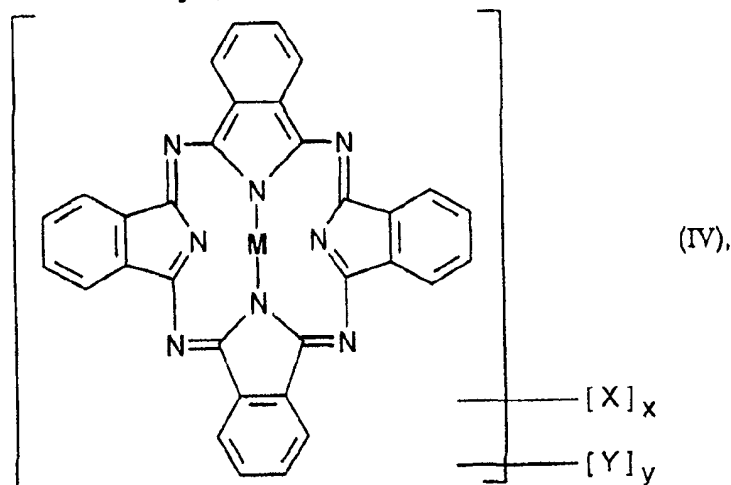
如著名的概述“有机合成方法概要”(Compendium of Organic Synthetic Methods, I. T. Harrison 和 Sh. Harrison, John Wiley & Sons)中找到。这些方法之一是用二甲基甲酰胺和磷酰氯使芳族化合物甲酰化,也称作 Vilsmeier 反应。根据 Tetrahedron(四面体) 27, 3323-30 (1971), 在 3-甲基咪喃的情形此反应得到比例为 14 : 1 的两种异构体的混合物。

很令人惊奇的是,业已发现,在某些取代的酞菁类化合物中 Vilsmeier 反应以良好的选择性进行并达到很高的产率。产物容易分离成可用于光学记录介质的足够纯的形式。

10 因此,本发明还涉及通过用 1mol 式 IV 化合物与各 z mol 的二甲基甲酰胺和磷酰氯反应制备式 III 化合物的方法。



其中 M、X、Y、x、y 和 z 的定义与式 I 的相同,



其中 M、X、Y、x 和 y 的定义与式 III 相同。

式 III 化合物同时还优选相当于式 IIa、IIb、IIc 或 IId 化合物，基团 X 和 Y 的特性、数目和位置在由 IV 生成 III 的反应中保持不变。

在此方法中使用的式 IV 离析物是已知物质，可以按照或用类似于下述文献中叙述的方法制备：Nouveau Journal de Chimie (新化学杂志)，6, 653-8 (1982)，Tetrahedron Letter (四面体快报) 30/41, 5555-8 (1989)，J. Am. Chem. Soc (美国化学会志)，112, 9640-1 (1990)，EP 373 643、EP 492 508 或 EP 703 281。

此反应可以在本领域技术人员已知的用于芳族化合物的 Vilsmeier 反应条件下进行，这些条件在 Houben-Weyl 的 Methoden der Organischen Chemie (有机化学方法) Vol. 7/1, 16-44 (1954) 和 E3, 3-115 (1983) [Georg Thieme Verlag] 中有说明。优选在惰性溶剂中和惰气下进行，通常是在芳香溶剂中，优选在氮气下于氯苯中进行。最好是先使等摩尔量的二甲基甲酰胺和磷酰氯在惰气下反应，然后加入溶解在惰性溶剂中的欲甲酰化的酞菁，随后提高温度。在第一步反应中，温度优选为 -100 至 50°C，特别优选 -30 至 25°C，而在最后的反应步骤中优选提高到 0-150°C，最好是 50-100°C。

酰化的酞菁类化合物也可用本身已知的方法制备。优选使用通常已知的 Friedel-Crafts 酰化反应。该酰化反应可在与 JP 02/92963 中所述的萘酞菁的酰化相似的 Friedel-Crafts 条件下进行。令人惊奇的是，业已发现，新型酞菁类化合物的 Friedel-Crafts 酰化反应有利地以选择性方式进行。

这种新型酞菁可以作为光学记录介质的染料使用而效果极佳。

因此，本发明还涉及一种光学记录介质，该介质包括基底、记录层以及反射层或部分反射层，记录层中含有新型的酞菁染料。本发明的光学记录介质当然也可以含有一个以上的记录层和/或一个以上的反射或部分反射（半透明）层。

基底对于涂覆于其上的各层起载体作用，它适合为半透明的 ($T \geq 10\%$)，或者最好是透明的 ($T \geq 90\%$)。此载体的厚度可为 0.01-10mm，优选 0.1-5mm。

记录层优选安排在透明基底和反射层之间。记录层的厚度为 10-1000nm，优选 50-500nm，特别优选为约 100nm，例如 80-150nm。

记录层的吸收峰处的吸收值通常为 0.1 至 1.5。特别优选的是，按已知方式根据在读出波长下写入和未写入状态中各自的折射率选择层厚，使得在未写入状态中存在相长干涉，而在写入状态中存在相消干涉，或者反之亦然。

- 5 反射层的厚度可以为 10 - 150nm，最好是兼有高反射率 ($R \geq 70\%$) 和低透射率 ($T \leq 10\%$)。

根据层结构处于顶部的层，例如反射层或记录层，宜另有一保护层，该保护层的厚度为 0.1 - 1000 μm ，优选为 0.1 - 50 μm ，特别优选 0.5 - 15 μm 。如果需要，此保护层也可以对于施加于其上的第二个基
10 底层起粘结促进剂的作用，第二基层的厚度优选为 0.1 - 5mm，最好是由与载体基底相同的材料构成。

整个记录介质的反射率优选为至少 45%，特别优选至少为 60%。

本发明染料的使用有利地形成了均匀、非晶形和低散射的记录层，其固相的吸收边沿陡峭。其它的优点是在日光和低密度激光照射
15 下对光的高度稳定性，同时在高密度激光照射下具有高的灵敏度，均匀的写入宽度，良好的热稳定性和贮存稳定性，以及特别是，高的光学分辨率和极小信号抖动。

合适的基底的实例是玻璃、矿物、陶瓷和热固性或热塑性塑料。优选的载体是玻璃和均聚或共聚的塑料。合适的塑料的实例是热塑性的
20 聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、热固性的聚酯和环氧树脂。基底可以是纯物质，也可以含有常用的添加剂，例如 UV 吸收剂或染料，如在 JP 04/167 239 中作为用于记录层光保护所提到的那些。在后一种情况，要加到载体基底中的染料的吸收峰最好是相对于记录
25 层的染料蓝移至少 10nm，优选至少 20nm。

基底最好是至少在 600 - 830nm 的部分范围内是透明的，以便使至少 90% 的写入或读出波长的入射光得以通过。在涂层的一侧，基底
30 优选有螺旋形导槽，槽深 50 - 500nm，槽宽 0.2 - 0.8 μm ，相邻两圈的径向距离为 0.4 - 1.6 μm ，特别优选槽深为 100 - 300nm，槽宽 0.3 - 0.6 μm 。

也可以是记录层本身而不是基底带有导槽，如 EP 392 531 中所述。

记录层可以只含或者基本上只含一种或多种新型酞菁。但是，为

了进一步提高稳定性，如果需要也可以加入常用数量的稳定剂，例如 JP 04/025 493 中所述的作为光稳定剂的二硫羧酸镍。需要时还可加入另外的染料，但这些染料的数量宜不超过记录层重量的 50%，最好是不超过 10%。因为这种新记录介质的优点是以新型酞菁为基础的，所以 5 对于任选加入的染料，最好是相对于新型酞菁染料其吸收峰蓝移，且所加入的染料的量要少，以便使它在记录层于 600-830nm 范围内的总吸收中所占的比例不超过 20%，优选不超过 10%。但是最好是 5 不加另外的染料。

特别 10 适合反射层的反射材料包括金属，它们是记录和复制用的激光辐射的良好反射体，其实例是化学元素周期表的第 3、4 和 5 主族和副族的金属。特别优选的金属是 Al、In、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 和镧系金属 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu，以及它们的合金。从 15 高反射率和容易制备考虑，特别优选铝、银、铜、金及其合金的反射层。

适合作为保护层的材料主要是塑料，它以薄层的形式直接地或借助 20 粘结层施加在载体或最顶层上。合适的作法是选择具有良好表面性质的机械稳定和热稳定的塑料，它可以另外修饰，例如在上面书写。这些塑料可以是热固性或热塑性塑料。优选辐照固化的（例如用紫外光辐照）的保护层，它的制备特别容易和经济。已知有很多种可辐照固化的材料。可辐照固化的单体和低聚物的实例有丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、二醇、三醇和四醇，芳香四羧酸的聚酰亚胺和在与氨基相邻的至少两个位置上有 C₁-C₄烷基的芳香二胺，以及含有二烷基（例如 25 二甲基马来酰亚胺基）的低聚物。

新型记录介质还可以具有附加层，例如干涉层。也可以将记录介质构造成有多个（例如两个）记录层。这种材料的结构和应用是本领域技术人员已知的。如果存在这些层，则干涉层优选位于记录层和反射层之间和/或在记录层与基底之间，且该层由介电材料构成，如象 30 EP 353 393 中所述由 TiO₂、Si₃N₄、ZnS 或硅氧烷树脂构成。

这种新记录介质可以用本身已知的方法制备，根据使用的材料及其功能，可以采用各种涂布方法。

合适的涂布方法的实例有浸涂、流涂、展涂、刮涂和旋涂，以及高真空沉积法。在使用流涂法时，一般使用在有机溶剂中的溶液。在使用溶剂时，应小心地确保所用的载体对这些溶剂不敏感。这种新染料

5 的特殊优点是，即使作为纯化合物或是仅仅少数几个组分的混合物，它们在极性较小的溶剂中仍能充分溶解，从而可以不必使用诸如丙酮之类的侵蚀性溶剂。合适的涂布方法和溶剂在 EP 401 791 中有介绍。

记录层优选使用旋涂染料溶液来涂覆，已发现的合适的溶剂的具体实例有醇类，例如 2-甲氧基乙醇、异丙醇、异丁醇或正丁醇，或者

10 最好是，氟化醇类，如 2, 2, 2-三氟乙醇或 2, 2, 3, 3-四氟-1-丙醇，以及它们的混合物。

金属反射层优选利用在真空下溅射或蒸汽沉积来施加。溅射技术由于和用来涂覆金属反射层的载体的高度粘着力而特别优选。此技术在教科书（例如 J. L. Vossen 和 W. Kern 的“薄膜工艺”（Thin Film Process），Academic Press, 1978）以及现代工艺（如 EP 712 904）

15 中有详细说明。

新记录介质的结构主要取决于读出方法；已知的作用原理是测定透射、或者最好是反射的变化。

如果记录材料是根据反射的变化构筑的，则以下结构是可以采用的结构实例：透明的载体/记录层（一或多层）/反射层以及如果有用

20 时的保护层（不一定透明），或是载体（不一定透明）/反射层/记录层以及如果有用时的透明的保护层。在前一种情形，光由载体一侧照射，而在后一情形是由记录层或者合适时由保护层一侧射入。在两种情形光检测器均在光源的同一侧。通常优选使用根据本发明的第一种结构的记录材料。

如果记录材料是根据光透射的变化构筑的，则以下的另一种结构是合适的实例：透明的载体/记录层（一或多层）及有用时的透明的保护层。用于记录和读出的光可以由载体一侧或者由记录层一侧、或者在合

25 适时由保护层一侧照射，这种情形下光检测器总是在对面的另一侧。

记录（记下、写入）和读出信息优选使用激光辐射进行。合适的激光器的实例是商品半导体二极管激光器，典型代表为 GaAsAl、InGaAlP、GaAs 或 GaN 激光二极管，波长为 635、650、670、680、780

30 或 830nm，或 390-430nm，或是气体/离子激光器，典型代表是

He/Ne、Kr、HeCd 或 Ar 激光器，波长为 602、612、633、647 或 422 及 457nm。

记录优选使用激光辐射记入不同长度的信息坑来进行，该激光辐射是脉宽调制的，聚焦在记录层上。根据焦点的几何形状和激光的性能，记录层是例如 0.01 - 100m/s，优选 1 - 10m/s。

信息的读出优选通过用低能量的激光辐射和光电检测器以空间分辨的方式测定反射或透射来进行，特别方便的是可以使用用来记录的激光辐射波长，从而不需要使用第二台激光装置。因此，在本发明的优选实施方案中，信息的记录和读出使用同一波长。在读出期间，激光的能量通常比记录时使用的激光减小 10 - 50 倍。在本发明使用的记录材料中，信息可以读出一次或几次。合适的光电检测器优选包括 PIN 和 AV 光电二极管以及 CCD（电荷耦合装置）。

这种新方法使得有可能以高度可靠性和耐久性记录信息，且这些记录的特点是具有优异的机械和热稳定性、对光极其稳定，且光学信息坑有清晰的边缘区。特殊的优点是高的信噪比以及高的光学分辨率，这就有可能无缺陷地记录和读出信号，甚至令人惊奇地在高速（ $\geq 4\times$ ）下（信号抖动小）。

这种新型介质特别是一种 WORM 型光学信息介质。它可以用来作为例如可读出的 CD（光盘）、计算机的存贮材料或身份证及安全卡，或是用来制造衍射光学元件如全息图。

本发明因此还涉及使用这种新记录介质进行信息的光学记录、贮存和复制、制造衍射光学元件或记录全息图。记录和复制优选在 400 - 500nm、特别优选在 600 - 830nm 的波长下进行。

以下实施例更详细地说明了本发明：

25 实施例 A1

在一只装有温度计、滴液漏斗、迴流冷凝器和氮气入口管的 100ml 三口烧瓶中加入 2.19g (30mmol) 经 4A 分子筛干燥过的二甲基甲酰胺 (DMF)，在惰气气氛和搅拌下冷却到 3℃。在 10 分钟内逐滴加入 4.60g (30mmol) 刚蒸馏过的磷酰氯 (POCl_3)，随后将此无色透明的液体在 23℃ 下搅拌 30 分钟。接着加入在 50ml 氯苯（经 4A 分子筛干燥）中的 5.38g (5mmol) 四 (α -2, 4-二甲基-3-戊氧基) 钼酞菁（按 EP 712 904 制备），将混合物在 95℃ 加热 6 小时。冷却到 23℃ 之后，

加入 5.5g 乙酸钠在 20ml 水中的溶液, 将混合物搅拌 15 分钟。用 200ml 乙酸乙酯萃取该混合物, 有机相用 50ml 10% NaHCO₃ 溶液和 3 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗, 然后用 MgSO₄ 干燥, 过滤、蒸发浓缩。绿色的残余物用快速层析法纯化 (φ9cm, 己烷/乙酸乙酯 = 9 : 1), 得到 4.62g (理论值的 83.7%) 绿色固体的一甲酰基四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 钨酞菁, 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中 λ_{max} 为 703nm。

IR 谱 (KBr): 2960 - 2880 (s)、1680 (s)、1590 (s)、1490 (s)。

10 MALDI MS: (M + H)⁺ = 1104.7 道尔顿。

NMR (500MHz, CDCl₃) 表明产物是选择性一甲酰化的, 一个单独的醛基位于一个烷氧基的对位。

实施例 A2

在装有磁搅拌器、温度计、滴液漏斗、流冷凝器和氮气入口管的 50ml 三口烧瓶中加入 1.14g (15.56mmol) DMF (经 4A 分子筛干燥), 然后在惰气气氛和搅拌下冷却到 3℃。在 10 分钟内逐滴加入 2.39g (15.56mmol) POCl₃ (刚蒸馏过), 将该无色透明的液体在 23℃ 搅拌 30 分钟。随后加入在 20ml 氯苯 (经 4A 分子筛干燥) 中的 2g (1.95mmol) 四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 铜酞菁 (根据 EP 712 904 制备), 混合物在 95℃ 加热 6.5 小时。冷却到 23℃ 后, 加入 2g 乙酸钠在 8ml 水中的溶液, 搅拌混合物 30 分钟。用 100ml 乙酸乙酯萃取该混合物, 有机相用 50ml 10% NaHCO₃ 溶液和 2 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗, 然后用 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸发浓缩。绿色的残余物用快速层析法纯化 (φ4cm, 己烷/乙酸乙酯 = 11 : 1), 得到 0.79g (理论值的 38.5%) 绿色固体一甲酰基四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 铜酞菁, λ_{max} (NMP) 为 714nm。

IR 谱 (KBr): 3700 - 3300 (vw)、2960 - 2880 (s)、1680 (s)、1590 (s)、1490 (s)。

实施例 A3

30 在装有磁搅拌器、温度计、滴液漏斗、流冷凝器和氮气入口管的 50ml 三口烧瓶中加入 1.20g (16.47mmol) DMF (经 4A 分子筛干燥), 在惰气气体下搅拌冷却至 3℃。在 10 分钟内逐滴加入 2.53g

(16.47mmol) POCl_3 (刚蒸馏过), 随后将此无色透明液体在 23°C 下搅拌 30 分钟。加入在 20ml 氯苯 (经 4A 分子筛干燥) 中的 2g (2.06mmol) 四 (α -2, 4-二甲基-3-戊氧基) 酞菁 (根据 M. J. Cook, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (英国化学会志 Perkin 通报 I), 2453 (1988) 制备), 将混合物在 95°C 加热 5.5 小时。冷却至 23°C 后, 加入 2g 乙酸钠在 8ml 水中的溶液, 将混合物搅拌 30 分钟。用 100ml 乙酸乙酯萃取该混合物, 有机相用 50ml 10% NaHCO_3 溶液和 $2 \times 50\text{ml}$ 饱和 NaCl 溶液洗, 用 MgSO_4 干燥, 过滤并蒸发浓缩。绿色的残余物用快速层析法纯化 ($\phi 4\text{cm}$, 己烷/乙酸乙酯 = 12 : 1), 得到 1.21g (理论值的 58.9%) 绿色固体的无金属的一甲酰基四 (α -2, 4-二甲基-3-戊氧基) 酞菁, λ_{max} (NMP) 为 728nm.

IR 谱 (KBr): 3700 - 3300 (m)、2960 - 2880 (s)、1680 (s)、1590 (s)、1490 (s)。

实施例 A4

在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 250ml 三口烧瓶中装入在 100ml 乙醇/四氢呋喃 (THF) (1 : 1) 中的 1.58g (1.43mmol) 实施例 A1 的单甲酰基化产物, 然后将此绿色溶液在搅拌和惰气气氛下冷却到 3°C 。加入 189mg (5.00mmol) 硼氢化钠, 将溶液温热到 23°C , 在该温度下搅拌 1.5 小时。将反应混合物倒在 100ml 水中, 滤出沉淀的产物, 用 $3 \times 50\text{ml}$ 水洗, 绿色的残余物用快速层析法纯化 ($\phi 4\text{cm}$, 己烷/乙酸乙酯 = 4 : 1), 得到 1.27g (理论值的 80.1%) 绿色固体一 (羟甲基) 四 (α -2, 4-二甲基-3-戊氧基) 钬酞菁, λ_{max} (NMP) 为 706nm.

IR 谱 (KBr): 3700 - 3120 (w)、2960 - 2880 (s)、1740 (w)、1600 (s)、1590 (s)。

MALDI MS: $(\text{M} + \text{H})^+ = 1106.7 \text{ Da}$.

NMR (500MHz, CDCl_3) 表明有单个的羟甲基位于烷氧基之一的对位。

实施例 A5

在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 250ml 三口烧瓶中加入在 100ml 乙醇/THF (1 : 1) 中的 0.79g (0.74mmol) 实施例 A2 的一甲酰化产物, 将绿色的溶液在惰气气氛和搅拌下冷却到 5°C 。随后加

入 98mg (2.59mmol) 硼氢化钠, 将溶液温热到 23℃, 在该温度下搅拌 2.5 小时。然后将反应混合物倒在 100ml 水中, 用 200ml 乙酸乙酯萃取。有机相用 3 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸发浓缩。绿色的残余物用快速层析法纯化 (φ4cm, 己烷/乙酸乙酯 = 5 : 1), 得到 0.57g (理论值的 72.5%) 绿色固体的一(羟甲基)四(α-2, 4-二甲基-3-戊氧基)铜酞菁, λ_{max} (NMP) 为 716nm。

在示差量热计 (Perkin Elmer DSC-7, 铝坩锅, 加热速度 10℃/分) 中。所得到的化合物在 140-177℃ 显示出一小的吸热流, 归因为玻璃态转变。

10 IR 谱 (KBr): 3700-3120 (w)、2960-2880 (s)、1590 (s)、1500 (s)、1490 (s)。

实施例 A6

在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 250ml 三口烧瓶中加入在 100ml 乙醇/THF (1 : 1) 中的 1.21g (1.21mmol) 实施例 A3 的一甲酰化产物, 将此绿色溶液在惰气气氛和搅拌下冷却到 4℃。随后加入 160mg (4.24mmol) 硼氢化钠, 将溶液温热至 23℃, 在此温度下搅拌 1 小时。将反应混合物倒入 100ml 水中, 用 200ml 乙酸乙酯萃取。有机相用 3 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗, 随后用 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸发浓缩。绿色的残余物用快速层析法纯化 (φ4cm, 己烷/乙酸乙酯 = 6 : 1), 得到 1.11g (理论值的 91.6%) 绿色固体的一(羟甲基)四(α-2, 4-二甲基-3-戊氧基)酞菁, λ_{max} (NMP) 为 716nm, 边带为 742nm。

20 IR 谱 (KBr): 3700-3120 (w)、2960-2880 (s)、1590 (s)、1490 (s)。

25 NMR (300MHz, CDCl₃) 显示出有位于一个烷氧基对位的单独一个羟甲基。

实施例 A7

在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 50ml 三口烧瓶中加入 0.5g (0.47mmol) 实施例 A5 的产物, 10mg 4-二甲基氨基吡啶、10ml 吡啶和 5ml 乙酸酐, 在 23℃ 下搅拌此绿色溶液 2 小时。随后将此混合物倒入 30ml 水中, 过滤分离沉淀出的产物, 用水充分洗。绿色的残余物用快速层析法纯化 (φ4cm, 己烷/乙酸乙酯 = 9 : 1), 得到 0.42g (理论值的 80.9%) 绿色固体的一(乙酰氧基甲基)四(α-2, 4-

二甲基-3-戊氧基)铜酞菁, λ_{\max} (NMP) 为 714nm.

IR 谱 (KBr): 2960-2880 (s)、1740 (m)、1590 (s)、1500 (s)、1490 (s)。

实施例 A8

- 5 在装有磁搅拌器、温度计、流冷凝器、氮气入口管和油浴的 50ml 三口烧瓶中加入 0.5g (0.50mmol) 实施例 A6 的产物, 1.10g (5mmol) 乙酸锌二水合物和 20ml 二氯甲烷, 此绿色溶液在惰气气氛下流搅拌 5 小时。随后将溶液蒸发浓缩, 残余物用快速层析法纯化 (ϕ 4cm, 己烷/乙酸乙酯 = 10 : 1), 得到 0.28g (理论值的 52.2%) 绿色固
- 10 体一(羟甲基)四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)锌酞菁, λ_{\max} (NMP) 为 715nm.

IR 谱 (KBr): 3700-3100 (m)、2960-2880 (s)、1590 (s)、1490 (s)。

元素分析: 理论值 6.1% Zn, 实验值 5.99% Zn.

15 实施例 A9

- 在装有磁搅拌器、滴液漏斗、流冷凝器和氮气入口管的 250ml 三口烧瓶中加入 4.40g (60.2mmol) DMF (经 4A 分子筛干燥), 在惰气气氛和搅拌下冷却到 3°C。在 5 分钟内逐滴加入 5.5ml (62.2mmol) POCl₃ (刚蒸馏过), 随后在 23°C 下搅拌此无色透明的液体 30 分钟。
- 20 加入在 80ml 氯苯 (经 4A 分子筛干燥) 中的 7.8g (7.53mmol) 四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)锌酞菁 (按 EP 492 508 制备) 之后, 将混合物在 95°C 加热 6 小时。冷却到 23°C 后, 加入 7.8g 乙酸钠在 34ml 水中的溶液, 将混合物搅拌 30 分钟。用 250ml 乙酸乙酯萃取此混合物, 有机相用 100ml 10% NaHCO₃ 溶液和 3 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗,
- 25 用 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸发浓缩。得到 6.89g 绿色固体, λ_{\max} (NMP) 为 728nm, 该物质是无金属的一和二甲酰基四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)酞菁的混合物。

- 在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 1 升三口烧瓶中加入 6.89g (6.89mmol) 此粗产物和 500ml 乙醇/THF (1 : 1), 将此绿色
- 30 溶液在惰气气氛和搅拌下冷却到 4°C。随后加入 1.64g (38.7mmol) 硼氢化钠, 将溶液温热至 23°C, 在此温度下搅拌 30 分钟。将反应混合物倒入 250ml 水中, 加入 400ml 乙酸乙酯。有机相用 3 × 100ml 饱

和 NaCl 溶液洗，用 MgSO₄ 干燥，过滤并蒸发浓缩。绿色残余物用快速层析法纯化 (φ9cm, 己烷/乙酸乙酯 = 6 : 1)，得到 4.70g (理论值的 61.5%) 绿色固体的一羟甲基四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 酞菁，根据 DC、UV 和 NMR 结果，它与实施例 A6 的产物相同，还得到 5 0.19g (理论值的 2.4%) 二 (羟甲基) 四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 酞菁 [MALDI-MS: (M+H)⁺ = 1033.2 Da]。

实施例 A10

在装有磁搅拌器、温度计、滴液漏斗、氮气入口管和流冷凝器的 50ml 三口烧瓶中加入 0.83ml (10.9mmol) DMF (经 4A 分子筛干燥)，10 在惰气气氛和搅拌下冷却到 3℃。在 5 分钟内逐滴加入 1ml (10.9mmol) POCl₃ (刚蒸馏过)，在 23℃ 下搅拌此无色透明液体 30 分钟。随后逐滴加入在 20ml 氯苯中的 2g (1.81mmol) 实施例 A1 的一甲酰化产物，将反应混合物在 95℃ 下搅拌 3.5 小时。冷却至 23℃ 后，加入 2g 乙酸钠在 8ml 水中的溶液，将混合物搅拌 30 分钟。用 250ml 15 乙酸乙酯萃取该混合物，有机相用 50ml 10% NaHCO₃ 溶液和 3 × 50ml 饱和 NaCl 溶液洗，然后用 MgSO₄ 干燥，过滤并蒸发浓缩。绿色残余物用快速层析法纯化 (φ9cm, 己烷/乙酸乙酯 = 8 : 1)，得到 0.5g (理论值的 24.4%) 绿色固体的二甲酰基四 (α-2, 4-二甲基-3-戊氧基) 钼酞菁，λ_{max} (NMP) 为 704nm, R_f 为 0.16 (硅胶, 己烷/乙酸乙酯 4 : 1)。

IR 谱 (KBr): 3000 - 2840 (s)、1690 (s)、1590 (s)、1500 (s)。

MALDI-MS: (M+H)⁺ = 1132.9 Da.

NMR (300MHz, CDCl₃) 显示有两个醛官能基 (12.55 - 12.49ppm, 25 m, 2H)。

实施例 A11

在装有磁搅拌器、气体入口管和温度计的 50ml 三口烧瓶中加入在 20ml THF 中的 1g (0.91mmol) 实施例 A1 的一甲酰化产物和 37mg (0.54mmol) 吡啶，在搅拌下冷却到 3℃。在 10 分钟内渐增地加入 30 48mg (1.09mmol) 氯化钠，然后在 23℃ 于空气流下搅拌此绿色溶液 24 小时。将该溶液倒在用 1N 盐酸酸化的 60ml 冰水上。沉淀物用快速层析法纯化 (φ2cm, 己烷/乙酸乙酯 = 4 : 1)，得到 0.3g (理论值的

29.6%) 绿色固体—羧基四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)钼酞菁, λ_{\max} (NMP) 为 707nm.

IR 谱 (KBr): 3640 - 3100 (s)、2980 - 2820 (m)、1710 (m)、1630 (m)、1590 (m)、1480 (m)。

5 MALDI-MS: $(M+H)^+=1121.1$ Da.

实施例 A12

在装有磁搅拌器、温度计和氮气入口管的 250ml 三口烧瓶中加入四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)钼酞菁(根据 EP 703 280 制备)和在 50ml 氯苯中的 0.47g (6mmol) 乙酰氯。将混合物在氮气氛和搅
10 拌下冷却到 3°C。随后在 30 分钟内逐滴加入在 15ml 氯苯中的 0.65g (2.5mmol) 四氯化锡, 混合物在 23°C 下搅拌 5 小时。然后加入 50ml 3N HCl, 搅拌 5 分钟。将沉淀物溶于 300ml 乙酸乙酯中, 分离出两相, 有机相用 100ml 1N NaOH 和 3×100ml 饱和 NaCl 溶液洗, 直至
15 中性。溶液用 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸发浓缩。含离析物的粗产物用快速层析法纯化 (ϕ 9cm, 己烷/乙酸乙酯 = 6 : 1), 得到 0.59g (理论值的 10.5%) 绿色固体—乙酰基四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)钼酞菁, λ_{\max} (NMP) 为 704nm.

IR 谱 (KBr): 3000 - 2840 (m)、1690 (m)、1590 (s)、1490 (s)。

20 MALDI-MS: $(M+H)^+=1120.0$ Da.

NMR (500MHz, CDCl₃) 表明乙酰基已被选择性地引入到一个烷氧基的对位。

实施例 B1

将实施例 A7 的产物的 2% 甲基环己烷溶液旋涂在一个 1.2mm 的聚
25 碳酸酯基底上, 该基底的直径为 12cm, 槽深 180nm, 槽宽 0.5 μ m, 槽距 1.6 μ m。在此涂层上蒸汽沉积一层金, 然后在上面涂覆一个紫外线固化的保护层。在一台 Philips CD-R 机械装置上用在 780nm 发射的半导体二极管以二倍 (2×) 或四倍 (4×) 记录速度将信号记入记录层。在 Philips CD 920JT 读出试验机上以单倍 (1×) 读出速度
30 测定的最大信号抖动比按照 EP 703 281 制备的四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)铜酞菁好得多。

光密度	2×: 抖动 _{max} [ns]	4×: 抖动 _{max} [ns]
0.50	42	35
0.57	35	30

实施例 B2

5 将实施例 A5 的产物的 2% 甲基环己烷溶液旋涂在一只 1.2mm 的聚碳酸酯基底上, 该基底的直径为 12cm, 槽深 180nm, 槽宽 0.5 μ m, 槽距 1.6 μ m。在该涂层上蒸汽沉积一层金, 然后在上面涂覆一个紫外线固化的保护层。在 Philips CD-R 机械装置上用在 780nm 发射的半导体二极管以单倍(1×)记录速度将信号记入记录层。在 Philips CD 920JT 读出试验机上以单倍(1×)读出速度测得的最大信号抖动比根据 EP 703 281 制备的四(α -2, 4-二甲基-3-戊氧基)铜酞菁好得多。

激光强度[mW]	1×: 抖动 _{max} [ns]
5.0	35
5.6	30
6.2	30
6.8	27
7.5	27
8.1	27
8.8	26
9.5	25