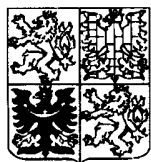


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 09. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 03.10.96

(31) Číslo prioritní přihlášky: 96/2404

(33) Země priority: CH

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 07. 99**
(Věstník č. 7/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/05223**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/14520**

(21) Číslo dokumentu:

1165-99

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 B 47/12
C 09 B 47/08
C 09 B 47/24
G 11 B 7/24
C 07 D 487/22

// (C 07 D 487/22,

C 07 D 259:00, C 07 D 209:00,
C 07 D 209:00, C 07 D 209:00,
C 07 D 209:00)

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC., Basel, CH;

(72) Původce:

Wolleb Heinz, Fehren, CH;

(74) Zástupce:

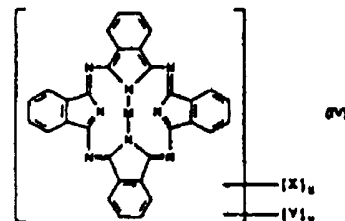
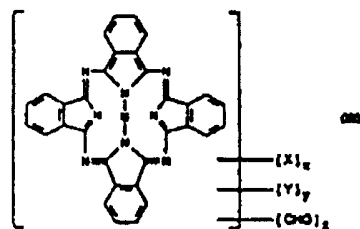
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Substituované ftalocyaniny a jejich použi-
tí**

(57) Anotace:

Vynález se týká ftalacyaninu nebo jeho kovo-
vého komplexu s dvojnásobným kovem, oxome-
talickým zbytkem, halogenometalickým zbytkem
nebo hydroxymetalickým zbytkem, obsa-
hujícího alespoň jednu nesubstituovanou
nebo substituovanou formylovou skupinu,
karbonylovou skupinu, hydroxymethylovou
skupinu nebo karboxylovou skupinu, která je
připojena na periferní uhlíkatý skelet. Tyto
ftalocyaniny nebo jejich deriváty se používají
v záznamových vrstvách optických záznamo-
vých medií. Popsán je rovněž nový způsob pří-
pravy některých z těchto sloučenin, odpovída-
jících vzorci III, kde M, X, Y, x, y, z mají vý-
znam, uvedený v popisu reakcí sloučeniny
vzorce IV, kde M, X, Y, x a y mají stejný vý-
znam jako ve vzorci III, se z moly di-
methylformamidu a z moly fosforylchloridu.



Substituované ftalocyaniny a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká nových ftalocyaninů a jejich derivátů které jsou substituovány 1 až 4 formylovými skupinami, karbonylovými skupinami, hydroxymethylovými skupinami nebo karboxylovými skupinami, jejich použití v záznamových vrstvách optických záznamových medií, a rovněž nového způsobu přípravy některých těchto sloučenin.

Dosavadní stav techniky

Oblast techniky předkládaného vynálezu se týká optického záznamu informací na záznamová media se stálým záznamem ("write-once"), kde informační bity se liší rozdílnými optickými vlastnostmi barviva v místech se záznamem a bez něho. Tato technologie se obvykle nazývá WORM (například CD-R, SD-R, DVD-R a MMCD-R) kteréžto zkratky budeme dále používat.

Použití barviv, které absorbují záření v blízké infračervené oblasti (oblast NIR), pro záznam informací v systémech WORM ("Write Once Read Many"), je již nějaký čas známé; popsal je mezi jinými Emmelius (Angewandte Chemie, č. 11, str. 1475-1502 (1989)). Ozářením takových záznamových materiálů laserem je možno vyvolat změnu absorpce, potřebnou pro záznam informací v binární formě, a to buď fyzikálními změnami (například sublimací nebo difuzí), nebo chemickými změnami (jako je například fotochromismus, izomerizace nebo tepelná degradace).

Substituované ftalocyaniny jsou skupina barviv, která jsou důležitá pro použití v systémech WORM; jsou-li vhodně (v závislosti na centrálním atomu kovu) periferně substituované, mají vysokou absorpci v blízké infračervené oblasti (NIR) od 700 nm do 900 nm.

01.04.99

Nejpřísnější požadavky jsou kladeny na záznamovou vrstvu. Jsou to: vysoký index lomu, vysoká počáteční reflektivita, úzké absorpční pásy v pevném stavu, stejnoměrnost šířky záznamu při různě dlouhém pulzu, vysoká stabilita vůči dennímu světlu i slabému laserovému záření (čtení) spolu s vysokou citlivostí vůči intenzivnímu laserovému záření (zápis), nízký šum, a co je nejdůležitější, velmi malý statistický rozptyl jamek okolo požadované hodnoty při optimálním zápisovém režimu.

Protože záznamová vrstva se obvykle připravuje z roztoku, většinou odstředivým nanášením, barviva musí být snadno rozpustná v běžných rozpouštědlech, která jsou popsána například v patentovém spisu EP 511 598.

Alkoxy-polysubstituované a halogenované ftalocyaniny jsou známy z patentových spisů EP 373 643 a EP 513 370. Tyto sloučeniny však nemohou být použity v individuálním stavu, ale jenom jako směsi mnoha izomerů. Analogické směsi izomerů se zlepšenou rozpustností jsou známy z patentového spisu EP 703 280.

Na druhé straně, patentový spis EP 712 904 popisuje ftalocyaniny, substituované skupinami obsahujícími fosfor, které mají nízkou degradační teplotu, relativně úzký absorpční pás a vysoký index lomu při 780 nm, a dobrý kontrast mezi místy se záznamem a bez něho.

Znamé záznamové vrstvy se snadno rozpustnými ftalocyaninovými barvivy mají však požadované vlastnosti jenom v nedostatečné míře a zvláště optické rozlišení není zcela uspokojivé. Navíc ty nejlepší produkty jsou ftalocyaniny, které obsahují vzácné kovy, jejichž vysoká cena není slučitelná s požadavkem levného hromadného výrobku, který je možno po použití vyhodit.

Dále, protože známé rozpustné produkty jsou výhradně komplikované směsi izomerů, pro kontrolu kvality je nutno použít extrémně pracných analytických metod.

Podstata vynálezu

Při použití speciálních ftalocyaninových derivátů jako záznamové vrstvy se překvapivě podařilo získat optické záznamové medium, jehož vlastnosti jsou nesrovnatelně lepší než vlastnosti dosud známých záznamových medií. Navíc ftalocyaniny podle předloženého vynálezu je možno snadno analyzovat a není nutno použít vzácný kov jako centrální kovový atom.

Jeden z aspektů vynálezu se týká ftalocyaninu nebo jeho kovového komplexu s dvojjazným kovem, oxometalickým zbytkem, halogenometalickým zbytkem nebo hydroxymetalickým zbytkem, obsahujícího alespoň jednu nesubstituovanou nebo substituovanou formylovou skupinu, karbonylovou skupinu, hydroxymethylovou skupinu nebo karboxylovou skupinu, připojenou na periferní uhlíkový skelet.

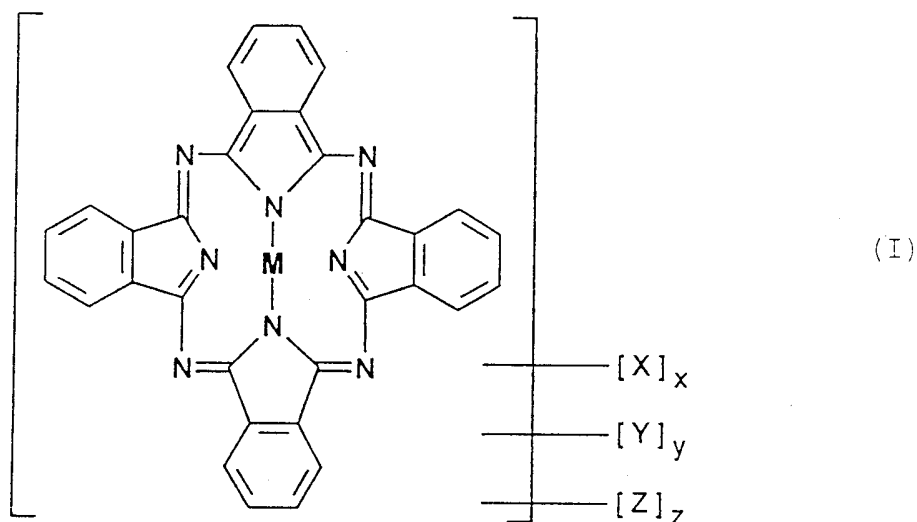
Dvojjazný oxometalický, halogenometalický nebo hydroxymetalický zbytek se může ještě koordinovat k jedné nebo dvěma neutrálním molekulám, které jsou na sobě nezávislé nebo na sobě závislé, kteréžto neutrální molekuly obsahují alespoň jeden heteroatom zvolený ze skupiny obsahující atom dusíku, atom kyslíku a atom síry.

Dvojjazné kovy jsou například 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) nebo Pb(II). Dvojjazné oxometalické zbytky jsou například V(IV)O, Mn(IV)O, Zr(IV)O nebo Ti(IV)O. Dvojjazné halogenometalické zbytky jsou například Fe(III)Cl, In(III)Cl nebo Ce(III)Cl. Dvojjazné hydroxymetalické zbytky jsou například Al(III)OH, Cr(III)OH, Bi(III)OH nebo Zr(IV)(OH)₂.

Skupiny, připojené na periferní uhlíkatý skelet, mohou být skupina -CHO, skupina -CO-KW_{radikál}, skupina -CH₂OH nebo skupina -COOH, nebo nesubstituované nebo substituované formylové

skupiny, hydroxymethylové skupiny nebo karboxylové skupiny, které mohou být připraveny ze skupin $-\text{CHO}$, $-\text{CO}-\text{KW}_{\text{radikál}}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ nebo $-\text{COOH}$ o sobě známými metodami. Typické substituované formylové skupiny nebo karbonylové skupiny jsou jejich acetaly, oximy nebo hydrazony. Typické substituované hydroxymethylové skupiny jsou skupiny $-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{KW}_{\text{radikál}}$, nebo skupiny $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{KW}_{\text{radikál}}$. Typické substituované karboxylové skupiny jsou estery nebo thioestery, jako skupiny $-\text{COO}-\text{KW}_{\text{radikál}}$ nebo skupiny $-\text{COS}-\text{KW}_{\text{radikál}}$, přičemž $\text{KW}_{\text{radikál}}$ je jakýkoliv nasycený, nenasycený nebo aromatický nesubstituovaný nebo substituovaný radikál uhlovodíku, například alkylová skupina obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, arylová skupina obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku, nebo aralkylová skupina obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku.

Preferovaná sloučenina podle vynálezu má obecný vzorec I



kde

M je dvojjazný kov, oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek, nebo dva atomy vodíku,

01.04.99

- X je atom halogenu, nebo dva substituenty X ve vicinální poloze na fenylovém kruhu spolu tvoří můstek $-C=C-C=C-$ tak, že vznikne další fenylový kruh,
- Y je skupina $-OR_1$, skupina $-OOC-R_2$, skupina $-NHR_1$, skupina $-N(R_1)R_2$ nebo skupina $-SR_1$,
- Z je skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH=N-OH$, skupina $-CH=N-OR_3$, skupina $-CH=N-NHR_5$, skupina $-CH=N-N(R_3)R_5$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OR_3$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$,
- x je 0 nebo číslo od 1 do 8,
- y v závislosti na z je číslo od z do 4, a
- z je číslo od 1 do 4,

kde R_1 až R_5 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná atomem halogenu, hydroxylovou skupinou, alkoxylovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku, alkylaminovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku nebo dialkylaminovou skupinou o dvou až dvaceti atomech uhlíku, a která může být přerušena atomem $-O-$, atomem $-S-$, skupinou $-NH-$ nebo skupinou $-NR_6-$; cykloalkylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, arylová skupina obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku nebo aralkylová skupina obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku,

nebo R_1 a R_2 společně jsou alkylenová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná oxoskupinou, hydroxylovou skupinou nebo C_1-C_{20} karboxylovou skupinou, a která může být přerušena atomem $-O-$, atomem $-S-$, skupinou $-NH-$ nebo skupinou $-NR_6-$,

nebo R_3 a R_4 společně jsou alkylenová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná atomem halogenu, hydroxylovou skupinou, alkoxylovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku, alkylaminovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku nebo dialkylaminovou skupinou o dvou až dvaceti atomech uhlíku, a

R_6 je alkylová skupina obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, arylová skupina obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku nebo aralkylová skupina obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku,

a kde dvojvazný oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek může být ještě koordinován k jedné nebo dvěma neutrálním molekulám, které jsou na sobě nezávislé nebo které na sobě závisí, a tyto neutrální molekuly obsahují alespoň jeden heteroatom zvolený ze skupiny obsahující atom dusíku, atom kyslíku a atom síry.

Alkylová skupina, alkenylová skupina nebo alkinylová skupina, například alkylová skupina obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, nebo alkinylová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, může být nerozvětvená, rozvětvená, monocyklická nebo polycyklická. Typická alkylová skupina o jednom až šesti atomech uhlíku je tedy methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, sek-butylová skupina, isobutylová skupina, terc-butylová skupina, cyklobutylová skupina, n-pentylová skupina, 2-pentylová skupina, 3-pentylová skupina, 2,2-dimethylpropylová skupina, cyklopentylová skupina, n-hexylová skupina, cyklohexylová skupina; a dále alkylová skupina o jednom až

dvaceti atomech uhlíku je typicky n-oktylová skupina, 1,1,3,3-tetramethylbutylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, nonylová skupina, trimethylcyklohexylová skupina, decylová skupina, menthylová skupina, thujiylová skupina, bornylová skupina, 1-adamantylová skupina, 2-adamantylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, hexadecylová skupina, oktadecylová skupina nebo eikosylová skupina.

Alkenylová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku je mononenasycená nebo polynenasycená alkylová skupina o dvou až dvaceti atomech uhlíku, ve které dvě nebo více dvojných vazeb mohou být izolované nebo konjugované; typicky jsou to vinylová skupina, allylová skupina, 2-propen-2-ylová skupina, 2-buten-1-ylová skupina, 3-buten-1-ylová skupina, 1,3-butadien-2-ylová skupina, 2-cyklobuten-1-ylová skupina, 2-penten-1-ylová skupina, 3-penten-2-ylová skupina, 2-methyl-1-buten-3-ylová skupina, 2-methyl-3-buten-2-ylová skupina, 3-methyl-2-buten-1-ylová skupina, 1,4-pentadien-3-ylová skupina, 2-cyklopenten-1-ylová skupina, 2-cyklohexen-1-ylová skupina, 3-cyklohexen-1-ylová skupina, 2,4-cyklohexadien-1-ylová skupina, 1-p-menthen-8-ylová skupina, 4(10)-thujen-10-ylová skupina, 2-norbornen-1-ylová skupina, 2,5-norbornadien-1-ylová skupina, 7,7-dimethyl-2,4-norkaradien-3-ylová skupina, nebo různé izomery hexenylové skupiny, oktenylové skupiny, nonenylové skupiny, decenylové skupiny, dodecenylové skupiny, tetradecenylové skupiny, hexadecenylové skupiny, oktadecenylové skupiny, eikosenylové skupiny, heneikosenylové skupiny, dokosenylové skupiny, tetrakosenylové skupiny, hexadienylové skupiny, oktadienylové skupiny, nonadienylové skupiny, dekadienylové skupiny, dodekadienylové skupiny, tetradekadienylové skupiny, hexadekadienylové skupiny, oktadekadienylové skupiny nebo eikosadienylové skupiny.

Alkinylová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku je alkylová skupina o dvou až dvaceti atomech uhlíku nebo

01.04.99

alkenylová skupina o dvou až dvaceti atomech uhlíku, která obsahuje jednu nebo více trojných vazeb a ve které mohou být trojné vazby izolované nebo konjugované, buďto navzájem nebo s dvojnými vazbami; typické takové skupiny jsou

1-propin-3-ylová skupina, 1-butin-4-ylová skupina, 1-pentin-5-ylová skupina, 2-methyl-3-butin-2-ylová skupina, 1,4-pentadiin-3-ylová skupina, 1,3-pentadiin-5-ylová skupina, 1-hexin-6-ylová skupina, cis-3-methyl-2-penten-4-in-1-ylová skupina, trans-3-methyl-2-penten-4-in-1-ylová skupina, 1,3-hexadiin-5-ylová skupina, 1-oktin-8-ylová skupina, 1-nonin-9-ylová skupina, 1-decin-10-ylová skupina, nebo 1-eikosin-20-ylová skupina.

Aralkylová skupina, obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku, je typicky benzylová skupina, 2-benzyl-2-propylová skupina, β -fenylethylová skupina, 9-fluorenylová skupina,

α,α -dimethylbenzylová skupina, ω -fenylbutylová skupina, ω -fenyloktylová skupina, ω -fenyldodecylová skupina nebo 3-methyl-5-(1',1',3',3'-tetramethyl)butylbenzylová skupina.

Dále, aralkylová skupina obsahující sedm až dvacet čtyři atomů uhlíku může též být typicky 2,4,6-tri-terc-butylbenzylová skupina nebo 1-(3,5-dibenzylfenyl)-3-methyl-2-propylová skupina. Pokud aralkylová skupina o sedmi až osmnácti atomech uhlíku je substituovaná, může v ní být substituována alkylová skupina právě tak jako arylová skupina, přičemž druhá alternativa je preferována.

Arylová skupina, obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku, je typicky fenylová skupina, naftylová skupina, bifenylylová skupina, 2-fluorenylová skupina, fenanthrylová skupina, antracenylová skupina nebo terfenylylová skupina.

Alkylaminová skupina, obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, je skupina (C_1 - C_{20})alkyl-NH-; typická skupina je methylaminová skupina, ethylaminová skupina, propylaminová skupina, hexylaminová skupina nebo oktylaminová skupina.

Dialkylaminová skupina, obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, je skupina $-N \begin{matrix} \swarrow \text{alkyl}_1 \\ \searrow \text{alkyl}_2 \end{matrix}$, kde celkový počet atomů uhlíku v obou skupinách je dva až dvacet, například dimethylaminová skupina, diethylaminová skupina, dipropylaminová skupina, dibutylaminová skupina, methylhexylaminová skupina, ethylhexylaminová skupina, oktyldodecylaminová skupina nebo ethyloktadecylaminová skupina.

Atom halogenu je atom chloru, atom bromu, atom fluoru, nebo atom jodu.

Koordinované neutrální molekuly mohou být obvyklé ligandy, vhodné pro přechodové kovy, například voda, aminy, amoniak, hydrazin, triethylamin, kysličník uhelnatý, kysličník dusnatý, aceton nebo heteroaromatické sloučeniny jako je pyridin, chinolin, furan, pyrrol, thiofen nebo methylimidazol.

M je s výhodou H_2 , $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$, $Mn(II)$ nebo $Co(II)$, zvláště H_2 , $Cu(II)$, $Zn(II)$ nebo $Pd(II)$, obzvláště $Cu(II)$.

X je s výhodou atom chloru nebo atom bromu, zvláště atom bromu.

Y je s výhodou skupina $-OR_1$ nebo skupina $-OOC-R_2$, zvláště skupina OR_1 .

Z je s výhodou skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$, zvláště skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OOC-R_3$ nebo skupina $-CO-R_3$.

x je s výhodou 0 nebo číslo od 1 do 8, zvláště 0 nebo číslo od 2 do 4.

y je s výhodou 2, 3, nebo 4, zvláště 4.

z je s výhodou 1 nebo 2, zvláště 1.

R_1 je s výhodou nesubstituovaná alkylová skupina obsahující čtyři až osm atomů uhlíku, která může být přerušena atomem $-O-$, zvláště sekundární nesubstituovaná alkylová skupina o

01.04.99

čtyřech až osmi atomech uhlíku, která je několikrát rozvětvená.

R_2 je s výhodou nesubstituovaná alkylová skupina obsahující jeden až osm atomů uhlíku, která může být přerušena atomem -O-, zvláště nesubstituovaná alkylová skupina o jednom až třech atomech uhlíku.

Pokud R_1 a R_2 spolu tvoří skupinu, pak tato skupina je s výhodou alkylenová skupina o čtyřech až osmi atomech uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná oxoskupinou, hydroxylovou skupinou nebo (C_1 - C_{20}) karboxylovou skupinou, a která může být přerušena atomem -O-, skupinou -NH- nebo skupinou -NR₆-, zvláště skupina -(CH₂)₄-, skupina -(CH₂)₅-, skupina -(CH₂)₂O(CH₂)₂-, skupina -(CH₂)₂N(CH₃)(CH₂)₂-, skupina -(CH₂)₂NH(CH₂)₂-, skupina -C(CH₃)₂CH₂COCH₂C(CH₃)₂-, skupina -C(CH₃)₂CH₂CH(OH)CH₂C(CH₃)₂-, nebo skupina -C(CH₃)₂CH₂CH(OCOCH₃)CH₂C(CH₃)₂-, a obzvláště skupina -(CH₂)₄-, skupina -(CH₂)₅- nebo skupina -(CH₂)₂O(CH₂)₂-.

R_3 je s výhodou nesubstituovaná alkylová skupina obsahující jeden až čtyři atomy uhlíku, která může být přerušena atomem -O-, zvláště methylová skupina, ethylová skupina nebo 3-oxa-1-pentylová skupina.

R_4 je s výhodou nesubstituovaná alkylová skupina obsahující jeden až čtyři atomy uhlíku, která může být přerušena atomem -O-, zvláště methylová skupina, ethylová skupina nebo 3-oxa-1-pentylová skupina.

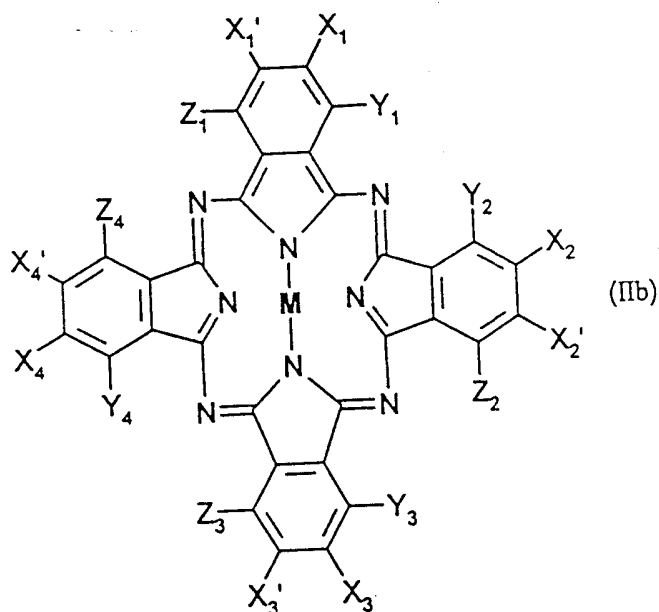
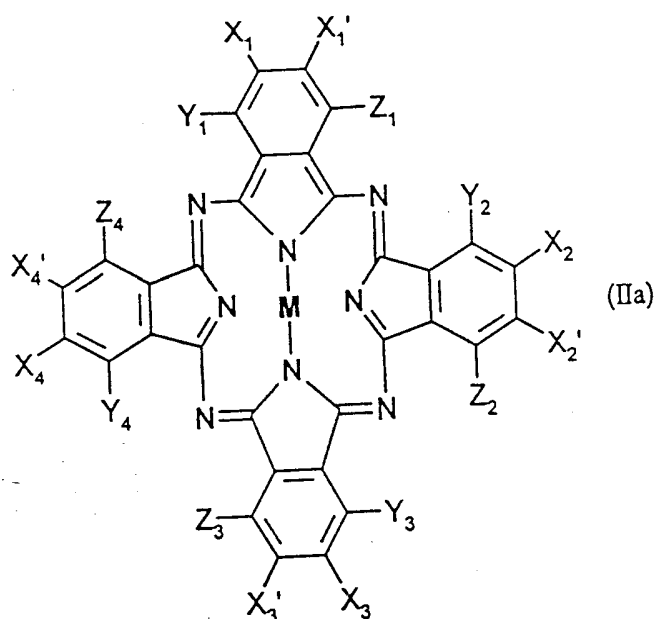
Pokud R_3 a R_4 spolu tvoří skupinu, pak tato skupina je s výhodou alkylenová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná hydroxylovou skupinou nebo alkoxylovou skupinou o jednom až osmi atomech uhlíku, obzvláště skupina -(CH₂)₂-, skupina -(CH₂)₃- nebo skupina -CH₂-CH(CH₂OH)-.

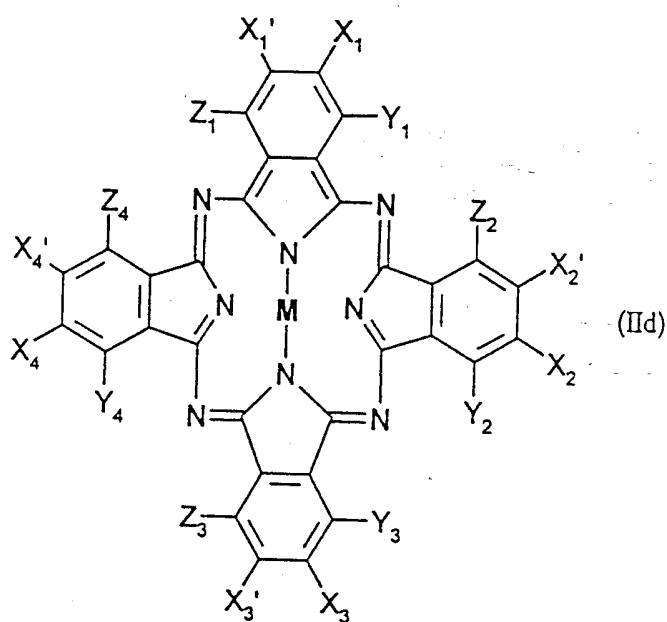
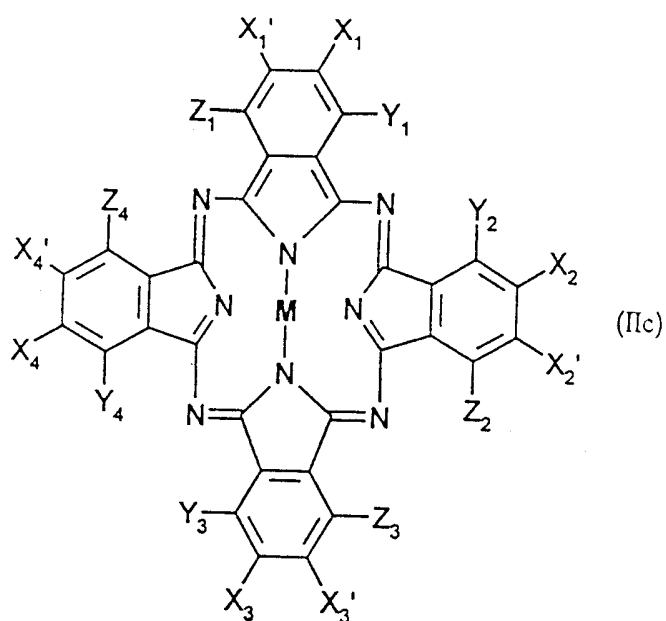
R_5 je s výhodou terciární alkylová skupina, obsahující čtyři až dvanáct atomů uhlíku, nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, hydroxylovou skupinou, alkoxylovou skupinou o jednom až

dvaceti atomech uhlíku, alkylaminovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku nebo dialkylaminovou skupinou o dvou až dvaceti atomech uhlíku.

R_6 je s výhodou alkylová skupina o jednom až čtyřech atomech uhlíku, obzvláště methylová skupina nebo ethylová skupina.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny vzorce IIa, IIb, IIc nebo IId,





nebo směs dvou nebo více sloučenin zvolených ze sloučenin
vzorce IIa, IIb, IIc a IIId,

kde

M je dvojjazný kov, oxometalický zbytek, halogenometalický
zbytek nebo hydroxymetalický zbytek, nebo dva atomy vodíku,

X₁ až X₄ a X₁' až X₄' nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo
atom halogenu,

Y₁ až Y₄ nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo skupina -OR₁,

01.04.99

Z_1 je skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH=N-OH$, skupina $-CH=N-OR_3$, skupina $-CH=N-NHR_5$, skupina $-CH=N-N(R_3)R_5$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OR_3$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$, a

Z_2 až Z_4 nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo skupina Z_1 ,

za podmínky, že počet těch substituentů Y_1 až Y_4 , které nejsou atom vodíku, se přinejmenším rovná počtu těch substituentů Z_1 až Z_4 , které nejsou atom vodíku,

a kde R_1 až R_5 jsou definovány ve vzorci I a dvoj vazný oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek může být dodatečně koordinován k jedné neutrální molekule, a dvoj vazný atom kovu může být dodatečně koordinován k jedné nebo dvěma neutrálním molekulám, které jsou na sobě nezávislé nebo které na sobě závisí, přičemž tyto neutrální molekuly obsahují alespoň jeden heteroatom zvolený ze skupiny obsahující atom dusíku, atom kyslíku a atom síry.

Zvláště preferována je směs dvou až osmi izomerních sloučenin, odpovídajících sloučeninám vzorců IIa, IIb, IIc a/nebo IID.

Nové ftalocyaniny, nesoucí skupiny $-CHO$, $-CH_2OH$ nebo $-COOH$, se mohou připravit analogicky známými metodami, které jsou popsány (například Nouveau Journal de Chimie 6, 653-8 (1982), Tetrahedron Letters 30/41, 5555-8 (1989), J.Am.Chem.Soc. 112, 9640-1 (1990), patentové spisy EP 373 643 a EP 492 508).

Příprava sloučenin vychází například z jednoho nebo několika substituovaných dinitrilů kyseliny ftalové nebo diiminoisoindolinů, ze kterých alespoň jeden je substituován skupinou $-CHO$, skupinou $-CH_2OH$, skupinou $-COOH$ nebo jejich derivátem. Podle použitých eduktů a reakčních podmínek se získají čisté sloučeniny nebo také směsi, ze kterých se žádané sloučeniny mohou izolovat obvyklými separačními metodami, jako je chromatografie. Před kondenzací na ftalocyanin nebo po ní se skupiny $-CHO$, $-CH_2OH$ a $-COOH$ mohou navzájem na sebe reduktivně

01.04.99

nebo oxidativně převést pomocí známých metod, nebo se mohou substituovat. Nevýhodou těchto metod jsou však jejich všeobecně neuspokojivé výtěžky a velmi nesnadné získání dobře definovaných produktů, obsahujících pouze několik složek.

Nové ftalocyaniny s připojenými skupinami $-CHO$, $-CH_2OH$ a $-COOH$ se proto s výhodou dají připravit novou metodou, popsanou níže, která velmi překvapivě poskytuje ftalocyaniny preferované podle vynálezu v pozoruhodně vysokých výtěžcích a s dobrou selektivitou. Bereme-li v úvahu, že produkty se skládají z malého počtu složek, mají překvapivě dobrou rozpustnost v obvyklých rozpouštědlech, používaných při odstředivém nanášení.

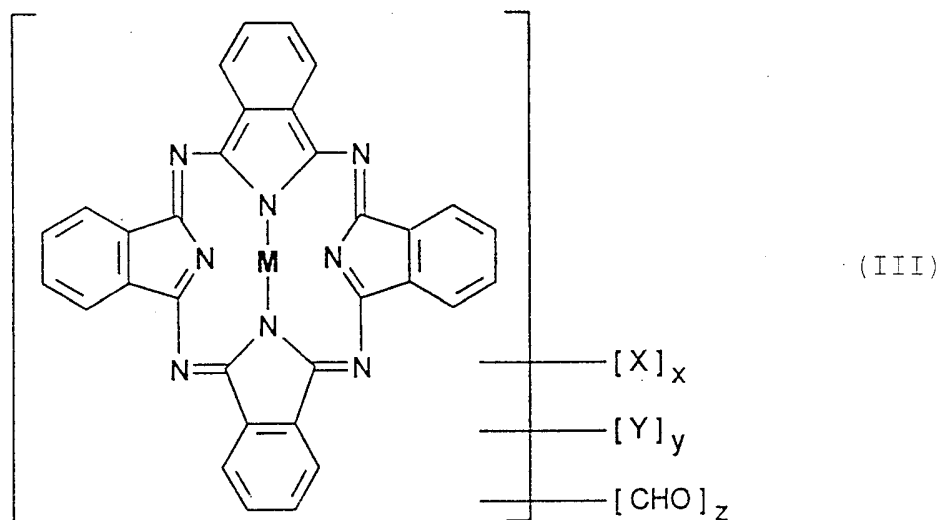
V podstatě se jedna nebo několik formylových skupin vnese do substituovaného ftalocyaninu, a tyto formylové skupiny se pak mohou převést známými metodami oxidací na karboxylové skupiny nebo redukcí na hydroxymethylové skupiny, nebo se převedou na jiné deriváty.

Formylace ftalocyaninů je nová. Je to způsobeno pravděpodobně tím, že formylace většiny běžných ftalocyaninů, jako je nesubstituovaný nebo chlorovaný měďnatý ftalocyanin, zcela selhává nebo poskytuje pouze stopy formylačních produktů, které nelze izolovat.

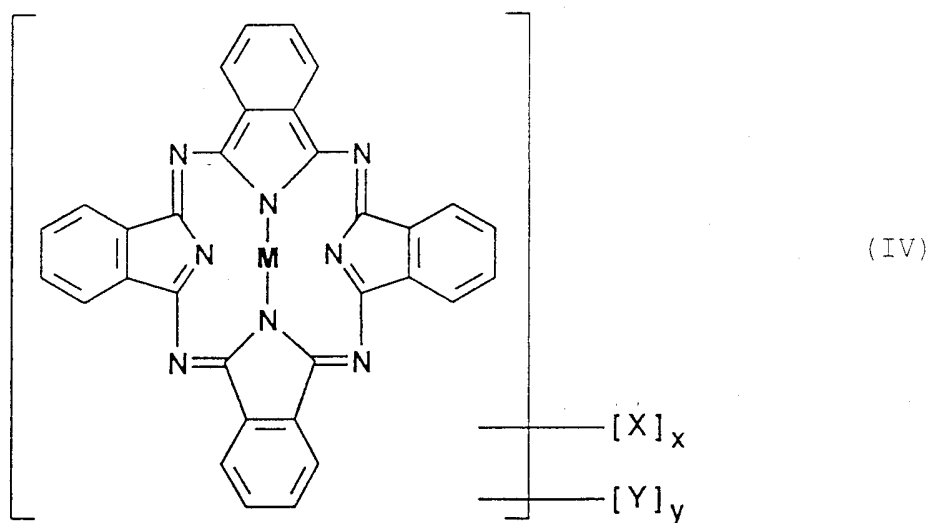
V principu se mohou formylové skupiny zavést mnoha různými syntetickými metodami, které je mezi jiným možno najít v dobře známém kompendiu „Compendium of Organic Synthetic Methods“ (I.T. Harrison + Sh. Harrison, John Wiley & Sons). Jednou z těchto metod je formylace aromatických sloučenin působením dimethylformamidu a fosforylchloridu, známá též jako Vilsmeierova reakce. Podle literatury (Tetrahedron 27, 3323-30 (1971)) dává reakce v případě 3-methylfuranu směs dvou izomerů v poměru 14:1.

Velmi překvapivě bylo nalezeno, že u určitých substituovaných ftalocyaninů probíhá Vilsmeierova reakce s dobrou selektivitou a poskytuje výborné výtěžky. Produkty je možno snadno izolovat v čistotě, dostačující pro použití v optických záznamových mediích.

Předložený vynález se proto rovněž týká způsobu přípravy sloučeniny vzorce III



kde M, X, Y, x, y a z mají stejný význam jako ve vzorci I, vyznačujícího se tím, že se nechá reagovat 1 mol sloučeniny vzorce IV



01.04.99

kde M, X, Y, x, a y jsou definovány pro vzorec III,

se z moly dimethylformamidu a se z moly fosforylchloridu.

Současně také sloučeniny vzorce III s výhodou odpovídají vzorci IIa, IIb, IIc nebo IId, přičemž identita, počet a poloha skupin X a Y při přeměně sloučeniny IV na sloučeninu III zůstávají nezměněny.

Edukty vzorce IV, použité v této reakci, jsou známé sloučeniny, které je možno připravit popsánymi metodami (Nouveau Journal de Chimie 6, 653-8 (1982), Tetrahedron Letters 30/41, 5555-8 (1989), J.Am.Chem.Soc. 112, 9640-1 (1990), patentové spisy EP 373 643, EP 492 508 nebo EP 703 281).

Tato reakce se může provádět za podmínek, které jsou odborníkovi známy pro Vilsmeierovu reakci s aromatickými sloučeninami, které jsou mimo jiné popsány v kompendiu Houben-Weyl (sv. 7/1, 16-44 (1954) a sv. E3, 3-115 (1983), Georg Thieme Verlag). Reakce se s výhodou provádí v inertním rozpouštědle a v atmosféře inertního plynu, typicky v aromatickém rozpouštědle, s výhodou pod dusíkem v chlorbenzenu. Je výhodné nechat napřed spolu zreagovat ekvimolární množství dimethylformamidu a fosforylchloridu pod inertním plynem a pak teprve přidat ftalocyanin, který se má formylovat, rozpuštěný v inertním rozpouštědle, načež se zvýší teplota. První reakční krok se provádí v teplotním rozmezí -100 až 50 °C, s výhodou od -30 do +25 °C, v druhém kroku se teplota s výhodou zvýší na 0 až 150 °C, s výhodou na 50 až 100 °C.

Acylované ftalocyaniny se rovněž připraví metodami, které jsou samy o sobě známy. S výhodou se může použít Friedelovy-Craftsovy acylace, která je běžně známou metodou. Acylace se může provádět za podmínek Friedelovy-Craftsovy reakce, analogických acylaci naftocyaninů, popsané v patentovém spisu

01.04.99

JP 02/92963. Překvapivě bylo nalezeno, že Friedelova-Craftsova acylace nových ftalocyaninů probíhá s výhodnou selektivitou.

Nové ftalocyaniny se mohou použít s výbornými výsledky jako barviva pro optická záznamová media.

Předložený vynález se tedy rovněž týká optického záznamového media, obsahujícího substrát, záznamovou vrstvu a reflexní nebo částečně reflexní vrstvu, přičemž záznamová vrstva obsahuje nový ftalocyanin. Toto optické záznamové medium podle vynálezu může samozřejmě rovněž obsahovat více než jednu záznamovou vrstvu a/nebo více než jednu reflexní nebo částečně reflexní (poloprůhlednou) vrstvu.

Substrát, který se používá jako nosná vrstva, je vhodně semitransparentní ($T \geq 10 \%$), nebo výhodněji transparentní ($T \geq 90 \%$). Nosná vrstva může mít tloušťku 0,01 až 10 mm, s výhodou 0,1 až 5 mm.

Záznamová vrstva je s výhodou umístěna mezi transparentním substrátem a reflexní vrstvou. Její tloušťka je 10 až 1 000 nm, s výhodou od 50 do 500 nm, obzvláště asi 100 nm, například od 80 do 150 nm. Typická absorpce záznamové vrstvy je 0,1 až 1,5 v absorpčním maximu. Je obzvláště vhodné, když se tloušťka vrstvy zvolí známým způsobem v závislosti na indexech lomu v zapsaném a nezapsaném stavu při čtecí vlnové délce, tak aby existovala konstruktivní interference v nezapsaném stavu a destruktivní interference v zapsaném stavu, nebo naopak.

Reflexní vrstva, která může být 10 až 150 nm silná, má s výhodou vysokou reflektivitu ($R \geq 70 \%$) spolu s nízkou transparentností ($T \leq 10 \%$). Vrstva, která nejvíce závisí na vrstvé struktuře, například reflexní vrstva nebo záznamová vrstva, se vhodně opatří ochrannou vrstvou, která může mít tloušťku od 0,1 do 1 000 μm , s výhodou od 0,1 do 50 μm , a

01.04.99

obzvláště výhodně od 0,5 do 15 μm . Podle potřeby může tato ochranná vrstva rovněž sloužit jako promotor adheze pro druhou vrstvu substrátu, která je na ni aplikována a která je s výhodou 0,1 až 5 mm silná a skládá se ze stejného materiálu jako je nosný substrát.

Reflektivita celého záznamového media je s výhodou přinejmenším 45 %, zvláště přinejmenším 60 %.

Použití barviv podle vynálezu vede k výhodně homogenním a amorfním záznamovým vrstvám o nízkém rozptylu, jejichž hrana absorpce v pevné fázi je strmá. Dalšími výhodami je velká stabilita vůči světlu při denním světle a při laserovém záření o malé hustotě při současné vysoké citlivosti k laserovému záření o vysoké hustotě, stejnoměrná šířka zápisu, dobrá termická stabilita a stabilita při skladování, právě tak jako vysoké optické rozlišení a velmi malý rozptyl (jitter).

Příklady vhodných substrátů jsou skla, minerály, keramické materiály a termosety nebo termoplasty. Preferované substráty jsou skla a homopolymerní nebo kopolymerní plasty. Příklady vhodných plastů jsou termoplastické polykarbonáty, polyamidy, polyestery, polyakryláty a polymetakryláty, polyurethany, polyolefiny, polyvinylchlorid, polyvinylidenfluorid, polyimidy, termosetové polyestery a epoxydové pryskyřice. Substrát může být v čisté formě nebo může také obsahovat běžné přísady, například látky absorbující ultrafialové světlo, nebo barviva, jak je mezi jiným navrhováno v patentovém spisu JP 04/167 239, pro ochranu záznamové vrstvy před světlem. V posledním případě může být vhodné, když absorpční maximum barviva, přidaného k nosnému substrátu, je hypsochromicky posunuto alespoň o 10 nm, výhodněji alespoň o 20 nm, vůči maximu barviva v záznamové vrstvě.

Substrát je s výhodou transparentní alespoň v části oblasti od 600 do 830 nm, a to tak, že propouští alespoň 90 % dopadajícího

01.04.99

světla o vlnové délce použité při záznamu nebo čtení. Na straně ochranné vrstvy má substrát s výhodou spirální vodící drážku o hloubce od 50 do 500 nm a šířce od 0,2 do 0,8 μm , a o radiální vzdálenosti mezi dvěma drážkami od 0,4 do 1,6 μm , s výhodou o hloubce 100 až 300 nm a šířce 0,3 μm až 0,6 μm .

Namísto v substrátu může být vodící drážka v samotné záznamové vrstvě, jak je to mezi jiným popsáno v patentovém spisu EP 392 531.

Záznamová vrstva může obsahovat výhradně nebo většinou jeden nebo více nových ftalocyaninů podle vynálezu. Pokud je to žádoucí, je možné dále zvýšit stabilitu přidáním známých stabilizátorů v obvyklých množstvích, například dithiolátu niklu jako světelného stabilizátoru, jak je popsáno v patentovém spisu JP 04/025 493. V případě potřeby je též možné přidat další barviva, i když množství takových barviv nebývá vyšší než 50 % hmotnostních, s výhodou ne vyšší než 10 % hmotnostních vztaheno na záznamovou vrstvu. Protože výhody nových záznamových medií jsou založeny na nových ftalocyaninech, je výhodné, aby absorpční maximum případně přidaného barviva bylo hypsochromicky posunuto vůči absorpčnímu maximu nového ftalocyaninu a aby množství přidaného barviva bylo tak malé, že podíl jeho absorpce nebude větší než 20 %, s výhodou ne více než 10 %, celkové absorpce v oblasti 600 až 830 nm. Nejvýhodnější je však žádné další barvivo nepřidávat.

Zvláště vhodným reflexním materiálem pro reflexní vrstvu jsou kovy, které dobře odrážejí laserové záření, používané pro záznam a reprodukci. Jako příklad lze uvést kovy třetí, čtvrté a páté hlavní skupiny a podskupin periodické tabulky chemických prvků. Zvláště vhodné kovy jsou 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 a lanthanidové kovy Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu, a rovněž jejich slitiny. Pro svou vysokou reflektivitu a snadnou

přípravu se zvláště používají reflexní vrstvy z hliníku, stříbra, mědi, zlata nebo z jejich slitin.

Vhodné materiály pro ochrannou vrstvu jsou převážně plastické hmoty, které se aplikují v tenké vrstvě buď přímo nebo pomocí adhezních vrstev na nosnou vrstvu nebo na vrchní vrstvu. Je rozumné zvolit mechanicky a tepelně stabilní plastické hmoty, které mají dobré povrchové vlastnosti a které se mohou dále modifikovat, například se na ně může psát. Mohou to být buď termosety nebo termoplasty. Přednost se dává ochranným vrstvám, které jsou tvrzeny zářením (například ultrafialovým zářením), a které se dají zvláště snadno a ekonomicky připravit. Je známo mnoho zářením tvrditelných materiálů. Příkladem zářením tvrditelných monomerů a oligomerů jsou akryláty a metakryláty, nebo dioly, trioly a tetraoly, polyimidy aromatických tetrakarboxylových kyselin a aromatických diaminů, které mají alkylové skupiny o jednom až čtyřech atomech uhlíku alespoň ve dvou ortho polohách vůči aminovým skupinám, a oligomery, obsahující dialkylové skupiny, například dimethylmaleimidyllové skupiny.

Nová záznamová media mohou též obsahovat další vrstvy, například interferenční vrstvy. Je též možno připravit záznamová media, která mají více záznamových vrstev (například dvě). Příprava a použití takových materiálů jsou odborníkům známy. Pokud jsou takové vrstvy přítomny, dává se přednost interferenčním vrstvám, které jsou umístěny mezi záznamovou vrstvou a reflexní vrstvou a/nebo mezi záznamovou vrstvou a nosným substrátem, a které jsou složeny z dielektrického materiálu, například z TiO_2 , Si_3N_4 , ZnS nebo silikonových pryskyřic, jak je popsáno v patentovém spisu EP 353 393.

Nová záznamová media se mohou připravit o sobě známými pochody, přičemž je možné použít různé nanášecí metody podle druhu použitých materiálů a jejich funkce.

01.04.99

Příklady vhodných nanášecích metod jsou nanášení máčením, poléváním, natíráním, nožové natírání a odstředivé nanášení, a rovněž metody napařování ve vysokém vakuu. Když se například použije nanášení poléváním, používají se obvykle roztoky v organických rozpouštědlech. Při použití rozpouštědel je nutno dbát na to, aby použité nosné substráty nebyly citlivé k těmto rozpouštědlům. Obzvláštní výhodou nových barviv je to, že dokonce i jako čisté sloučeniny nebo jako směs pouze několika složek jsou dobře rozpustné v méně polárních rozpouštědlech, čímž je možno se vyhnout použití agresivních rozpouštědel jako je aceton. Příklady vhodných nanášecích metod a rozpouštědel jsou popsány v patentovém spisu EP 401 791.

Záznamová vrstva se s výhodou aplikuje odstředivým nanášením roztoku barviva. Roztoky, které byly shledány vyhovující, jsou zvláště alkoholy jako 2-methoxyethanol, isopropanol, isobutanol nebo n-butanol, nebo ještě lépe fluorované alkoholy jako 2,2,2-trifluorethanol nebo 2,2,3,3-tetrafluor-1-propanol, a jejich směsi.

Kovová reflexní vrstva se s výhodou nanáší rozprašováním nebo napařováním ve vakuu. Rozprašovací technika je zvláště výhodná pro vysoký stupeň adheze kovové reflexní vrstvy k nosné vrstvě. Tato technika je detailně popsána v učebnicích (například J.L. Vossen a W. Kern, „Thin Film Processes“, Academic Press, 1978) i v patentové literatuře (například patentový spis EP 712 904).

Struktura nového záznamového media zásadně závisí na metodě snímání; známé principy jsou měření změny transmise, nebo výhodněji změny reflexe.

Pokud je záznamový materiál konstruován pro snímání na principu změn reflexe, pak jako příklady použitelných struktur uvádíme: transparentní nosná vrstva/záznamová vrstva (jedna nebo více vrstev)/reflexní vrstva, a pokud je to vhodné, ochranná vrstva

(ne nutně transparentní), nebo nosná vrstva (ne nutně transparentní)/reflexní vrstva/záznamová vrstva, a pokud je to vhodné, transparentní ochranná vrstva. V prvním případě světlo přichází se stranynosné vrstvy, zatímco v druhém případě se strany záznamové vrstvy nebo, pokud je to vhodné, se strany ochranné vrstvy. V obou případech je detektor záření na stejné straně jako zdroj záření. První možnost konstrukce záznamového materiálu podle vynálezu je všeobecně výhodnější.

Pokud je záznamový materiál konstruován pro snímání na principu změny transmise, pak jako vhodný příklad použitelné struktury uvádíme: transparentní nosná vrstva/záznamová vrstva (jedna nebo více vrstev), a pokud je to vhodné, transparentní ochranná vrstva. Světlo pro záznam a snímání může přicházet alternativně se strany nosné vrstvynebo se strany záznamové vrstvy nebo, pokud je to vhodné, se strany ochranné vrstvy, při čemž v tomto případě je detektor záření vždy na opačné straně.

Záznam (zápis) a snímání informací se s výhodou děje laserem. Příklady vhodných laserů jsou komerční polovodičové diodové lasery, typicky GaAsAl, InGaAlP, GaAs nebo GaN laserové diody o vlnové délce 635, 650, 670, 680, 780 nebo 830 nm, nebo 390-430 nm, nebo plynové a/nebo iontové lasery, typicky He/Ne, Kr, HeCd nebo Ar lasery o vlnové délce 602, 612, 633, 647, nebo 442 a 457 nm.

Záznam se s výhodou děje tak, že se vyhloubí jamky o proměnné délce laserovým paprskem, který má modulovanou délku pulzu a je zaostřen na záznamovou vrstvu. V závislosti na geometrii zaostření a výkonu laseru je rychlost záznamové vrstvy například 0,01-100 m/s, s výhodou 1-10 m/s.

Odečítání informací se s výhodou děje prostorově rozlišeným měřením reflexe nebo transmise za použití laserového paprsku o malém výkonu a fotodetektoru, přičemž je zvláště výhodné, když se použije laserové záření o stejné vlnové délce jako při

01.04.99

záznamu, takže není nutno používat další laserovou aparaturu. Proto v preferované aplikaci vynálezu jsou informace zaznamenány a odečítány při stejné vlnové délce. Během odečítání je výkon laseru obvykle nižší než výkon laserového zařízení, použitého pro záznam, například desetkrát až padesátkrát. U záznamového materiálu podle předloženého vynálezu se informace může odečítat jednou až několikrát. Vhodné fotodetektory jsou s výhodou PIN a AV fotodiody i CCD ("charge-coupled-devices").

Nový proces umožňuje zaznamenávat informace s vysokým stupněm spolehlivosti a trvanlivosti a tyto záznamy se vyznačují výbornou mechanickou a tepelnou stabilitou, vysokou stabilitou vůči světlu a ostrými okrajovými oblastmi optických jamek. Zvláště výhodný je vysoký poměr signál/šum i vysoké optické rozlišení, umožňující bezchybný záznam a čtení signálů, překvapivě i při vysoké rychlosti ($\geq 4\times$) (malý rozptyl).

Nové medium podle vynálezu je optické informační medium typu WORM. Může se použít například pro CD (kompaktní disky), jako paměťový materiál pro počítače nebo pro identifikační nebo bezpečnostní karty, nebo pro výrobu difraktivních optických prvků jako jsou hologramy.

Předložený vynález se proto také týká použití nového záznamového media pro optický záznam, uchovávání a reprodukci informací, pro přípravu difraktivních optických prvků nebo pro záznam hologramů. Záznam a reprodukce se s výhodou provádí v oblasti vlnových délek od 400 do 500 nm nebo, což je zvláště výhodné, v rozmezí od 600 do 830 nm.

Následující příklady provedení ilustrují předložený vynález podrobněji.

Příklady provedení vynálezu

Příklad A1

Do 100 ml trojhrdlé baňky, opatřené teploměrem, kapací nálevkou, zpětným chladičem a přívodem dusíku, se vloží 2,19 g (30 mmol) dimethylformamidu (DMF), sušeného nad molekulárním sítem 4A, a v inertní atmosféře se za míchání ochladí na 3 °C. Během 10 minut se přikape 4,60 g (30 mmol) čerstvě destilovaného fosforylchloridu (POCl_3) a vzniklá čirá bezbarvá kapalina se pak míchá ještě 30 minut při 23 °C. Pak se přidá roztok 5,38 g (5 mmol) tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-ftalocyaninátu palladnatého (přípraveného podle EP 712 904) v 50 ml chlorbenzenu (sušeného nad molekulárním sítem 4A) a směs se zahřívá 6 hodin na 95 °C. Po ochlazení na 23 °C se přidá roztok 5,5 g octanu sodného ve 20 ml vody a směs se míchá 15 minut. Pak se směs extrahuje 200 ml ethylacetátu a organická fáze se promyje 50 ml 10% roztoku NaHCO_3 a 3 x 50 ml nasyceného roztoku NaCl . Po vysušení nad síranem hořečnatým a filtraci se roztok zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 9 cm, eluent hexan/ethylacetát 9:1), čímž se získá 4,62 g (83,7 % teorie) zeleného pevného monoformyl-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu palladnatého, λ_{max} 703 nm v N-methylpyrrolidonu (NMP).

IČ spektrum (KBr): 2960-2880 (s), 1680 (s), 1590 (s), 1490 (s).

MALDI-MS: $(\text{M}+\text{H})^+ = 1104,7$ Da.

NMR spektrum (500 MHz, CDCl_3) ukazuje, že produkt je selektivně monoformylován tak, že tato jediná aldehydická skupina je v para-poloze vůči jednomu z alkoxylových substituentů.

Příklad A2

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou, zpětným chladičem a přívodem

dusíku, se vloží 1,14 g (15,56 mmol) DMF, sušeného nad molekulárním sítem 4A, a v inertní atmosféře se za míchání ochladí na 3 °C. Během 10 minut se přikape 2,39 g (15,56 mmol) čerstvě destilovaného POCl₃ a vzniklá čirá bezbarvá kapalina se pak míchá ještě 30 minut při 23 °C. Pak se přidá roztok 2 g (1,95 mmol) tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu měďnatého (připraveného podle EP 712 904) ve 20 ml chlorbenzenu (sušeného nad molekulárním sítem 4A) a směs se zahřívá 6,5 hodin na 95 °C. Po ochlazení na 23 °C se přidá roztok 2 g octanu sodného v 8 ml vody a směs se pak míchá 30 minut. Pak se směs extrahuje 100 ml ethylacetátu a organická fáze se promyje 50 ml 10% roztoku NaHCO₃ a 2 x 50 ml nasyceného roztoku NaCl. Po vysušení nad síranem hořečnatým a filtraci se roztok zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií (Ø 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 11:1), čímž se získá 0,79 g (38,5 % teorie) zeleného pevného monoformyl-tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu měďnatého, λ_{max} (NMP): 714 nm.

IČ spektrum (KBr): 3700-3300 (vw), 2960-2880 (s) , 1680 (s), 1590 (s), 1490 (s).

Příklad A3

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou, zpětným chladičem a přívodem dusíku, se vloží 1,20 g (16,47 mmol) DMF, sušeného nad molekulárním sítem 4A, a v inertní atmosféře se za míchání ochladí na 3 °C. Během 10 minut se přikape 2,53 g (16,47 mmol) čerstvě destilovaného POCl₃ a vzniklá čirá bezbarvá kapalina se pak míchá ještě 30 minut při 23 °C. Pak se přidá roztok 2 g (2,06 mmol) tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninu (připraveného podle M.J. Cooka, J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, 2453 (1988)) ve 20 ml chlorbenzenu (sušeného nad molekulárním sítem 4A) a směs se zahřívá 5,5 hodin na 95 °C. Po ochlazení na 23 °C

se přidá roztok 2 g octanu sodného v 8 ml vody a směs se pak míchá 30 minut. Pak se směs extrahuje 100 ml ethylacetátu a organická fáze se promyje 50 ml 10% roztoku NaHCO_3 a 2 x 50 ml nasyceného roztoku NaCl . Po vysušení nad síranem hořečnatým a filtraci se roztok zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 12:1), čímž se získá 1,21 g (58,9 % teorie) zeleného pevného kovu prostého monoformyl-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-ftalocyaninu, λ_{max} (NMP): 728 nm.

IČ spektrum (KBr): 3700-3300 (m), 2960-2880 (s), 1680 (s), 1590 (s), 1490 (s).

Příklad A4

Do 250 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 1,58 g (1,43 mmol) monoformylovaného produktu z příkladu A1, rozpuštěného ve 100 ml směsi ethanol/tetrahydrofuran(THF) (1:1). Zelený roztok se v inertní atmosféře za míchání ochladí na 3 °C. Pak se přidá 189 mg (5,00 mmol) borohydridu sodného a roztok se ohřeje na 23 °C a míchá se při této teplotě 1,5 hodiny. Reakční směs se nalije do 100 ml vody a vyloučený produkt se odfiltruje a promyje vodou (3 x 50 ml). Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 4:1), čímž se získá 1,27 g (80,1 % teorie) zeleného pevného mono(hydroxymethyl)-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu palladnatého, λ_{max} (NMP): 706 nm.

IČ spektrum (KBr): 3700-3120 (w), 2960-2880 (s), 1740 (w) 1600 (s), 1590 (s).

MALDI MS: $(\text{M}+\text{H})^+ = 1106,7$ Da.

NMR spektrum (500 MHz, CDCl_3) ukazuje jedinou hydroxymethylovou skupinu v para-poloze vůči jednomu z alkoxylových substituentů.

01.04.99

Příklad A5

Do 250 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 0,79 g (0,74 mmol) monoformylovaného produktu z příkladu A2, rozpuštěného ve 100 ml směsi ethanol/THF (1:1). Zelený roztok se v inertní atmosféře za míchání ochladí na 5 °C. Pak se přidá 98 mg (2,59 mmol) borohydridu sodného a roztok se ohřeje na 23 °C a míchá se při této teplotě 2,5 hodiny. Reakční směs se nalije do 100 ml vody a extrahuje 200 ml ethylacetátu. Organická fáze se třikrát promyje 50 ml nasyceného roztoku NaCl a pak se suší nad síranem hořečnatým, zfiltruje se a roztok se zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií (Ø 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 5:1), čímž se získá 0,57 g (72,5 % teorie) zeleného pevného mono(hydroxymethyl)-tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu měďnatého, $\lambda_{\max}(\text{NMP})$: 716 nm.

Takto získaná sloučenina vykazuje v diferenciálním kalorimetru (Perkin Elmer DSC-7, hliníkový kelímek, rychlost zahřívání 10 °C/min) při 140-177 °C malý endothermický efekt, přičítaný skelnému přechodu.

IČ spektrum (KBr): 3700-3120 (w), 2960-2880 (s), 1590 (s), 1500 (s), 1490 (s).

Příklad A6

Do 250 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 1,21 g (1,21 mmol) monoformylovaného produktu z příkladu A3, rozpuštěného ve 100 ml směsi ethanol/THF (1:1). Zelený roztok se v inertní atmosféře za míchání ochladí na 4 °C. Pak se přidá 160 mg (4,24 mmol) borohydridu sodného a roztok se ohřeje na 23 °C a míchá se při této teplotě 1 hodinu. Reakční směs se nalije do 100 ml vody a extrahuje se 200 ml ethylacetátu. Organická fáze

01.04.99

se třikrát promyje 50 ml nasyceného roztoku NaCl a pak se suší nad síranem hořečnatým, zfiltruje se a roztok se zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 6:1), čímž se získá 1,11 g (91,6 % teorie) zeleného pevného mono(hydroxymethyl)-tetra-(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninu, $\lambda_{\max}$ (NMP): 716 nm a vedlejší pás při 742 nm.

IČ spektrum (KBr): 3700-3120 (w), 2960-2880 (s), 1590 (s), 1490 (s).

NMR spektrum (300 MHz, CDCl_3) ukazuje jedinou hydroxymethylovou skupinu v para-poloze vůči jednomu z alkoxylových substituentů.

Příklad A7

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 0,5 g (0,47 mmol) produktu z příkladu A5, 10 mg 4-dimethylaminopyridinu, 10 ml pyridinu a 5 ml anhydridu kyseliny octové. Zelený roztok se míchá 2 hodiny při 23 °C. Reakční směs se nalije do 30 ml vody a vyloučený produkt se izoluje filtrací a promyje se pečlivě vodou. Zelený zbytek se čistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 4 cm, hexan/ethylacetát 9:1). Získá se 0,42 g (80,9 % teorie) zeleného pevného mono(acetoxymethyl)-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)cuprum ftalocyaninu, $\lambda_{\max}$ (NMP): 714 nm. IČ spektrum (KBr): 2960-2880 (s), 1740 (m) 1590 (s), 1500 (s), 1490 (s).

Příklad A8

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, přívodem dusíku a olejovou lázní, se vloží 0,5 g (0,50 mmol) produktu z příkladu A6, 1,10 g (5 mmol) dihydrátu octanu zinečnatého a 20 ml dichlormethanu. Zelený roztok se refluxuje za míchání 5 hodin

v atmosféře inertního plynu. Roztok se pak zahustí odpařením a zbytek se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 4 cm, eluent hexan/ethylacetát 10:1), čímž se získá 0,28 g (52,2 % teorie) zeleného pevného mono(hydroxymethyl)-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu zinečnatého, $\lambda_{\max}(\text{NMP})$: 715 nm.

IČ spektrum (KBr): 3700-3100 (m), 2960-2880 (s), 1590 (s), 1490 (s).

Elementární analýza: vypočteno 6,1% Zn, nalezeno 5,99% Zn.

Příklad A9

Do 250 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou, zpětným chladičem a přívodem dusíku, se vloží 4,40 g (60,2 mmol) DMF, sušeného nad molekulárním sítem 4A, a v inertní atmosféře se za míchání ochladí na 3 °C. Během 5 minut se přikape 5,5 ml (60,2 mmol) čerstvě destilovaného POCl_3 a vzniklá čirá bezbarvá kapalina se pak míchá ještě 30 minut při 23 °C. Pak se přidá roztok 7,8 g (7,53 mmol) tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu zinečnatého (přípraveného podle EP 492 508) v 80 ml chlorbenzenu (sušeného nad molekulárním sítem 4A) a směs se zahřívá 6 hodin na 95 °C. Po ochlazení na 23 °C se přidá roztok 7,8 g octanu sodného v 34 ml vody a směs se pak míchá 30 minut. Pak se směs extrahuje 250 ml ethylacetátu a organická fáze se promyje 100 ml 10% roztoku NaHCO_3 a 3 x 50 ml nasyceného roztoku NaCl . Po vysušení síranem hořečnatým a filtraci se roztok zahustí odpařením. Získá se 6,89 g zelené pevné látky, která má $\lambda_{\max}(\text{NMP}) = 728$ nm, a která je kovuprostá směs mono- a diformyl-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninu.

Do litrové trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 6,89 g (6,89 mmol) surového produktu z předcházející operace a 500 ml směsi ethanol/THF (1:1). Zelený roztok se v atmosféře inertního plynu

za míchání ochladí na 4 °C. Pak se přidá 1,64 g (38,7 mmol) borohydridu sodného a roztok se ohřeje na 23 °C a míchá se při této teplotě 30 minut. Reakční směs se nalije do 250 ml vody a extrahuje 400 ml ethylacetátu. Organická fáze se třikrát promyje 100 ml nasyceného roztoku NaCl a pak se suší nad síranem hořečnatým, zfiltruje se a zahustí se odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií (Ø 9 cm, eluent hexan/ethylacetát 6:1), čímž se získá 4,70 g (61,5 % teorie) zeleného pevného mono(hydroxymethyl)-tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninu, který je podle TLC, UV a NMR identický s produktem příkladu A6, a 0,19 g (2,4 % teorie) di(hydroxymethyl)-tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-ftalocyaninu (MALDI-MS: (M+H)⁺ = 1033,2 Da).

Příklad A10

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou, zpětným chladičem a přívodem dusíku, se vloží 0,83 ml (10,9 mmol) DMF, sušeného nad molekulárním sítem 4A, a v inertní atmosféře se za míchání ochladí na 3 °C. Během 5 minut se přikape 1 ml (10,9 mmol) čerstvě destilovaného POCl₃ a vzniklá čirá bezbarvá kapalina se pak míchá ještě 30 minut při 23 °C. Pak se přikape roztok 2 g (1,81 mmol) monoformylovaného produktu z příkladu A1 ve 20 ml chlorbenzenu a směs se míchá 3,5 hodiny při 95 °C. Po ochlazení na 23 °C se přidá roztok 2 g octanu sodného v 8 ml vody a směs se pak míchá 30 minut. Pak se směs extrahuje 250 ml ethylacetátu a organická fáze se promyje 50 ml 10% roztoku NaHCO₃ a 3 x 50 ml nasyceného roztoku NaCl. Po vysušení nad síranem hořečnatým a filtraci se roztok zahustí odpařením. Zelený zbytek se přečistí bleskovou chromatografií (Ø 9 cm, eluent hexan/ethylacetát 8:1), čímž se získá 0,5 g (24,4 % teorie) zeleného pevného diformyl-tetra(α-2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu palladnatého, λ_{max}(NMP): 704 nm, R_f 0,16 (silikagel, hexan/ethylacetát 4:1).

01.04.99

IČ spektrum (KBr): 3000-2840 (s), 1690 (s), 1590 (s), 1500 (s).

MALDI-MS: $(M+H)^+ = 1132,9$ Da.

NMR spektrum (300 MHz, $CDCl_3$) ukazuje dvě aldehydické funkce (12,55-12,49 ppm, m, 2H).

Příklad A11

Do 50 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží 1 g (0,91 mmol) monoformylovaného produktu z příkladu A1 a 37 mg (0,54 mmol) pyrazolu ve 20 ml THF a za míchání se ochladí na 3 °C. Pak se během 10 minut přidá po částech 48 mg (1,09 mmol) hydridu sodného a zelený roztok se pak míchá 24 hodin při 23 °C za uvádění proudu vzduchu. Reakční směs se nalije do 60 ml ledové vody, okyselené 1N HCl. Vyloučený produkt se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 2 cm, eluent hexan/ethylacetát 4:1), čímž se získá 0,3 g (29,6 % teorie) zeleného pevného monocarboxy-
-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu palladnatého, λ_{max} (NMP): 707 nm.

IČ spektrum (KBr): 3640-3100 (s), 2980-2820 (m), 1710 (m)
1630 (m), 1590 (m), 1480 (m).

MALDI MS: $(M+H)^+ = 1121,1$ Da.

Příklad A12

Do 250 ml trojhrdlé baňky, opatřené magnetickým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku, se vloží tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninát palladnatý (připravený podle EP 703 280) a 0,47 g (6 mmol) acetylchloridu v 50 ml chlorbenzenu. Směs se za míchání ochladí na 3 °C v atmosféře argonu. Pak se během 30 minut přikape roztok 0,65 g (2,5 mmol) chloridu ciničitého v 15 ml chlorbenzenu a směs se míchá 5 hodin při 23 °C. Pak se přidá 50 ml 3N HCl a míchá se 5 minut. Sraženina se

roztok se v 300 ml ethylacetátu, fáze se oddělí a organická fáze se omyje 100 ml 1N NaOH a 3 x 100 ml nasyceného roztoku NaCl do neutrální reakce. Roztok se vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje se a zahustí se odpařením. Surový produkt, který stále ještě obsahuje výchozí látku, se přečistí bleskovou chromatografií ($\varnothing$ 9 cm, eluent hexan/ethylacetát 6:1), čímž se získá 0,59 g (10,5 % teorie) zeleného pevného monoacetyl-tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu palladnatého, $\lambda_{\max}$ (NMP): 704 nm.

IČ spektrum (KBr): 3000-2840 (m), 1690 (m), 1590 (s), 1490 (s).
MALDI MS: $(M+H)^+ = 1120,0$ Da.

NMR spektrum (500 MHz, $CDCl_3$) ukazuje, že acetylová skupina byla vnesena selektivně do para polohy k jedné z alkoxylových skupin.

Příklad B1

Dvouprocentní roztok produktu z příkladu A7 v methylcyklohexanu se odstředivě nanese na 1,2 mm silný polykarbonátový nosný substrát o průměru 12 cm s drážkami hloubky 180 nm a šířky 0,5 μ m, vzdálenými od sebe 1,6 μ m. Na vzniklou vrstvu se napaří zlatá vrstva, na níž se nanese UV-tvrditelná ochranná vrstva. Signály jsou zapisovány do záznamové vrstvy pomocí aparatury Philips CD-R při dvojnásobné (2x) nebo čtyřnásobné (4x) záznamové rychlosti za použití polovodičové diody, emitující při 780 nm. Maximální rozptyl, nalezený testovací čtecí aparaturou Philips CD920JT při jednoduché (1x) rychlosti čtení, je značně lepší než při použití tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu měďnatého, připraveného podle patentového spisu EP 703 281:

Optická hustota	2x: rozptyl _{max} [ns]	4x: rozptyl _{max} [ns]
0,50	42	35
0,57	35	30

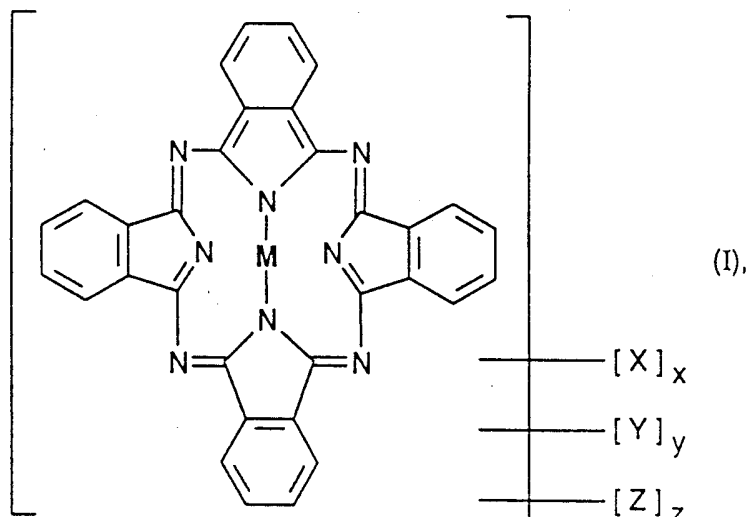
Příklad B2

Dvouprocentní roztok produktu z příkladu A5 v methylcyklohexanu se odstředivě nanese na 1,2 mm silný polykarbonátový nosný substrát o průměru 12 cm s drážkami hloubky 180 nm a šířky 0,5 μm , vzdálenými od sebe 1,6 μm . Na vzniklou vrstvu se napaří zlatá vrstva, na níž se nanese ochranná vrstva, tvrditelná ultrafialovým zářením. Signály jsou zapisovány do záznamové vrstvy pomocí aparatury Philips CD-R při jednoduché (1x) záznamové rychlosti za použití polovodičové diody, emitující při 780 nm. Maximální rozptyl, nalezený testovací čtecí aparaturou Philips CD920JT při jednoduché (1x) rychlosti čtení, je značně lepší než při použití tetra(α -2,4-dimethyl-3-pentyloxy)ftalocyaninátu měďnatého, připraveného podle patentového spisu EP 703 281:

Intenzita laseru [mW]	1x: rozptyl _{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

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sloučenina ^{obecného} vzorce I



kde

- M je dvojvazný kov, oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek, nebo dva atomy vodíku,
- X je atom halogenu, nebo dva substituenty X ve vicinální poloze na fenylovém kruhu spolu tvoří můstek $-C=C-C=C-$ tak, že vznikne další fenylový kruh,
- Y je skupina $-OR_1$, skupina $-OOC-R_2$, skupina $-NHR_1$, skupina $-N(R_1)R_2$ nebo skupina $-SR_1$,
- Z je skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH=N-OH$, skupina $-CH=N-OR_3$, skupina $-CH=N-NHR_5$, skupina $-CH=N-N(R_3)R_5$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OR_3$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$,
- x je 0 nebo číslo od 1 do 8,
- y v závislosti na z je číslo od z do 4, a
- z je číslo od 1 do 4,

kde R_1 až R_3 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina, obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná atomem halogenu, hydroxylovou skupinou, alkoxylovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku, alkylaminovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku nebo dialkylaminovou skupinou o dvou až dvaceti atomech uhlíku, a která může být přerušena atomem -O-, atomem -S-, skupinou -NH- nebo skupinou -NR₆-; cykloalkylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, arylová skupina obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku nebo aralkylová skupina obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku,

nebo R_1 a R_2 společně jsou alkylenová skupina obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná oxoskupinou, hydroxylovou skupinou nebo (C₁-C₂₀) karboxylovou skupinou, a která může být přerušena atomem -O-, atomem -S-, skupinou -NH- nebo skupinou -NR₆-,

nebo R_3 a R_4 společně jsou alkylenová skupina, obsahující dva až dvacet atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo je substituovaná atomem halogenu, hydroxylovou skupinou, alkoxylovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku, alkylaminovou skupinou o jednom až dvaceti atomech uhlíku nebo dialkylaminovou skupinou o dvou až dvaceti atomech uhlíku, a

R_6 je alkylová skupina obsahující jeden až dvacet atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkenylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, alkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku, cykloalkinylová skupina obsahující až dvacet atomů uhlíku,

arylová skupina obsahující šest až osmnáct atomů uhlíku nebo aralkylová skupina obsahující sedm až osmnáct atomů uhlíku,

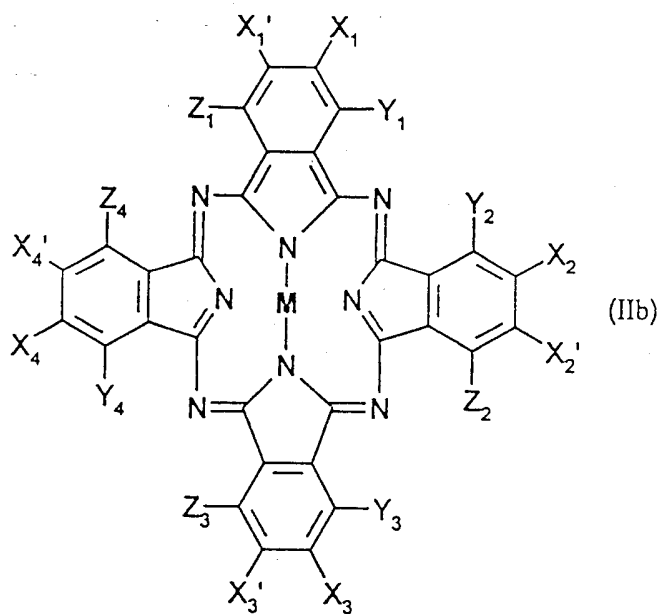
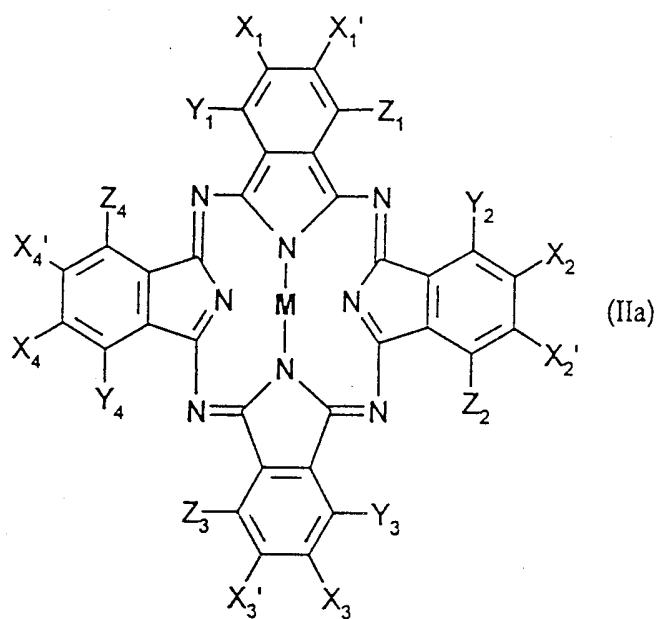
a kde dvojvazný oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek může být dodatečně koordinován k jedné neutrální molekule, a dvojvazný atom kovu může být dodatečně koordinován k jedné nebo dvěma neutrálním molekulám, které jsou na sobě nezávislé nebo které na sobě závisí, a tyto neutrální molekuly obsahují alespoň jeden heteroatom zvolený ze skupiny obsahující atom dusíku, atom kyslíku a atom síry.

2. Sloučenina podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m, že M je H_2 , Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II) nebo Co(II), s výhodou H_2 , Cu(II), Zn(II) nebo Pd(II) a nejvýhodněji Cu(II).
3. Sloučenina podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m, že X je atom chloru nebo atom bromu, s výhodou atom bromu.
4. Sloučenina podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m, že Y je skupina $-OR_1$ nebo skupina $-OOC-R_2$, s výhodou skupina $-OR_1$.
5. Sloučenina podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m, že Z je skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$, s výhodou skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, nebo skupina $-CO-R_3$.
6. Sloučenina podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m, že x je 0, y je 2, 3 nebo 4, z je 1 nebo 2, a Y je skupina $-OR_1$, kde R_1 je sekundární nesubstituovaná alkylová skupina o čtyřech až osmi atomech uhlíku, která je několikrát rozvětvená.

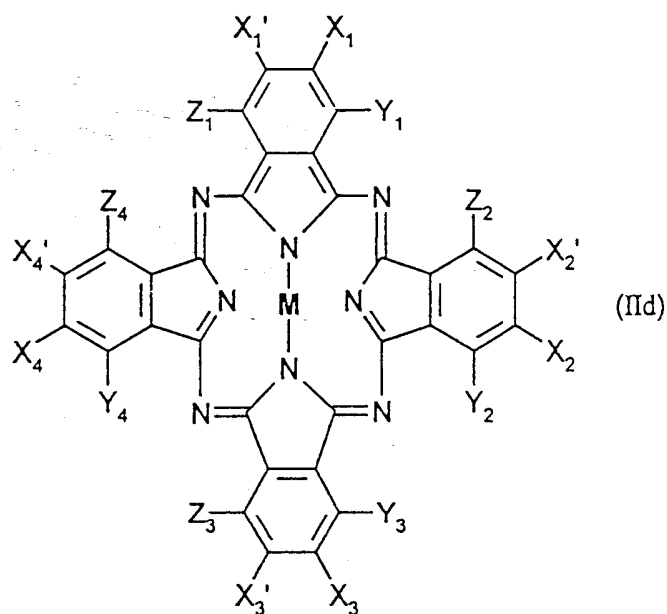
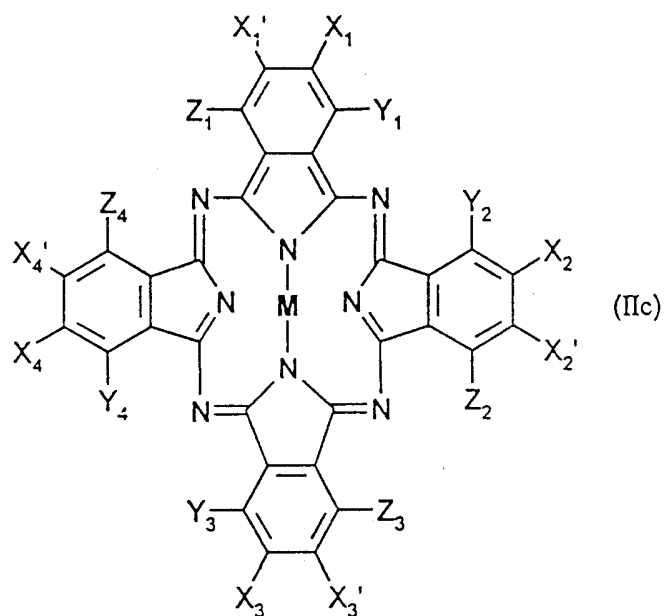
01.04.99

7. Sloučenina podle nároku 6, která se vyznačuje tím, že y je 4.

8. Sloučenina podle nároku 1, která má vzorec IIa, IIb, IIc nebo IId,



01.04.99



nebo směs dvou nebo více sloučenin zvolených ze sloučenin
vzorce IIa, IIb, IIc a IIId,

kde

M je dvojhazný kov, oxometalický zbytek, halogenometalický
zbytek nebo hydroxymetalický zbytek, nebo dva atomy vodíku,

01.04.99

X_1 až X_4 a X_1' až X_4' nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo atom halogenu,

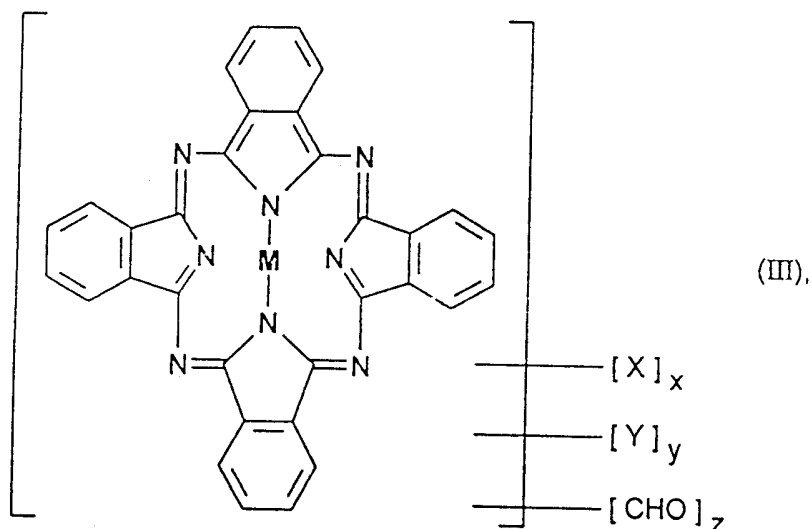
Y_1 až Y_4 nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo skupina $-OR_1$,

Z_1 je skupina $-CHO$, skupina $-CH(OR_3)OR_4$, skupina $-CH=N-OH$, skupina $-CH=N-OR_3$, skupina $-CH=N-NHR_5$, skupina $-CH=N-N(R_3)R_5$, skupina $-CH_2OH$, skupina $-CH_2OR_3$, skupina $-CH_2OOC-R_3$, skupina $-CO-R_3$, skupina $-COOH$ nebo skupina $-COOR_3$, a

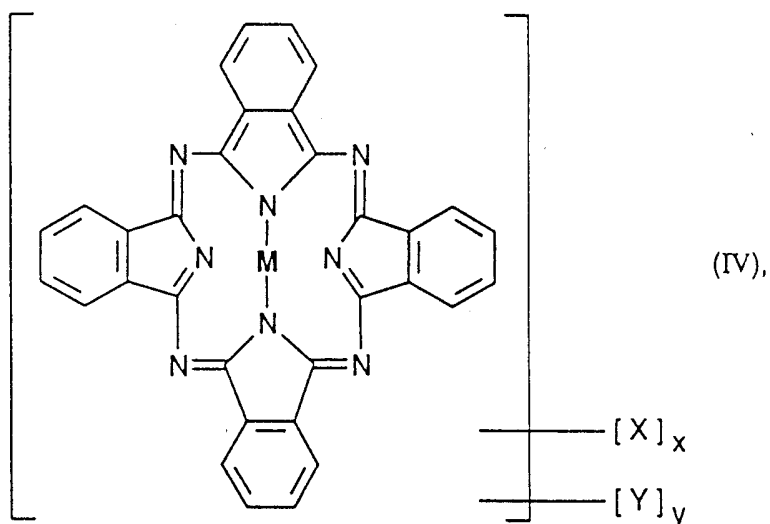
Z_2 až Z_4 nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo skupina Z_1 ,

za podmínky, že počet těch substituentů Y_1 až Y_4 , které nejsou atom vodíku, se přinejmenším rovná počtu těch substituentů Z_1 až Z_4 , které nejsou atom vodíku, a kde R_1 až R_5 jsou definovány v nároku 1 a dvojvazný oxometalický zbytek, halogenometalický zbytek nebo hydroxymetalický zbytek může být dodatečně koordinován k jedné neutrální molekule, a dvojvazný atom kovu může být dodatečně koordinován k jedné nebo dvěma neutrálním molekulám, které jsou na sobě nezávislé nebo které na sobě závisí, přičemž tyto neutrální molekuly obsahují alespoň jeden heteroatom zvolený ze skupiny obsahující atom dusíku, atom kyslíku a atom síry.

9. Způsob přípravy sloučeniny vzorce III



kde M, X, Y, x, y a z mají stejný význam jako ve vzorci I,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechá zreagovat
1 mol sloučeniny vzorce IV



kde M, X, Y, x a y mají stejný význam jako ve vzorci III,
se z moly dimethylformamidu a z moly fosforylchloridu.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m,
že se napřed nechají zreagovat ekvimolární množství
dimethylformamidu a fosforylchloridu v atmosféře inertního
plynu a pak se přidá ftalocyanin, který se má formylovat,
v roztoku inertního rozpouštědla, načež se zvýší teplota.
11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m,
že se teplota zvýší na 50 až 100 °C.
12. Optické záznamové medium, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že se skládá z nosného substrátu, záznamové vrstvy a
reflexní nebo částečně reflexní vrstvy, přičemž záznamová
vrstva obsahuje sloučeninu podle nároku 1.
13. Použití záznamového media podle nároku 12 pro optický
záznam, uchovávání nebo reprodukci informací, pro výrobu
difraktivních optických prvků nebo pro záznam hologramů.