

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D487/22

C10L 1/22 C10L 1/28

C10L 1/30 C07D519/00

C09B 47/04

/(C07D487/22,259:00,

209:00,

209:00,209:00,

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125071C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805099.4

[22] 申请日 1998.5.13 [21] 申请号 98805099.4

[30] 优先权

[32] 1997.5.22 [33] DE [31] 19721399.5

[86] 国际申请 PCT/EP98/02824 1998.5.13

[87] 国际公布 WO98/52950 德 1998.11.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.15

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 F·梅耶 C·瓦姆瓦卡里斯

K·H·贝克 G·瓦根布拉斯特

B·阿尔贝特

[56] 参考文献

US5525516 1996.06.11 G01N21/64

EP0190444A1 1986-08-13 G01B7/24

J. GENERAL CHEM. USSR VOL. 51 NO. 7 1981-01-

01 F. H. Moser, et, al

审查员 刘姝晶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 温宏艳

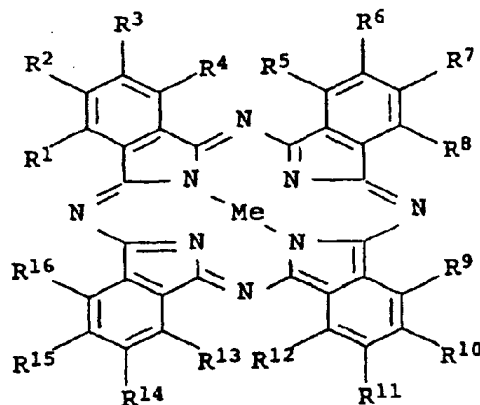
491:00,487:00)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 酞菁及其作为标记物的用途

[57] 摘要

本发明涉及式(I)的酞菁,其中 Me 代表两个 H、两个锂、镁、锌、铜、镍、VO、TiO、AlCl、AlOH、AlOCOCH₃、AlOCOCH₃、AlOCOCH₃、SiCl₂或 Si(OH)₂,至少基团 R¹-R¹⁶中的四个独立地代表通过环氮原子与酞菁架键合的 5-或 6-员饱和的含氮杂环基,并且该含氮杂环基可以含有其它的杂原子,其余的 R¹-R¹⁶基团任选地代表 H、卤素、羟基磺酰基或 C₁-C₄二烷基氨基磺酰基,四吡啶基酞菁除外。本发明还涉及用杂环基取代的酞菁制备含有这种酞菁的液体例如矿物油。

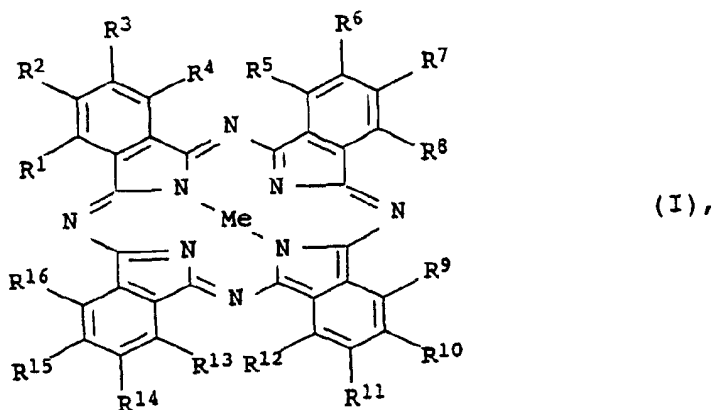


ISSN 1008-4274

1. 式 I 的酞菁

5

10



其中

Me 为两个 H、两个锂、镁、锌、铜、镍、VO、TiO、AlCl、AlOH、
AlOCOCH₃、AlOCOCF₃、SiCl₂ 或 Si(OH)₂,

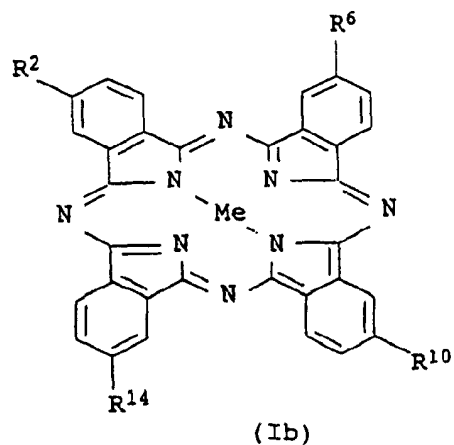
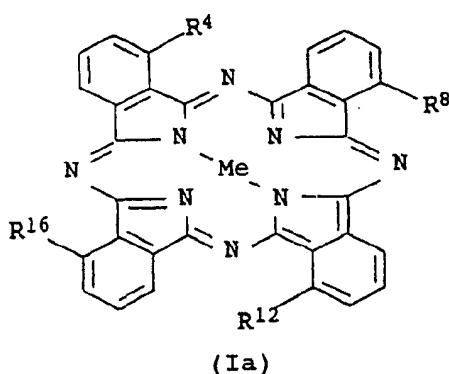
至少基团 R¹-R¹⁶ 中的四个相互独立地代表被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、
苄基、苯乙基或苯基取代并通过环氮原子与酞菁结构键合的、从吡咯
烷、吡唑烷、咪唑烷、噁唑烷、异噁唑烷、哌啶、哌嗪、吗啉或硫代
吗啉衍生得到的含氮杂环基, 而
其余的 R¹-R¹⁶ 基团各自为 H、卤素、羟基磺酰基或 C₁-C₄ 二烷基氨基磺
酰基。

2. 权利要求 1 中所说的酞菁, 其中基团 R¹-R¹⁶ 中的四个各自为杂环基。

3. 权利要求 1 中所说的酞菁, 其中基团 R¹-R¹⁶ 中的四个各自为杂环基, 并且
其余的 R¹-R¹⁶ 基团各自为 H。

4. 权利要求 1 中所说的酞菁及其关于基团 R⁴、R⁸、R¹² 和 R¹⁶ 以及
R²、R⁶、R¹⁰ 和 R¹⁴ 的位置异构体, 所说的酞菁符合式 Ia 或 Ib

30



其中基团 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 各自为杂环基，
而且在每种情况下 Me 如上述所定义。

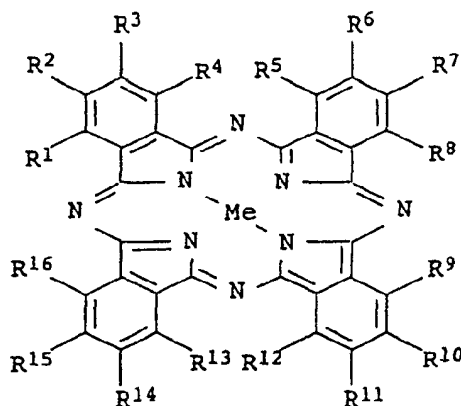
5. 权利要求 1 中所说的酞菁作为液体标记物的用途。
6. 权利要求 1 中所说的酞菁作为矿物油标记物的用途。
- 5 7. 含有一种或多种权利要求 1 中所说的酞菁的矿物油。

酞菁及其作为标记物的用途

5

本发明涉及新的式 I 的酞菁

10



(I)

其中

15

Me 代表两个 H、两个锂、镁、锌、铜、镍、VO、TiO、AlCl、AlOH、AlOCOCH₃、AlOCOCF₃、SiCl₂ 或 Si(OH)₂, 至少基团 R¹-R¹⁶ 中的四个独立地代表通过环氮原子与酞菁架键合的 5-或 6-元饱和的含氮杂环基, 并且该含氮杂环基还可以含有一个或两个其它的氮原子或一个氧原子或硫原子, 而其余的 R¹-R¹⁶ 基团各自为 H、卤素、羟基磺酰基或 C₁-C₄ 二烷基氨基磺酰基, 条件是: 四吡啶基酞菁除外。

20

本发明还涉及杂环基取代的酞菁用于标记液和含有这种酞菁的矿物油。

25

J. Gen. Chem. USSR, 51 (1981), 1405-1411 公开了四吡啶基酞菁的制备方法, WO-A-94/02570 和 WO-A-96/10620 描述了用作液体特别是矿物油标记物的酞菁。

然而, 发现其中所描述的标记物在其应用性能方面还存在着缺陷, 特别是溶解性和在溶液中的化学稳定性不够。

本发明的一个目的是提供具有改进性能的合适的酞菁。

我们发现, 用上面具体定义的式 I 的酞菁实现了这个目的。

30

在所说的式 I 中出现的任何烷基可以是直链的或支链的。

卤素的例子为氟、氯、溴或碘。

C₁-C₄-二烷基氨基磺酰基的例子为二甲基氨基磺酰基、二乙基氨基磺酰基、二丙基氨基磺酰基、二异丙基氨基磺酰基、二丁基氨基磺酰基或 N-甲基-N-乙基氨基磺酰基。

通过环氮原子与酞菁结构相连的并且还环中还含有一个或两个其它的氮原子或一个氧原子或硫原子的合适的 5-或 6-员饱和的含氮杂环基例如衍生自作为基本结构的吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、噁唑烷、异噁唑烷、哌啶、哌嗪、吗啉或硫代吗啉。

- 5 杂环基可以是单取代或多取代的,优选为单取代、二取代或三取代的,特别优选单取代的。优选的取代基是 C_1 - C_4 烷基、苄基、苯乙基或苯基。

合适的杂环基例如是吡咯烷-1-基、2-或 3-甲基吡咯烷-1-基、2,4-二甲基-3-乙基吡咯烷基、吡唑烷-1-基、2-,3-,4-或 5-甲基吡唑烷-1-基、咪唑烷-1-基、2-,3-,4-或 5-甲基咪唑烷-1-基、噁唑烷-3-基、2-,4-或 5-甲基噁唑烷-3-基、异噁唑烷-2-基、3-,4-或 5-甲基异噁唑烷-2-基、哌啶-1-基、2-,3-或 4-甲基哌啶-1-基、2-,3-或 4-乙基哌啶-1-基或 2-,3-或 4-苄基哌啶-1-基、2,6-二甲基哌啶-1-基、哌嗪-1-基、4-(C_1 - C_4 烷基)哌嗪-1-基例如 4-甲基-或 4-乙基哌嗪-1-基、吗啉-4-基、硫代吗啉-4-基或硫代吗啉-4-基-S,S-二氧化物。

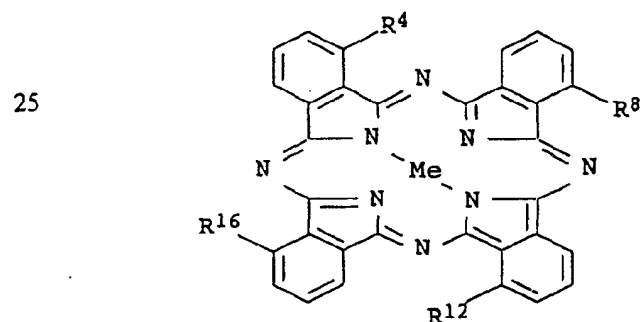
- 15 优选的杂环基从作为基本结构的吡咯烷、哌啶、哌嗪或吗啉衍生得到。

优选式 I 中基团 R^1 - R^{16} 中的四个各自为杂环基的酞菁。

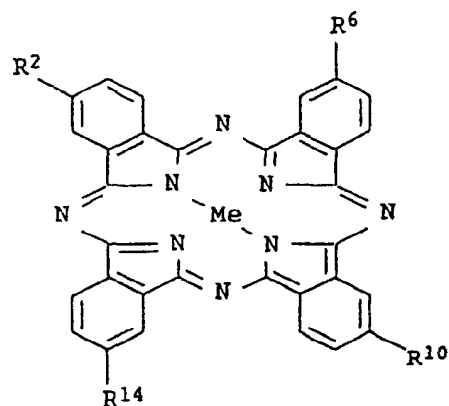
进一步优选式 I 中基团 R^1 - R^{16} 中的四个各自为杂环基并且其余的 R^1 - R^{16} 各自为 H 的酞菁。

- 20 进一步优选含有被 C_1 - C_4 烷基、苄基、苯乙基或苯基单取代或多取代(优选单取代、二取代或三取代,特别优选单取代)的杂环基的式 I 的酞菁。

优选具有符合下式 Ia 或 Ib 结构的酞菁及其与基团 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 有关的位置异构体,



(Ia)



(Ib)

其中,基团 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 各自为杂环基,在每种情况下 Me 如前面所定义。

特别感兴趣的是式 Ia 或 Ib 的酞菁,其中 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 各自为可以被 C_1 - C_4 烷基、苄基、苯乙基或苯基单取代、
5 二取代或三取代(优选单取代)的吡咯烷-1-基、哌啶-1-基、哌嗪-1-基或吗啉-4-基。

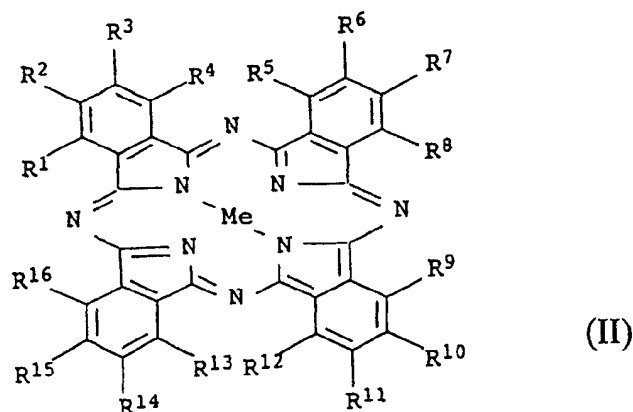
还优选式 I 中的取代基选自上述优选取代基的组别的酞菁。

式 I 的新的酞菁按照常规方法得到,例如按照 J. Gen. Chem. USSR, 51
(1981), 1405-1411, F.H. Moser, A.L. Thomas, The Phthalocyanines, CRC
10 Press, Boca Rota, Florida, 1983 或 J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 7404-7410
中所描述的方法得到。例如可以使符合式 I 并带有合适取代基的邻苯二甲腈在惰性稀释剂中,在一种碱的存在下,在有或没有镀金剂的存在下反应来制备酞菁。

本发明还提供式 II 的酞菁作为液体标记物的用途

15

20



其中

Me 代表两个 H、两个锂、镁、锌、铜、镍、VO、TiO、AlCl、
25 AlOH、AlOCOCH₃、AlOCOCF₃、SiCl₂ 或 Si(OH)₂,

至少基团 R^1 - R^{16} 中的四个独立地代表通过环氮原子与酞菁架键合的 5-或 6-员饱和的含氮杂环基,并且该含氮杂环基还可以含有一个或两个其它的氮原子或一个氧原子或硫原子,

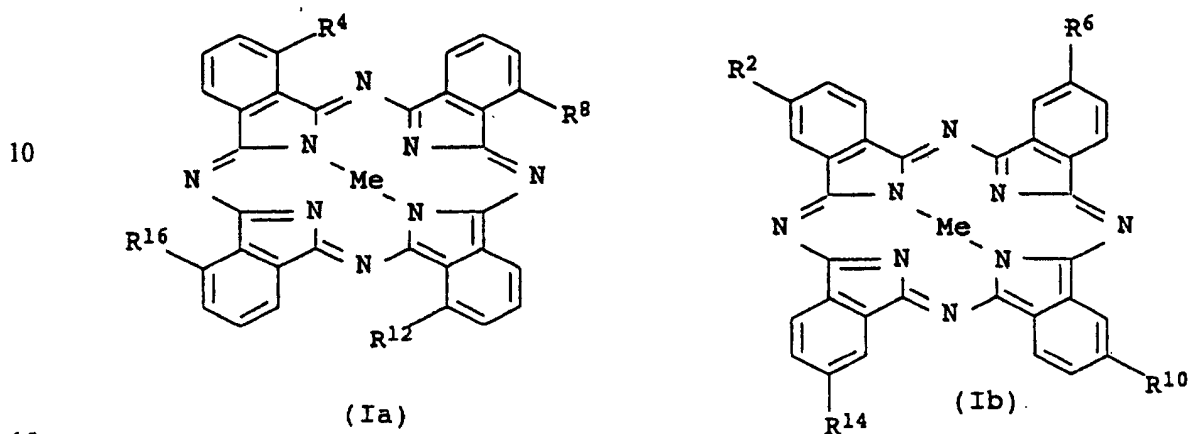
而其余的 R^1 - R^{16} 基团各自为 H、卤素、羟基磺酰基或 C_1 - C_4 二烷基
30 氨基磺酰基。

优选式 I 中 R^1 - R^{16} 中的四个基团各自为杂环基的酞菁。

进一步优选式 I 中 R^1 - R^{16} 中的四个基团各自为杂环基并且其余的 R^1 - R^{16} 每个为 H 的酞菁。

进一步优选含有被 C_1 - C_4 烷基、苄基、苯乙基或苯基单取代或多取代 (优选单取代、二取代或三取代, 特别优选单取代) 的杂环基的式 I 的酞菁的用途。

特别优选符合下式 Ia 或 Ib 结构的酞菁的用途及其关于基团 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 的位置异构体:



其中

基团 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 各自为杂环基, 在每种情况下 Me 如前面所定义。

特别感兴趣的是式 Ia 或 Ib 的酞菁的用途, 其中 R^4 、 R^8 、 R^{12} 和 R^{16} 以及 R^2 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{14} 各自为可以被 C_1 - C_4 烷基、苄基、苯乙基或苯基单取代、二取代或三取代 (优选单取代) 的吡咯烷-1-基、哌啶-1-基、哌嗪-1-基或吗啉-4-基。

经常需要标记液体以便标记后的液体后来 (例如, 使用中) 能通过合适的方法被检测。

例如用这种方法就可以区分燃料油和柴油。

适用于使用上述更具体定义的本发明的化合物进行标记的溶剂具体为有机液体例如醇类, 如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇或己醇, 二元醇类, 如 1,2-乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-, 2,3-或 1,4-丁二醇、二或三甘醇、二或三缩丙二醇, 醚类, 如甲基叔丁基醚、1,2-乙二醇单甲基醚或二甲基醚、1,2-乙二醇单乙基醚或二乙基醚、3-甲氧基丙醇、3-异丙氧基丙醇、四氢呋喃或二噁烷、酮

类如丙酮、甲乙酮或双丙酮醇、酯类如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯、脂肪烃或芳香烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、石油醚、甲苯、二甲苯、乙基苯、四氢萘、十氢萘、二甲基萘、溶剂油、矿物油如汽油、煤油、柴油或燃料油、天然油如橄榄油、大豆油或葵花油或着是天然或合成的机油、液压油或齿轮油如机动车发动机油或缝纫机油或制动液。

上述的化合物特别用于标记某些需要强制鉴定的矿物油,例如由于税收的原因。为了把该费用保持在最低水平,通常要求使用很高效率的染料进行染色,然而在矿物油中高度稀释后,甚至所谓的强染料也不再能仅仅通过视觉检测到。

酞菁 II 的使用量占被标记液体重量的 1-1000ppb,优选占 1-500ppb,特别优选占 100-500ppb。

标记液体特别是矿物油时,一般使用溶液形式中的式 II 的酞菁。合适的溶剂优选为芳香烃例如 C₁-C₂₀ 烷基取代的芳香烃如甲苯、二甲苯或 Shello-sel®(Shell 公司生产)。为了避免产生黏度特别高的液体,一般选择酞菁 II 的浓度为溶液重量的 0.5-60%。

本发明还提供含有一种或多种式 II 的酞菁的矿物油。

酞菁 II 一般在 600-1200nm 的范围有最大吸收,和/或在 620-1200nm 的范围有荧光,因此易于用合适的仪器检测。

可以按照常规的方法例如通过测定被测液体的红外吸收光谱来检测酞菁 II。

然而,也可以激发液体中的酞菁 II 的荧光,优选使用半导体激光器或半导体二极管激发。特别优选使用最大发射波长位于 $\lambda_{\max}-100\text{nm}$ 至 $\lambda_{\max}+20\text{nm}$ 的光谱区内的半导体激光器或二极管,这里 $\lambda_{\max}$ 是标记物的最大吸收波长,最大发射波长位于 620-1200nm 的范围。

优选使用半导体检测器,特别是硅光二极管或锗光二极管来检测这样产生的荧光。

特别优选把检测器放在干扰滤光片和/或截止滤光片(具有截止 $\lambda_{\max}$ 至 $\lambda_{\max}+80\text{nm}$ 范围内的短波长透射光)和/或起偏振器之后进行检测。

使用上述的化合物即使在酞菁 II 的存在浓度只有大约 1ppm(通过吸收光检测)或大约 5ppb(通过荧光检测)时也能容易地检测被标记的液体。

酞菁 II 非常易溶于被标记的液体,在溶液中也有很高的化学稳定性。

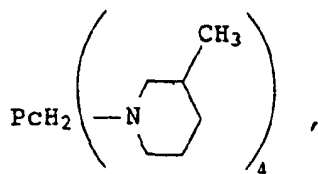
下列实施例对本发明作进一步说明。

A)制备

实施例 1

- 5 把 56.3g(0.325mmol) 重量浓度为 30%的甲醇钠/甲醇溶液溶解于 1L 的正丁醇中,蒸去过量的甲醇直到达到 117 °C 的恒定沸点,然后加入 112.5g 3-(3'-甲基哌啶-1-基)邻苯二甲腈,把混合物回流搅拌 6 小时,然后加入 1.5L 甲醇中,然后搅拌混合物 1 小时,吸滤。残留物依次用甲醇、水和丙酮洗涤,然后用空气干燥。

- 10 得到 101.4g 下式的酞菁



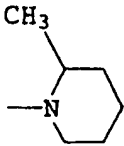
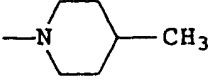
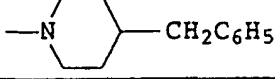
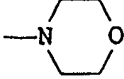
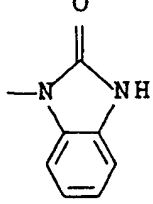
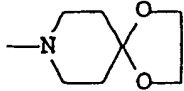
15

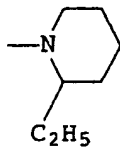
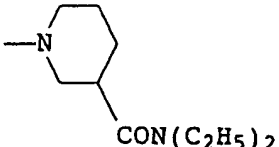
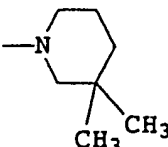
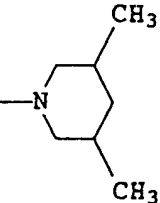
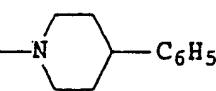
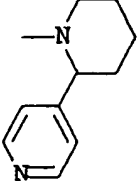
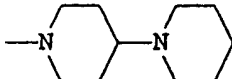
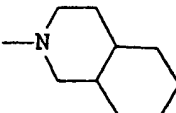
其中 PcH_2 是中心单元为两个 H 的酞菁的四价基。

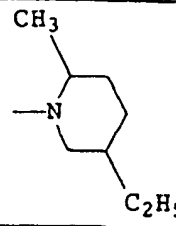
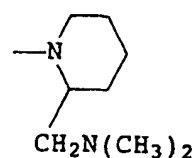
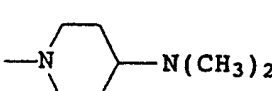
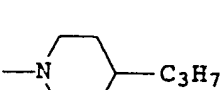
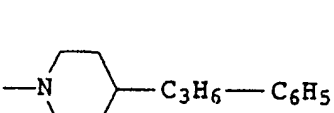
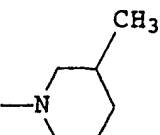
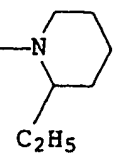
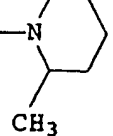
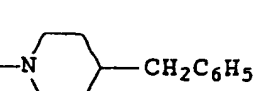
用同样的方法得到下表 1 中所述的酞菁。

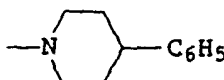
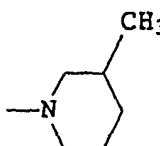
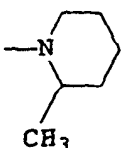
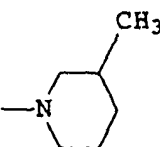
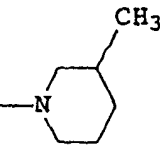
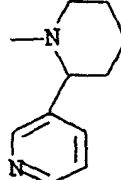
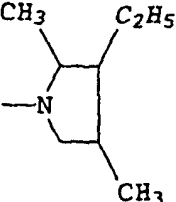
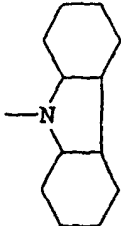
表 1

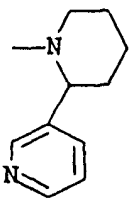
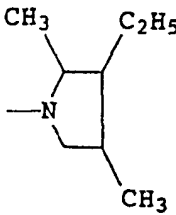
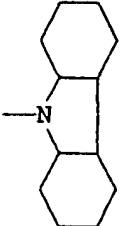
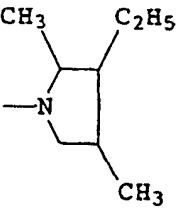
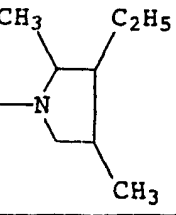
PcMe(R)_4

实施例序号	Me	R
2	2H	
3	2H	
4	2H	
5	2H	
6	2H	
7	2H	

实施例序号	Me	R
8	2H	
9	2H	
10	2H	
11	2H	
12	2H	
13	2H	
14	2H	
15	2H	

实施例序号	Me	R
16	2H	
17	2H	
18	2H	
19	2H	
20	2H	
21	AlCl	
22	AlCl	
23	AlCl	
24	AlCl	

实施例序号	Me	R
25	AlCl	
26	SiCl ₂	
27	SiCl ₂	
28	AlOCOCF ₃	
29	AlOH	
30	2H	
31	2H	
32	2H	

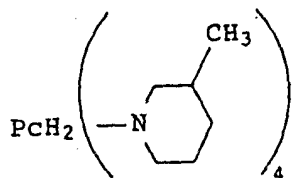
实施例序号	Me	R
33	AlCl ₃	
34	AlCl ₃	
35	AlCl ₃	
36	AlOCOCF ₃	
37	SiCl ₄	

B)应用

I. 检测红外区的吸收

把足量的下式的染料

5



溶于下表2中所述的一种液体中,得到染料含量为 10ppm 的溶液,用商用光谱仪(1cm 池)测定每种情况下溶液在红外区的吸收。

10

表 2

染料含量[ppm]	吸收值	最大吸收[nm]
柴油机燃料	1.10	762
无铅汽油	1.10	760
乙醇	1.05	771
甲苯	1.15	770

要测定染料的贮藏稳定性,在室温(RT)和 50 °C 下储藏样品几个星期,用商用的光谱仪测定吸收,具体得到的结果如下表所示:

表 3

试验的持续时间(温度)	乙醇	甲苯	柴油机燃料	无铅汽油
0(RT)	1.0535	1.1486	1.0964	1.0993
1 周(RT)	1.0601	1.152	1.0977	1.0937
2 周(RT)	1.0479	1.1484	1.097	1.1014
4 周(RT)	1.0467	1.1517	1.097	1.098
8 周(RT)	1.0181	1.1443	1.078	1.0869
1 周(50 °C)	1.0467	1.1421	1.016	1.0926
2 周(50 °C)	1.0521	1.1538	1.0917	1.0989
4 周(50 °C)	1.043	1.1438	1.0937	1.0864
8 周(50 °C)	1.0467	1.1445	1.0455	1.0617

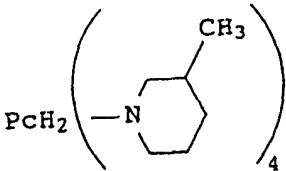
II. 测定在近红外区的荧光

用商用半导体二极管激光器的发射光激发标记物的荧光。把平行的激光束对准 1cm 池中的样品,为了使激发强度加倍,用一个平面镜反射透射光束并使其再次穿过样品。

用检测器上的光学元件(透镜体系)、硅光二极管使荧光成象。同样地,用一个凹透镜把发射到后面的光线导到硅光二极管上。

用截止滤光片和/或干扰滤光片和/或起偏振器(NIR 起偏振膜)从荧光中除去干扰光(散射激发光)。

优选起偏振器以使最大透射的方向与激发光的偏振面垂直。
把足量的下式的染料



溶于柴油机燃料中,得到含有 250ppb 染料的溶液。

通过一般方法 II,用下列仪器参数测定该溶液:
激发: 半导体二极管激光器,激光波长 789nm; CW 功率 2mW(调制:1.9kHz);

滤光片: 长程干扰滤光片 805nm;
光检测器: 1cm² 面积的硅 PIN 二极管。用内锁定的放大器检测光电流。这些测量的主要方面是染料在室温下储藏时的稳定性。得到的测量值如表 3 所示。

表 3

时间(周)	在λ _{max} [nm]处的吸收值	荧光信号(刻度值)
0	789	1.96
1	789	1.98
2	789	2.04
3	789	1.90
4	789	1.95