



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118401499 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202380015164.9

(22) 申请日 2023.01.20

(30) 优先权数据

2022-011665 2022.01.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001808 2023.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145663 JA 2023.08.03

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中山贵文 德冈伸介 师冈直之

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 张志楠 庞东成

(51) Int.Cl.

C07D 241/38 (2006.01)

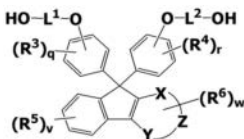
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

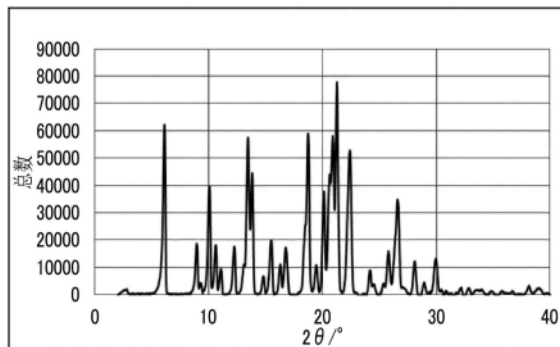
溶剂化物及溶剂化物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种溶剂化物及其制造方法,该溶剂化物为由下述式表示的化合物(A)的溶剂化物,其中,构成上述溶剂化物的溶剂包含以碳原子、氧原子及氢原子为构成原子的环状醚化合物(B),上述化合物(B)的比例相对于上述化合物(A)1摩尔为0.05~2.0摩尔。X及Y表示氧原子、硫原子、氮原子或碳原子。其中,X及Y中的至少一个表示氮原子。Z表示与-X-C=C-Y-一并形成5~7元的芳香环的原子团。L¹及L²表示碳原子数2~4的亚烷基。R³~R⁶表示取代基。q、r、v及w为规定的整数。其中,v为2~4的整数时,多个R⁵不会彼此连接而形成环。



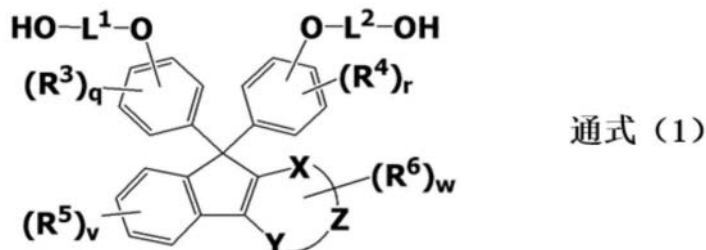
通式 (1)



1. 一种溶剂化物, 其为由下述通式 (1) 表示的化合物 (A) 的溶剂化物, 其中, 构成所述溶剂化物的溶剂包含以碳原子、氧原子及氢原子为构成原子的环状醚化合物 (B),

所述化合物 (B) 的比例相对于所述化合物 (A) 1 摩尔为 0.05 ~ 2.0 摩尔,

[化学式 1]



上述式中, X 及 Y 表示氧原子、硫原子、氮原子或碳原子, 其中, X 及 Y 中的至少一个表示氮原子,

Z 表示与 -X-C=C-Y- 一并形成 5 ~ 7 元的芳香环的原子团, 且选自碳原子及杂原子的原子团,

L¹ 及 L² 表示碳原子数 2 ~ 4 的亚烷基,

R³ ~ R⁶ 表示取代基,

q, r 及 v 为 0 ~ 4 的整数,

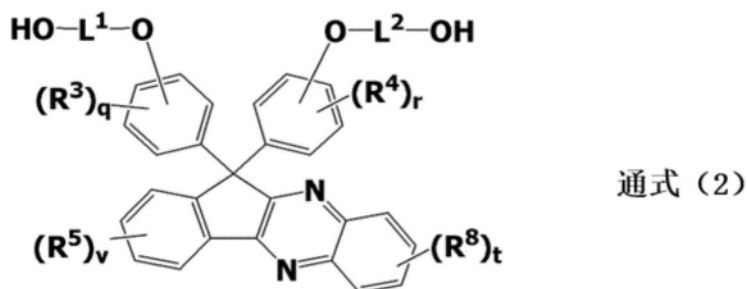
w 为 0 以上的整数, w 的最大数为在由 -X-C=C-Y- 及 Z 形成的芳香环上能够取代的取代基的最大数,

其中, v 为 2 ~ 4 的整数时, 多个 R⁵ 不会彼此连接而形成环。

2. 根据权利要求 1 所述的溶剂化物, 其中,

所述化合物 (A) 由下述通式 (2) 表示,

[化学式 2]



上述式中, L¹、L²、R³ ~ R⁵、q、r 及 v 分别与所述通式 (1) 中的 L¹、L²、R³ ~ R⁵、q、r 及 v 含义相同,

R⁸ 表示取代基,

t 为 0 ~ 4 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的溶剂化物, 其中,

所述化合物 (B) 为四氢呋喃化合物。

4. 一种溶剂化物的制造方法, 其为权利要求 1 至 3 中任一项所述的溶剂化物的制造方法, 其包括以下步骤:

从将所述化合物(A)在包含所述化合物(B)的溶剂中溶解而得到的溶液中,使所述化合物(A)析晶。

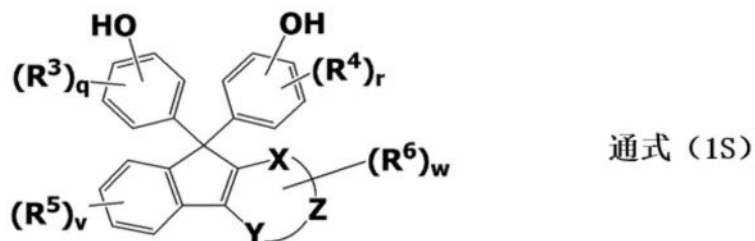
5.根据权利要求4所述的溶剂化物的制造方法,其包括以下步骤:

对将所述化合物(A)在包含所述化合物(B)的溶剂中溶解而得到的溶液,进行使用吸附剂的杂质的吸附处理工序之后,使所述化合物(A)析晶。

6.根据权利要求4或5所述的溶剂化物的制造方法,其包括以下步骤:

在碱性化合物的存在下,使由下述通式(1S)表示的双酚化合物与环状碳酸酯化合物发生反应,从而制造所述化合物(A),

[化学式3]



上述式中, $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 分别与所述通式(1)中的 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 含义相同。

溶剂化物及溶剂化物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶剂化物及溶剂化物的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,在相机、摄像机或带相机的移动电话、可视电话或带相机的对讲机等摄像模块的光学部件中使用了玻璃材料。玻璃材料具备适合于摄像模块的光学部件的光学特性,并且能够赋予所希望的光学特性,耐环境性也优异。

[0003] 其中,玻璃材料不易轻量化及小型化,并且加工性及生产率也较差。相对于此,树脂固化物能够大量生产,加工性也优异,因此以近年来的摄像模块的小型化为背景,使用树脂固化物作为代替玻璃材料的光学部件。

[0004] 随着摄像模块的小型化,对其光学部件也要求小型化。然而,若使光学部件小型化,则产生色差的问题。因此,对于使用了树脂固化物的光学部件,正在研究通过固化性组合物的单体或添加物将阿贝数调节得较小来校正色差。

[0005] 例如,在专利文献1中,公开有可以从包含具有与二苯基茚骨架类似的含杂原子骨架的构成单元的聚碳酸酯树脂中,获得具有充分小的阿贝数,且具有高异常分散性(高 θ_g ,F值)的成型体。

[0006] 并且,在专利文献2中,记载有具有与二苯基茚骨架类似的含杂原子骨架的双酚化合物与包含含有氮原子的规定的有机化合物的溶剂的溶剂化物。根据专利文献2,公开有若原料化合物的纯度高,则固化物的透光率高,作为透镜等光学部件而优选,通过专利文献2中记载的溶剂化物,可以将上述双酚化合物的纯度提高至96.3~98.9%。

[0007] 以往技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2017/146022号

[0010] 专利文献2:国际公开第2020/184649号

发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 如上述专利文献2中记载那样,希望作为光学部件使用的树脂固化物的原料或中间体达到所期望的高纯度。

[0013] 本发明人等进行研究的结果,可知具有与二苯基茚骨架类似的含杂原子骨架的二醇化合物在未溶剂化的结晶的状态下,能够制备成和专利文献2中记载的具有与二苯基茚骨架类似的含杂原子骨架的双酚化合物的溶剂化物相同程度以上的高纯度化合物,另一方面,根据晶型,容易吸收大气中的水分,且吸湿性高。例如,为了获得作为光学部件使用的树脂固化物用单体,在进行二醇化合物及(甲基)丙烯酸的酯化反应时,若二醇化合物的吸湿性高,则阻碍酯化反应。若为了提高反应速率而使用更多的反应基质,则会增加杂质的量,其结果,会使树脂固化物的品质降低。如此,从兼顾提高反应速率及减少杂质的量的观点考

虑,要求具有与二苯基茚骨架类似的含杂原子骨架的二醇化合物的吸湿性低。

[0014] 本发明的课题在于提供一种适合作为构成透镜等光学部件的树脂的原料化合物的溶剂化物及其制造方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 通过以下方法解决了本发明的上述课题。

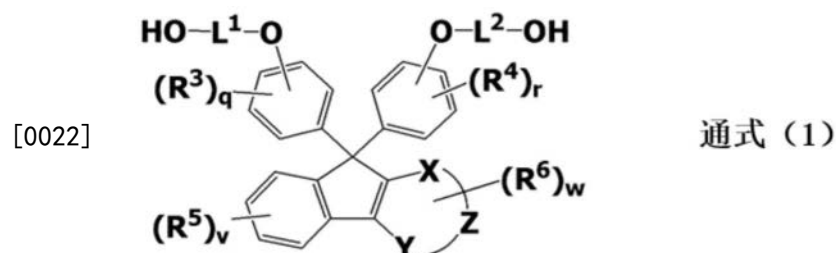
[0017] <1>

[0018] 一种溶剂化物,其为由下述通式(1)表示的化合物(A)的溶剂化物,其中,

[0019] 构成上述溶剂化物的溶剂包含以碳原子、氧原子及氢原子为构成原子的环状醚化合物(B),

[0020] 上述化合物(B)的比例相对于上述化合物(A)1摩尔为0.05~2.0摩尔。

[0021] [化学式1]



[0023] 上述式中,X及Y表示氧原子、硫原子、氮原子或碳原子。其中,X及Y中的至少一个表示氮原子。

[0024] Z表示与-X-C=C-Y-一并形成5~7元的芳香环的原子团,且选自碳原子及杂原子的原子团。

[0025] L¹及L²表示碳原子数2~4的亚烷基。

[0026] R³~R⁶表示取代基。

[0027] q、r及v为0~4的整数。

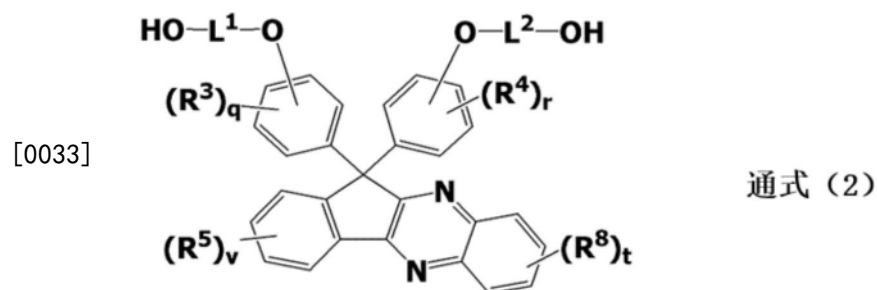
[0028] w为0以上的整数,w的最大数为在由-X-C=C-Y-及Z形成的芳香环上能够取代的取代基的最大数。

[0029] 其中,v为2~4的整数时,多个R⁵不会彼此连接而形成环。

[0030] <2>

[0031] 根据<1>所述的溶剂化物,其中,上述化合物(A)由下述通式(2)表示。

[0032] [化学式2]



[0034] 上述式中,L¹、L²、R³~R⁵、q、r及v分别与上述通式(1)中的L¹、L²、R³~R⁵、q、r及v含义相同。

[0035] R⁸表示取代基。

[0036] t 为 0 ~ 4 的整数。

[0037] <3>

[0038] 根据 <1> 或 <2> 所述的溶剂化物, 其中, 上述化合物 (B) 为四氢呋喃化合物。

[0039] <4>

[0040] 一种溶剂化物的制造方法, 其为根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的溶剂化物的制造方法, 包括以下步骤:

[0041] 从将上述化合物 (A) 在包含上述化合物 (B) 的溶剂中溶解而得到的溶液中, 使上述化合物 (A) 析晶。

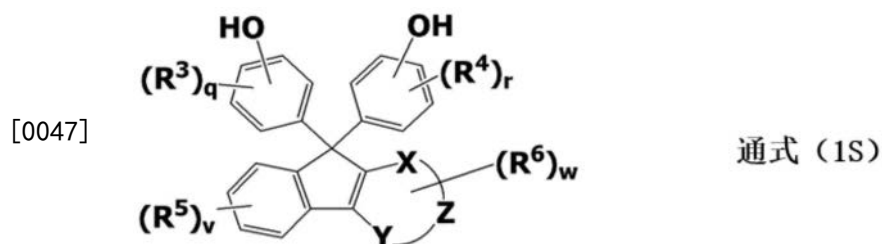
[0042] <5>

[0043] 根据 <4> 所述的溶剂化物的制造方法, 其包括以下步骤: 对将上述化合物 (A) 在包含上述化合物 (B) 的溶剂中溶解而得到的溶液, 进行使用吸附剂的杂质的吸附处理工序之后, 使上述化合物 (A) 析晶。

[0044] <6>

[0045] 根据 <4> 或 <5> 所述的溶剂化物的制造方法, 其包括以下步骤: 在碱性化合物的存在下, 使由下述通式 (1S) 表示的双酚化合物与环状碳酸酯化合物发生反应, 从而制造上述化合物 (A)。

[0046] [化学式3]



[0048] 上述式中, $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 分别与上述通式 (1) 中的 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 含义相同。

[0049] 在本发明中, 在存在多个由规定的符号或式表示的取代基或连接基等 (以下, 称为取代基等) 时或同时规定多个取代基等时, 只要没有特别说明, 则各取代基等可以彼此相同, 也可以互不相同 (无论有无“分别独立地”的表达, 各取代基等可以彼此相同, 也可以互不相同)。这对于取代基等的数量的规定也相同。并且, 在多个取代基等靠近时 (尤其, 相邻时), 只要没有特别说明, 则它们可以彼此连接而形成环。并且, 只要没有特别说明, 则环例如脂环、芳香族环及杂环可以进一步稠合而形成稠环。

[0050] 在本发明中, 只要没有特别说明, 则关于双键, 在分子内存在 E 型及 Z 型的情况下, 可以为其中的任一种, 并且, 也可以为这些的混合物。

[0051] 并且, 在本发明中, 只要没有特别说明, 则在化合物中具有 1 个或 2 个以上的不对称碳时, 对于这种不对称碳的立体化学, 能够分别独立地采取 (R) 构型或 (S) 构型中的任一种。其结果, 化合物可以为光学异构体或非对映异构体等立体异构体的混合物, 也可以是外消旋体。

[0052] 并且, 在本发明中, 化合物的表示是指包含在不损害本发明的效果的范围内改变了结构的一部分的化合物。此外, 关于未明确记载取代或未经取代的化合物, 是指在不损害

本发明的效果的范围内,可以具有任意的取代基。

[0053] 在本发明中,关于未明确记载取代或未取代的取代基(关于连接基及环也相同),是指在不损害所希望的效果的范围内,该基团可以具有任意的取代基。例如,在称为“烷基”的情况下,是指包括未取代烷基及取代烷基这两者。

[0054] 在本发明中,在规定某个基团的碳原子数的情况下,该碳原子数只要在本发明或本说明书中没有特别说明,则是指基团整体的碳原子数。即,在该基团为还具有取代基的形态的情况下,是指包含该取代基的所有碳原子数。

[0055] 在本发明中,用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0056] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中的任一者或两者,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基中的任一者或两者,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸中的任一者或两者。

[0057] 在本发明中,单体区别于低聚物及聚合物,是指重均分子量为1000以下的化合物。

[0058] 在本发明中,除了由通式(1)表示的化合物(A)、环状醚化合物(B)、环状醚化合物(B)以外的溶剂等的各成分可以分别使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0059] 在本发明中,在称为烷基时表示直链或者支链的烷基。

[0060] 并且,作为烷基的碳原子数,优选1~20,更优选1~12,进一步优选1~6。

[0061] 作为烷基的例子,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、1-甲基丁基、3-甲基丁基、己基、1-甲基戊基、4-甲基戊基、庚基、1-甲基己基、5-甲基己基、2-乙基己基、辛基、1-甲基庚基、壬基、1-甲基辛基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等,这些中,优选甲基或乙基。

[0062] 关于包含烷基的基团(烷氧基、烷氧基羰基、酰基、酰氧基等)中的烷基也相同。即,在酰基的情况下,对烷基羰基中的烷基应用上述烷基所涉及的记载,在酰氧基的情况下,对烷基羰氧基中的烷基应用上述烷基所涉及的记载。

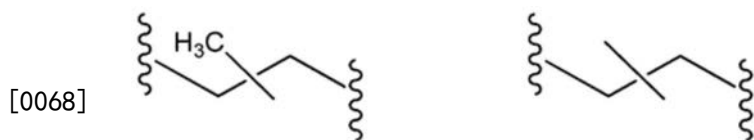
[0063] 并且,烷基可以具有卤原子、羟基等取代基,作为具有这种取代基的烷基,例如,可以举出卤化烷基、羟基烷基。

[0064] 在本发明中,作为烯基,优选碳原子数2~6的烯基,作为例子,可以举出乙烯基、烯丙基等。

[0065] 在本发明中,作为亚烷基,可以举出可以从上述烷基中去除一个与末端的碳原子键合的氢原子而获得的基团,可以为直链亚烷基,也可以为支链亚烷基。作为例子,可以举出乙烯基、亚丙基、亚丁基等。

[0066] 另外,在本发明中,由以下标记表示的结构表示异丙烯结构。该异丙烯结构可以为在构成乙烯基的任意一个碳原子上键合有甲基的2个结构异构体中的任意一种,这些结构异构体也可以混合存在。

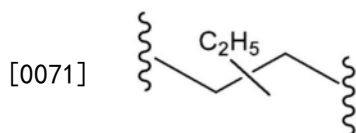
[0067] [化学式4]



或者

[0069] 并且,在本发明中,由以下标记表示的结构表示丁烷-1,2-二基结构(1,2-丁烯结构)。该丁烷-1,2-二基结构(1,2-丁烯结构)可以为在构成乙烯基的任意一个碳原子上键合有乙基的2个结构异构体中的任意一种,这些结构异构体也可以混合存在。

[0070] [化学式5]



[0072] 在本发明中,环烷基表示可以从环烷烃中去除一个任意的氢原子而获得的1价的基团。作为环烷基,优选碳原子数3~10的环烷基,可以举出环丁基、环戊基、环己基等。

[0073] 在本发明中,芳基表示可以从芳香族烃环中去除一个任意的氢原子而获得的1价的基团。作为芳基,优选碳原子数6~14的芳基,作为例子,可以举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等。这些中,优选苯基。

[0074] 在本发明中,杂芳基表示可以从芳香族杂环中去除一个任意的氢原子而获得的1价的基团。

[0075] 芳香族杂环是指由碳原子及杂原子形成环的芳香环。作为杂原子,可以举出氧原子、氮原子及硫原子等。芳香族杂环可以是单环或稠环,构成环的原子的数量优选5~20,更优选5~14。构成环的原子中的杂原子的数量没有特别限定,优选为1~3个,更优选为1~2个。

[0076] 作为杂芳基的例子,可以举出呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡啶基、吡嗪基、喹啉基、苯并呋喃基(优选为2-苯并呋喃基)、苯并噻唑基(优选为2-苯并噻唑基)、苯并噁唑基(优选为2-苯并噁唑基)等。

[0077] 在本发明中,烯基、亚烷基、环烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷氧基羰基及酰基可以与烷基一样具有取代基。作为可以具有的取代基,例如,可以举出卤原子、酰氧基、氰基等。

[0078] 在本发明中,作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0079] 发明效果

[0080] 本发明的溶剂化物能够将由通式(1)表示的二醇化合物(A)作为充分抑制了吸湿性的溶剂化物而获得。并且,本发明的溶剂化物的纯度及着色性也满足期望水平。通过将这些作为原料化合物,能够提供构成透镜等光学部件的树脂或固化性单体作为高品质、高纯度、低着色的单体,且能够提高固化物的透光率。

[0081] 根据本发明的制造方法,能够以高纯度且高产率制造本发明的充分抑制了吸湿性的溶剂化物。

附图说明

[0082] 图1表示比较例1的、未溶剂化的化合物c1的粗结晶c1a的X射线衍射图。

[0083] 图2表示比较例2的、未溶剂化的化合物c1的粗结晶c1b的X射线衍射图。

[0084] 图3表示在实施例1中获得的、将化合物c1的THF (四氢呋喃) 作为溶剂的溶剂化物结晶1的X射线衍射图。

具体实施方式

[0085] <溶剂化物>

[0086] 本发明的溶剂化物为由后述通式(1)表示的化合物(A) (以下,还称为“化合物(A)”)的溶剂化物,其包括由后述通式(1)表示的化合物(A)及包含后述环状醚化合物(B)的溶剂。

[0087] 在本发明的溶剂化物中,由通式(1)表示的化合物(A)及环状醚化合物(B)可以为1种,也可以为2种以上,但是通常为1种。

[0088] 本发明人等发现了通过将由通式(1)表示的化合物作为与包含以碳原子、氧原子及氢原子为构成原子的环状醚化合物(B)的溶剂的溶剂化物,对未溶剂化的由通式(1)表示的化合物,能够充分抑制吸湿性。并且,本发明的溶剂化物也是着色少,且高纯度的化合物。

[0089] 在本发明中所谓“溶剂化物”,典型地,通过将包含环状醚化合物(B)的溶剂混入化合物(A)的晶型中,能够分离为具有与由化合物(A)单体构成的结晶不同的结晶结构的结晶,但是有时会成为非晶态,本发明的溶剂化物的状态或形状没有特别限定。本发明的溶剂化物优选为结晶。

[0090] 在溶剂化物中,不包含溶剂与化合物(A)只是简单地进行混合,并通过溶剂去除操作能够去除溶剂的化合物。关于溶剂去除操作,只要为通常进行的操作即可,例如,能够在40~150℃、优选在60~120℃下,通过进行1~24小时的减压下($1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{-1}$ Pa)的干燥来去除溶剂。

[0091] 如后述,本发明的溶剂化物中,相对于化合物(A)1摩尔,作为溶剂的环状醚化合物(B)以0.05~2.0摩尔的比例含有。

[0092] [溶剂]

[0093] 在本发明的溶剂化物中,构成溶剂化物的溶剂包含以碳原子、氧原子及氢原子为构成原子的环状醚化合物(B) (以下,还称为“化合物(B)”)。

[0094] 上述化合物(B)作为构成原子不包含除了碳原子、氧原子及氢原子以外的原子。

[0095] 上述化合物(B)中的环状醚骨架优选5~7元环,更优选5或6元环。上述化合物(B)中的环状醚骨架中所包含的氧原子优选1或2个,更优选1个。另外,环状醚骨架中所包含的氧原子均未形成除了醚键以外的键。

[0096] 作为在上述化合物(B)中的环状醚骨架上可以具有的取代基,例如,可以优选举出烷基或羟基,更优选烷基。

[0097] 作为烷基,例如,可以举出碳原子数1~5的支链或直链的烷基,优选碳原子数1~3的支链或直链的烷基,更优选甲基或乙基,进一步优选甲基。

[0098] 作为上述化合物(B),例如,可以举出四氢呋喃化合物、四氢吡喃化合物、二噁烷化合物、或、二氧戊环化合物,优选四氢呋喃化合物、四氢吡喃化合物或二噁烷化合物,从可以进一步抑制吸湿性,且可以进一步提高纯度的观点考虑,更优选四氢呋喃化合物。

[0099] 上述化合物(B)的分子量优选为160以下,更优选为140以下,进一步优选为120以

下。下限值实际上为55以上。

[0100] 作为上述化合物(B)的具体例,可以举出四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2,2,5,5-四甲基四氢呋喃、四氢糠醇等四氢呋喃化合物;四氢吡喃、4-甲基四氢吡喃等四氢吡喃化合物;1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷等二噁烷化合物;1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环等二氧戊环化合物等。

[0101] 这些当中,优选四氢呋喃、1,4-二噁烷或4-甲基四氢吡喃,更优选四氢呋喃。

[0102] 本发明的溶剂化物中的化合物(B)的比例相对于由后述的通式(1)表示的化合物(A)1摩尔为0.05~2.0摩尔。优选范围根据各种化合物的种类而不同,没有特别限定,但是由后述的通式(1)表示的化合物(A)的每1摩尔中的化合物(B)的比例优选0.10~1.0摩尔,更优选0.20~0.80摩尔,进一步优选0.30~0.50摩尔。

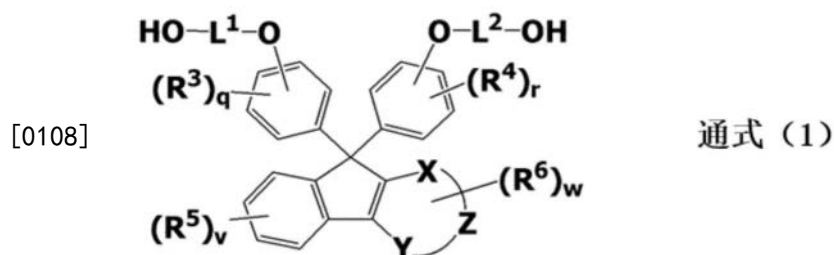
[0103] 本发明的溶剂化物中的溶剂除了上述化合物(B)以外,还可以包含不具有环状醚结构的有机化合物。作为不具有环状醚结构的有机化合物,可以举出在常温下为液体的有机化合物且通常作为溶剂使用的化合物,并且没有特别限定。作为具体例,能够举出后述的制造方法(a1)中的溶剂(溶剂)的记载。

[0104] 构成本发明的溶剂化物的溶剂中的上述化合物(B)的比例,例如,可以为1.0质量%以上,优选2.5质量%以上,更优选4.0质量%以上。上限值没有特别限制,可以为100质量%。

[0105] [由通式(1)表示的化合物(A)]

[0106] 本发明的溶剂化物为由下述通式(1)表示的二醇化合物(化合物(A))的溶剂化物。

[0107] [化学式6]



[0109] 上述式中,X及Y表示氧原子、硫原子、氮原子或碳原子。其中,X及Y中的至少一个表示氮原子。在X及Y中,只要未键合有R⁶的碳原子只要与氢原子键合而成为CH即可。

[0110] Z表示与-X-C=C-Y—并形成5~7元的芳香环的原子团,且选自碳原子及杂原子的原子团。在Z中,只要未键合有R⁶的碳原子只要与氢原子键合而成为CH即可。

[0111] L¹及L²表示碳原子数2~4的亚烷基。亚烷基能够应用上述的亚烷基的记载。L¹及L²优选碳原子数2或3的亚烷基,更优选乙烯基。

[0112] 能够通过后述的制造方法(a1)来制造,从能够进一步提高纯度及透射率的观点考虑,L¹及L²优选通式(1)中的连接-O-及-OH的部分的原子数为2或3,更优选为2。作为连接-O-及-OH的部分的原子数为2的L¹及L²,例如,可以举出乙烯基、丙烷-1,2-二基(1,2-亚丙基)、丁烷-1,2-二基(1,2-亚丁基)。

[0113] R³~R⁶表示取代基。

[0114] q、r及v为0~4的整数。

[0115] w为0以上的整数,w的最大数为在由-X-C=C-Y-及Z形成的芳香环上能够取代的取

代基的最大数。

[0116] 其中, v 为 2 ~ 4 的整数时, 多个 R^5 不会彼此连接而形成环。

[0117] 上述的 X 及 Y 优选为氮原子或碳原子, X 及 Y 这两者更优选为氮原子。

[0118] 通式 (1) 中, Z 优选为与 $-X-C=C-Y-$ 并形成 5 或 6 元的芳香环的原子团, 更优选为形成芳香族 6 元环的原子团。

[0119] 并且, Z 表示选自碳原子及杂原子的原子团。作为能够构成 Z 的杂原子, 可以优选举出氧原子、硫原子及氮原子。

[0120] 作为 Z , 至少包含碳原子, 优选为选自碳原子及杂原子的原子团, 更优选为由碳原子构成的原子团。

[0121] 关于作为上述的 $R^3 \sim R^6$ 能够采用的取代基没有特别限制, 但是例如能够举出卤原子、烷基、烯基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、羟基、烷氧基、芳基、杂芳基、环烷基、氰基等。

[0122] 作为 $R^3 \sim R^6$ 能够采用的取代基优选为卤原子、烷基、烯基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、烷氧基、芳基、杂芳基、环烷基或氰基, 更优选为卤原子、烷基、酰氧基 (烷基羰氧基)、烷氧基、芳基或氰基, 进一步优选为卤原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 6 的酰氧基 (碳原子数 2 ~ 6 的烷基羰氧基)、碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基、苯基或氰基, 尤其优选为卤原子、甲基、乙酰氧基、甲氧基、苯基或氰基。

[0123] 其中, R^3 及 R^4 优选为甲基或甲氧基。另外, 多个 R^3 或多个 R^4 可以分别形成环, 在该情况下, 可以与所取代的环形成稠环。

[0124] R^5 优选为卤原子、甲基或甲氧基。

[0125] R^6 优选为卤原子、甲基、乙酰氧基、甲氧基、苯基或氰基, 更优选为苯基或氰基。

[0126] 并且, 如后述, 多个 R^6 为烯基, 且优选形成 Z 及由 $-X-C=C-Y-$ 形成的 5 ~ 7 元芳香环的稠环。

[0127] 另外, 作为 $R^3 \sim R^6$ 能够采用的取代基优选不是聚合性基。所谓聚合性基是指包含亚乙烯基结构、环氧乙烷结构及氧杂环丁烷结构中的任一种的基团。

[0128] 上述的 q 、 r 及 v 优选为 0 ~ 3 的整数, 更优选为 0 ~ 2 的整数, 进一步优选为 0。

[0129] 上述 w 优选为 0 ~ 5 的整数, 更优选为 0 ~ 3 的整数, 进一步优选为 0 ~ 2 的整数, 尤其优选为 2。

[0130] 上述 q 为 2 ~ 4 的整数时, 多个 R^3 可以彼此键合而形成环, 但是多个 R^3 优选不会彼此键合而形成环。上述 r 为 2 ~ 4 的整数时, 多个 R^4 可以彼此键合而形成环, 但是多个 R^4 优选不会彼此键合而形成环。

[0131] 上述 v 为 2 ~ 4 的整数时, 多个 R^5 不会彼此连接而形成环。

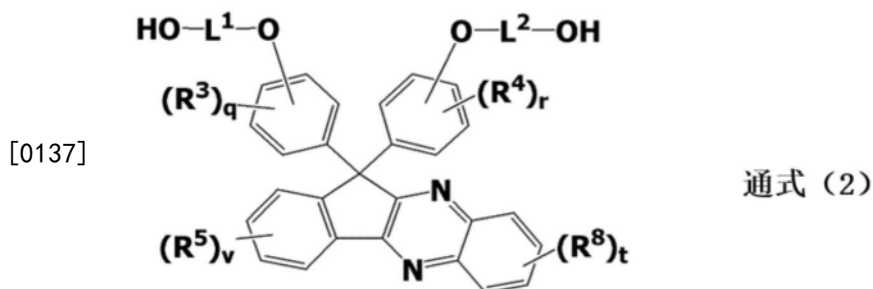
[0132] 上述 w 为 2 ~ 5 的整数时, 多个 R^6 可以彼此键合而形成环。其中, w 为 2 ~ 5 的整数时, 多个 R^6 优选为彼此键合, 而形成 Z 及由 $-X-C=C-Y-$ 形成的 5 ~ 7 元芳香环的稠环的基团。稠环还可以具有取代基, 此时, 作为取代基, 能够例示出作为 R^6 举出的取代基作为优选的取代基, 优选卤原子、烷基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、羟基、烷氧基或氰基, 更优选卤原子、烷基或酰氧基, 进一步优选卤原子、甲基或乙酰氧基。

[0133] 在多个 R^6 彼此键合, 而形成 Z 及由 $-X-C=C-Y-$ 形成的 5 ~ 7 元芳香环的稠环时, 形成该稠环的环数优选为 4 以下, 更优选为 3 以下, 进一步优选为 2。通过将形成稠环的环数设为上述范围, 从而变得容易抑制包含化合物的固化物的着色。

[0134] 在多个 R^6 彼此键合,而形成Z及由 $-X-C=C-Y$ 形成的5~7元芳香环的稠环时,该稠环可以表示芳香族性,也可以不表示芳香族性,但是优选为芳香族环。

[0135] 由上述通式(1)表示的化合物(A)优选为由下述通式(2)表示的化合物。

[0136] [化学式7]



[0138] 上述式中, L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及 v 分别与上述通式(1)中的 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^5$ 、 q 、 r 及 v 含义相同。

[0139] R^8 表示取代基。

[0140] t 为0~4的整数。

[0141] 关于作为 R^8 能够采用的取代基,在所述的多个 R^6 彼此键合,而形成Z及由 $-X-C=C-Y$ 形成的5~7元芳香环的稠环时,能够应用该稠环可以具有的取代基的记载。

[0142] t 为2~4的整数时,多个 R^8 可以彼此连接而形成环,但是优选不形成环。

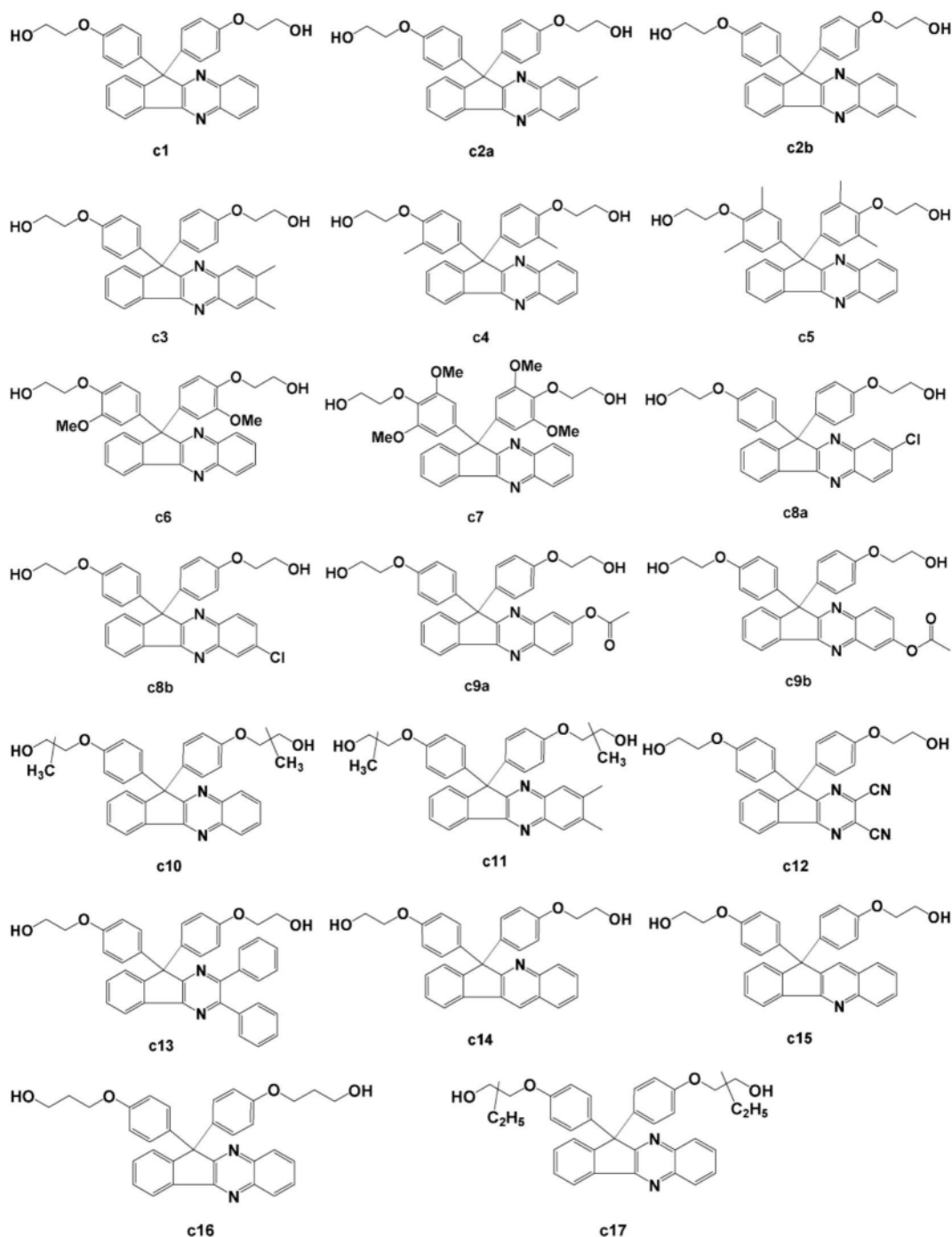
[0143] R^8 优选卤原子、甲氧基羰基、甲基或甲氧基,更优选卤原子或甲基,进一步优选甲基。

[0144] t 优选0~2的整数。

[0145] 并且,在通式(2)中,更优选为 v 为0,且 t 为1或2,进一步优选为 v 为0,且 t 为2。 t 为1时的 R^8 的取代位置优选为所形成的喹啉环的6位或7位, t 为2时的 R^8 的取代位置优选为所形成的喹啉环的6位及7位。

[0146] 以下,列举通式(1)所表示的化合物(A)的优选的具体例,但是本发明并不限于这些化合物。另外,以下的化合物中Me表示甲基。

[0147] [化学式8]



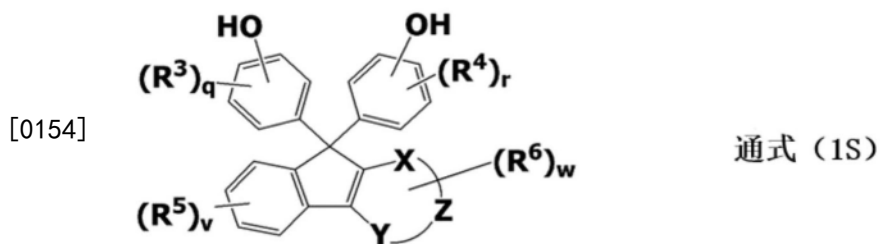
[0149] [由通式(1)表示的化合物(A)的制造方法]

[0150] 由上述通式(1)表示的化合物(A)能够通过常规方法来制造。例如,可以举出以下的制造方法(a1)或(a2),从可以获得更高纯度且进一步抑制了着色的化合物(A)的观点考虑,制造方法(a1)优选用于由上述通式(1)表示的化合物(A)的制造。

[0151] (制造方法(a1))

[0152] 在制造方法(a1)中,在碱性化合物的存在下,使由下述通式(1S)表示的双酚化合物与环状碳酸酯化合物发生反应,从而能够制造上述化合物(A)。

[0153] [化学式9]



[0155] 上述式中, $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 分别与上述通式(1)中的 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 含义相同。

[0156] 作为上述环状碳酸酯化合物,优选脂肪族环状碳酸酯化合物,例如,能够使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸1,2-丁烯基(4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮)等,优选碳酸亚乙酯。

[0157] 上述环状碳酸酯化合物的使用量相对于由上述通式(1S)表示的化合物1摩尔,优选2.0~10.0摩尔,更优选2.5~8.0摩尔,进一步优选3.0~6.0摩尔。

[0158] 作为上述碱性化合物,例示出碳酸盐类、碳酸氢盐类、氢氧化物类、有机碱类等。

[0159] 作为上述碳酸盐类,可以举出碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、碳酸铯等。

[0160] 作为上述碳酸氢盐类,可以举出碳酸氢钾、碳酸氢钠、碳酸氢锂、碳酸氢铯等。

[0161] 作为上述氢氧化物类,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。

[0162] 作为上述有机碱类,可以举出三乙基胺、二甲氨基吡啶、三苯基膦、四甲基溴化铵、四甲基氯化铵等。

[0163] 从操作性良好的观点考虑,在上述的碱性化合物中,优选使用碳酸钾或碳酸钠。

[0164] 上述碱性化合物可以仅使用1种,或根据需要,混合使用2种以上。

[0165] 上述碱性化合物的使用量相对于由上述通式(1S)表示的化合物1摩尔,优选0.01~1.0摩尔,更优选0.03~0.8摩尔,进一步优选0.05~0.6摩尔。

[0166] 上述的反应能够在存在溶剂(溶剂)的情况下进行,也能够在不存在溶剂的情况下进行。其中,就提高操作性,且以高产率生成上述化合物(A)的观点而言,上述反应优选在存在溶剂的情况下(溶剂中)进行。

[0167] 作为上述溶剂,能够使用公知的溶剂,并且,能够根据由通式(1S)表示的双酚化合物或由通式(1)表示的化合物(A)的种类等适当选择,没有特别限定,但是例如可以举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮等酰胺溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等酯溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮等酮溶剂;乙腈、丙腈等脂肪族腈溶剂;乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚等上述的环状醚化合物(B)以外的醚溶剂;二乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等乙二醇单醚单酰化物溶剂;二甲苯、甲苯等烃溶剂等。其中,就溶解性的观点而言,优选酰胺溶剂。另外,溶剂能够单独使用1种,也能够组合(混合溶剂的形态下)使用2种以上,还可以同时使用上述的环状醚化合物(B)。

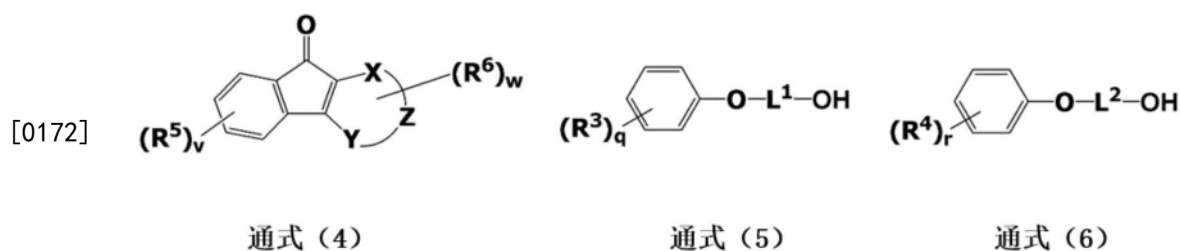
[0168] 上述反应的反应条件没有特别限定,但是例如反应温度优选在60~160℃下进行,更优选在80~140℃下进行。反应时间优选1~24小时,更优选2~12小时。

[0169] (制造方法(a2))

[0170] 在制造方法(a2)中,能够使由通式(4)表示的化合物及由通式(5)和/或通式(6)表

示的化合物缩合来制造上述化合物(A)。例如,能够参考国际公开第2017/115649号的记载。

[0171] [化学式10]



[0173] 上述式中, L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 分别与上述通式(1)中的 L^1 、 L^2 、 $R^3 \sim R^6$ 、 $X \sim Z$ 、 q 、 r 、 v 及 w 含义相同。

[0174] 上述的缩合反应优选在包含酸催化剂及硫醇化合物的溶剂中进行。

[0175] 作为上述酸催化剂,可以举出对甲苯磺酸、甲磺酸、盐酸、浓硫酸等。并且,作为上述硫醇化合物,能够使用甲硫醇、乙硫醇、正月桂基硫醇、十二烷基硫醇等烷基硫醇类及巯基丙酸、巯基乙酸、巯基苯甲酸等巯基羧酸等。

[0176] 能够使用的溶剂(溶剂)能够应用上述制造方法(a1)中的溶剂的记载。

[0177] 另外,溶剂能够单独使用1种,也能够组合(混合溶剂的形态下)使用2种以上,还可以同时使用上述的环状醚化合物(B)。

[0178] 上述反应的反应条件没有特别限定,但是例如反应温度优选在60~160℃下进行,更优选在80~140℃下进行。反应时间优选1~24小时,更优选2~12小时。

[0179] [溶剂化物的制造方法]

[0180] 本发明的溶剂化物优选通过析晶法来制造。

[0181] 即,优选通过从将上述化合物(A)在包含上述化合物(B)的溶剂中溶解而得到的溶液(以下,称为“化合物(A)的溶液”)中,使上述化合物(A)析晶来制造本发明的溶剂化物。

[0182] 关于化合物(A)的析晶法没有特别限定,但是对上述化合物(A)的溶液能够通过以下来制造:例如,对上述化合物(A)通过进行不良溶剂的添加和/或冷却化合物(A)的溶液,降低溶液中的化合物(A)的溶解度,并使结晶析出之后将这些滤出。

[0183] 另外,在本发明的溶剂化物无法以结晶获得时,也能够通过上述析晶法,获得非晶态的溶剂化物。关于以下的溶剂化物的制造方法所涉及的记载也能够以相同的方式应用。

[0184] 作为上述化合物(A)的溶液,可以直接使用通过上述制造方法(a1)或(a2)而获得的反应液(以下,称为“反应液”),也可以使用适当进行分液处理和/或吸附处理之后的溶液(以下,还称为“处理液”)。并且,可以从上述反应液或上述处理液中一次析出上述化合物(A)的粗结晶之后,将该粗结晶溶解于包含化合物(B)的溶剂中来制备。溶解粗结晶时能够使用的溶剂与在上述制造方法(a1)及(a2)中所举出的溶剂(溶剂)相同。

[0185] 另外,在上述化合物(A)的溶液中,优选以相对于上述化合物(A)的理论产量1质量份为0.10质量份以上的比例使用上述化合物(B)。上述化合物(B)的上限值没有特别限制,但是优选以相对于上述化合物(A)的理论产量1质量份为20质量份以下的比例使用。

[0186] 作为上述不良溶剂,能够使用水或各种有机溶剂,从能够进一步抑制吸湿性,并且,能够进一步提高纯度及透射率的观点考虑,优选有机溶剂。

[0187] 能够使用的有机溶剂,例如,可以举出脂肪族非环状烃类、脂肪族环状烃类、醇类、

链状酮类等。具体而言,作为脂肪族非环状烃类,例示出己烷、庚烷等,作为脂肪族环状烃类,例示出环戊烷、环己烷、环庚烷等,作为醇类,例示出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、戊醇、辛醇等,作为链状酮类,例示出2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、3-己酮、2-庚酮、2-辛酮等。在这些有机溶剂中,也优选碳原子数5~10的脂肪族非环状烃类。

[0188] 本发明的溶剂化物能够通过以下来制造:将上述化合物(A)、上述化合物(B)及根据需要含有其他的有机溶剂的混合物通常加热至40℃以上、优选加热至50℃以上而使上述化合物(A)溶解来制备化合物(A)的溶液(溶解工序),然后,通过对上述化合物(A)添加不良溶剂和/或冷却化合物(A)的溶液而使结晶析出之后将这些滤出。关于在用于溶解上述化合物(A)的加热中的加热温度的上限值,只要可以获得本发明的溶剂化物,则没有特别限制,能够根据上述化合物(A)、上述化合物(B)及根据需要可以含有的其他的有机溶剂来适当调节。另外,以提高所获得的溶剂化物的纯度和/或着色品质(透射率)为目的,也优选在上述溶解工序之后进行使用吸附剂的吸附处理。

[0189] 作为上述吸附剂,例如,可以举出沸石、氧化铝、硅胶、活性白土、硅藻土、活性炭等无机吸附剂;吸附用合成树脂、离子交换树脂等有机吸附剂;可以将这些单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0190] 作为市售的无机吸附剂,例如,可以举出均为商品名称的GALLEON EARTH (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD. 制造)、活性炭TAIKO S、K、P (FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD. 制造)、活性炭SHIRASAGI A、M、C、P (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 制造)、活性炭梅峰A、MA、HC (TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 制造)、活性炭GS-A、GS-B、CL-K (Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 制造)等、KYOWARD 200、500、600、700、700SEN-S (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. 制造)等、KW2000 (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. 制造)等。

[0191] 作为上述吸附用合成树脂,例如,可以举出均为商品名称的DIAION HP10、HP30、HP2MG、SEPABEADS SP70、SP700、SP825、SP850 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造)、Amberlite XAD4、XAD7HP、XAD16HP、XAD1180 (Organo Corporation 制造)、KS、KH (Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 制造)等,作为上述离子交换树脂,例如,可以举出均为商品名称的DIAION PK208、PK216、PA306、PA312、WK10、WK20、CR11 (Mitsubishi Chemical Corporation 制造)、Amberlite IRC50、IRC76、IRA400、IRA410、IRC748 (Organo Corporation 制造)、PF、SB、MA (Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc. 制造)等。

[0192] 关于使用了这种吸附剂的吸附方法没有特别限定,可以在上述化合物(A)的溶液中直接添加吸附剂并进行搅拌之后滤出,也可以使上述化合物(A)的溶液通过填充了吸附剂的柱(吸附塔)。

[0193] [溶剂化物的用途]

[0194] 由上述通式(1)表示的化合物(A)利用该结构中的羟基,能够衍生为具备具有聚合性基(包含亚乙烯基结构、环氧乙烷结构及氧杂环丁烷结构中的任一种的基团)的侧链的化合物,且作为制造固化性单体的中间体是有用的。例如,能够通过由上述通式(1)表示的化合物(A)及(甲基)丙烯酸单体的酯化反应来获得固化性单体。如国际公开第2017/115649号中记载的那样,包含从由通式(1)表示的化合物衍生的固化性单体的组合物的固化物也能够优选使用于透镜等光学部件中。

[0195] 并且,由通式(1)表示的化合物(A)能够直接作为用于制造透镜等光学部件的固化性组合物的一种成分使用。例如,能够将由上述通式(1)表示的二醇化合物(A)作为单体,并通过国际公开第2017/146022号中记载的方法等来制造聚碳酸酯树脂。

[0196] 如上述,由上述通式(1)表示的化合物(A)为与包含上述的环状醚化合物(B)的溶剂的溶剂化物,由于能够作为充分抑制了吸湿性,并且,纯度及着色性也满足期望水平的溶剂化物而获得,因此能够以高品质、高纯度、低着色来提供构成透镜等光学部件的树脂或固化性单体。

[0197] 实施例

[0198] 以下,根据实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨,则可以适当进行变更。因此,不应通过以下所示的具体例来限制性地解释本发明的范围。

[0199] 另外,MeOH是指甲醇,DMSO是指二甲基亚砜,THF是指四氢呋喃,DMAc是指N,N-二甲基乙酰胺。并且,室温是指25℃。

[0200] w/v%是指质量体积%浓度。

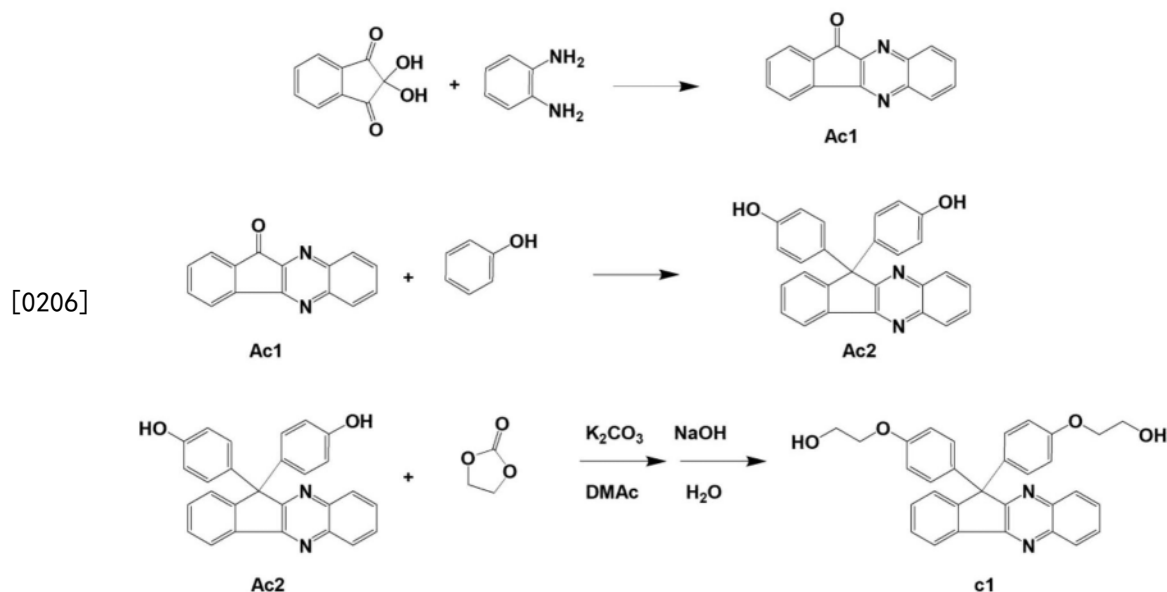
[0201] 混合液中的比例的记载是指体积基准。

[0202] 在100℃下的真空干燥是指在100℃、100~200Pa的条件下的8小时干燥。

[0203] <合成例>

[0204] [合成例1:基于上述的制造方法(a1)的化合物c1的合成]

[0205] [化学式11]



[0207] 通过与日本专利第6712633号的[0080]段相同的方法,合成了中间体Ac1。然后,通过与日本专利第6712633号的[0083]段相同的方法,合成了中间体Ac2。

[0208] 称取中间体Ac2 200g、碳酸亚乙酯176g、碳酸钾34.6g、N,N-二甲基乙酰胺176g至配备有冷却管的2L的三口烧瓶中,并在130℃的油浴中进行了3小时反应。反应后,冷却至80℃以下,加入水80mL及50w/v%氢氧化钠水溶液160mL,进一步进行了1小时反应。冷却至50℃以下,加入水500mL及MeOH500mL,并通过过滤回收了所析出的结晶。用水清洗该结晶之后,通过在100℃下进行真空干燥而获得了化合物c1的粗结晶c1a 210g。进行¹H-NMR测量

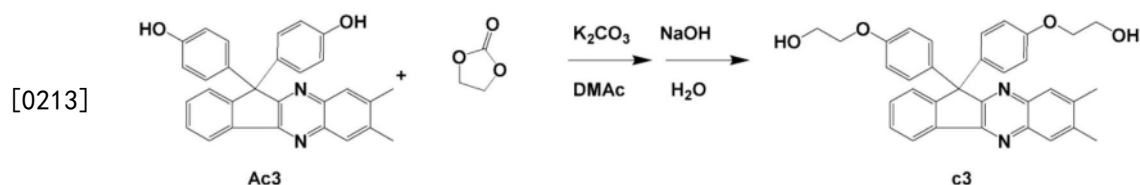
(400MHz、DMSO- d_6)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,N,N-二甲基乙酰胺及甲醇的含量均小于1摩尔。

[0209] [合成例2:基于上述的制造方法(a2)的化合物c1的合成]

[0210] 称取上述的中间体Ac1 150g、2-苯氧乙醇450g、甲苯225mL、甲磺酸180mL、十二烷基硫酸2.4mL至配备有冷却管的2L的三口烧瓶中,并在150°C的油浴中进行了2小时反应。反应后,冷却至室温之后,去除分成两层的有机层的上层,加入乙酸乙酯3L及水并进行了搅拌。滤取所析出的结晶,在乙酸乙酯及己烷的混合溶剂下进行再结晶,并通过过滤回收了结晶。通过在100°C下对该结晶进行真空干燥而获得了化合物c1的粗结晶c1b 160g。进行 $^1\text{H-NMR}$ 测量(400MHz、DMSO- d_6)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,乙酸乙酯及己烷的含量均小于1摩尔。

[0211] [合成例3:基于上述的制造方法(a1)的化合物c3的合成]

[0212] [化学式12]



[0214] 通过与国际公开第2020/184649号的[0066]、[0067]及[0072]段相同的方法,获得了化合物Ac3(与N,N-二甲基乙酰胺的溶剂化物)。

[0215] 接着,在上述合成例1中,除了代替化合物Ac2使用了化合物Ac3以外,与上述合成例1相同的方式,获得了化合物c3的粗结晶c3。进行 $^1\text{H-NMR}$ 测量(400MHz、DMSO- d_6)的结果,将化合物c3设为100摩尔时,N,N-二甲基乙酰胺及甲醇的含量均小于1摩尔。

[0216] 如此,通过合成例1~3而获得的粗结晶c1a、c1b及c3均为,所获得的粗结晶中的溶剂的含量相对于化合物(A)100摩尔小于1摩尔,且未被溶剂化。

[0217] <实施例>

[0218] [实施例1]

[0219] 向配备有冷却管的1L三口烧瓶中,加入粗结晶c1a 20g、四氢呋喃(THF)140mL,并通过在60°C下进行1小时搅拌而使粗结晶溶解。接着,作为吸附剂添加活性炭SHIRASAGI A(商品名称,Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.制造)1.0g及KYOWARD 700SEN-S(商品名称,Kyowa Chemical Industry Co.,Ltd.制造)2.0g,并在60°C下进行了2小时搅拌之后,通过铈硅石(cerite)过滤而滤出吸附剂。通过设定为45°C的蒸发器将所获得的滤液浓缩至80g之后,作为不良溶剂加入己烷15mL并进行了搅拌。确认结晶的析出之后,在冰浴中进一步进行1小时搅拌,滤取所析出的结晶,并用THF:己烷=1v:1v(是指体积基准为1:1。)的混合液50mL清洗之后,通过在100°C下进行真空干燥,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶1 18.0g。进行了溶剂化结晶1的 $^1\text{H-NMR}$ 测量(400MHz、DMSO- d_6)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为35摩尔。

[0220] [实施例2]

[0221] 在上述实施例1中,除了将THF变更为1,4-二噁烷以外,与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及1,4-二噁烷的溶剂化结晶2 16.5g。进行溶剂化结晶2的 $^1\text{H-NMR}$ 测量(400MHz、DMSO- d_6)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,1,4-二噁烷为40摩尔。

[0222] [实施例3]

[0223] 在上述实施例1中,除了将THF变更为4-甲基四氢吡喃以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及4-甲基四氢吡喃的溶剂化结晶3 18.5g。进行溶剂化结晶3的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,4-甲基四氢吡喃为50摩尔。

[0224] [实施例4]

[0225] 在上述实施例1中,除了未进行使用活性炭SHIRASAGI A及KYOWARD 700SEN-S的杂质的吸附处理的点以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶4 18.4g。进行溶剂化结晶4的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为41摩尔。

[0226] [实施例5]

[0227] 在上述实施例1中,将粗结晶c1a变更为粗结晶c1b,且将使用了吸附剂的KYOWARD 700SEN-S变更为KYOWARD 500SN(商品名称,Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.制造)以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶5 17.0g。进行溶剂化结晶5的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为35摩尔。

[0228] [实施例6]

[0229] 在上述实施例5中,除了未进行使用活性炭SHIRASAGI A及KYOWARD 500SN的杂质的吸附处理的点以外,以与实施例5相同的方式,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶6 17.5g。进行溶剂化结晶5的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为35摩尔。

[0230] [实施例7]

[0231] 在上述实施例1中,将粗结晶c1a变更为粗结晶c3以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c3及THF的溶剂化结晶7 15.5g。进行溶剂化结晶7的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c3设为100摩尔时,THF为33摩尔。

[0232] [实施例8]

[0233] 在上述实施例1中,除了将使粗结晶c1a溶解的溶剂从THF140mL变更为THF30mL及N,N-二甲基乙酰胺70mL的混合溶剂以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶8 13.9g。进行溶剂化结晶8的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为25摩尔。

[0234] [实施例9]

[0235] 在上述实施例1中,除了代替己烷15mL使用了水40mL作为不良溶剂以外,以与实施例1相同的方式,获得了化合物c1及THF的溶剂化结晶9 17.3g。进行溶剂化结晶9的¹H-NMR测量(400MHz、DMSO-d₆)的结果,将化合物c1设为100摩尔时,THF为14摩尔。

[0236] [比较例1~3]

[0237] 将在上述合成例1~3中获得的粗结晶c1a、c1b及c3分别作为比较例1~3的化合物,用于以下的评价中。

[0238] [评价1:吸湿性]

[0239] 每次精确称取1.0g在100℃下进行了真空干燥的各结晶至10mL的药瓶中,在设定为30℃80%RH(relative humidity:相对湿度)的高温高湿槽中放置了24小时。将24小时经时前后的结晶的质量增加率(吸水率)按照以下的基准,评价了吸湿性。吸水率越小,表示结

晶的吸湿性越受到抑制。将结果汇总表示在表1中。

[0240] -评价标准-

[0241] A:小于1.0质量%

[0242] B:1.0质量%以上且小于2.0质量%

[0243] C:2.0质量%以上且小于3.0质量%

[0244] D:3.0质量%以上

[0245]

[表 1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
	溶剂化结晶1	溶剂化结晶2	溶剂化结晶3	溶剂化结晶4	溶剂化结晶5	溶剂化结晶6
化合物 (A)	c1	c1	c1	c1	c1	c1
构成溶剂化物的溶剂	THF	1, 4-二噁烷	4-甲基四氢吡喃	THF	THF	THF
(B) / (A)	0.35	0.40	0.50	0.41	0.35	0.35
化合物 (A) 的合成路线	(a1)	(a1)	(a1)	(a1)	(a2)	(a2)
吸附剂	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	-	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 500	-
吸湿性	A	B	A	A	A	A

继表 1

	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2	比较例3
	溶剂化结晶7	溶剂化结晶8	溶剂化结晶9	粗结晶c1a	粗结晶c1b	粗结晶c3
化合物 (A)	c3	c1	c1	c1	c1	c3
构成溶剂化物的溶剂	THF	THF	THF	-	-	-
(B) / (A)	0.33	0.25	0.14	-	-	-
化合物 (A) 的合成路线	(a1)	(a1)	(a1)	(a1)	(a2)	(a1)
吸附剂	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	活性炭SHIRASAGI A KYOWARD 700	-	-	-
吸湿性	A	B	C	D	D	D

[0246] (表注)

[0247] • 化合物 (A)

- [0248] c1及c3:前述化合物(A)的具体例中记载的c1及c3
- [0249] • 化合物(A)的合成路线
- [0250] (a1)及(a2):前述化合物的制造方法(a1)及(a2)
- [0251] • 吸附剂
- [0252] 活性炭SHIRASAGI A:商品名称,Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.制造
- [0253] KYOWARD 700:KYOWARD 700SEN-S(商品名称)、Kyowa Chemical IndustryCo.,Ltd.制造
- [0254] KYOWARD 500:KYOWARD 500SN(商品名称)、Kyowa Chemical Industry Co.,Ltd.制造
- [0255] (B)/(A)表示构成溶剂化物的溶剂中的环状醚化合物(B)相对于化合物(A)的摩尔基准的比例。
- [0256] 比较例1~3中的粗结晶c1a、c1b及c3由于未溶剂化,因此将构成溶剂化物的溶剂及(B)/(A)的栏用“-”来表示。
- [0257] 吸附剂的栏中的“-”表示未进行使用吸附剂的杂质的吸附处理。
- [0258] 如表1所示,比较例1~3的未溶剂化的化合物c1及c3(粗结晶c1a、c1b及c3)均为吸水率大,并显示出高吸湿性。相对于此,作为溶剂化物的实施例1~6、8及9的化合物c1(溶剂化结晶1~6、8及9)以及实施例7的化合物c3(溶剂化结晶7)均为吸水率小,充分抑制了吸湿性。
- [0259] 关于实施例1~9的溶剂化结晶1~9,按照以下方式,测量并计算了HPLC(高速液相色谱)纯度及透光率。
- [0260] [评价2:HPLC纯度]
- [0261] 使用SHIMADZU CORPORATION制造的高速液相色谱(SPD-10AV VP),在下述条件下进行分析,并根据峰值面积测量结晶的纯度,且根据以下的标准进行了评价。另外,在结晶被溶剂化时,减去源自溶剂的峰值之后,计算了HPLC纯度。将结果汇总表示在表2中。
- [0262] (测量条件)
- [0263] 柱:TSKgel ODS-100Z 5 μ m(4.6mm ϕ $\times$ 150mm)(Tosoh Corporation制造)
- [0264] 柱温:40 $^{\circ}$ C
- [0265] 洗脱液:使用了体积比为乙腈:纯水:磷酸=500:500:1的混合液。
- [0266] 流速:1.0mL/分钟
- [0267] 检测波长:254nm
- [0268] 注入量:10 μ L
- [0269] 样品:为了使浓度达到0.20mg/ml使用了将结晶溶解于洗脱液中的物质。
- [0270] -评价标准-
- [0271] A:99.5%以上
- [0272] B:99.0%以上且小于99.5%
- [0273] C:98.0%以上且小于99.0%
- [0274] D:小于98.0%
- [0275] [评价3:透光率]
- [0276] 使用SHIMADZU CORPORATION制造的分光光度计(商品名称:UV-2550),在下述条件

下,测量结晶的稀释溶液的波长420nm中的透射率,并根据以下的标准进行了评价。420nm中的透射率越高,表示结晶的黄色着色越少。将结果汇总表示在表2中。

[0277] (测量条件)

[0278] 池:方形石英池(quartz cell)(光路长度:1cm)

[0279] 样品:为了使浓度达到50.0mg/50mL使用了将结晶溶解于四氢呋喃(THF)中的物质。

[0280] 空白培养基:THF

[0281] -评价标准-

[0282] A:99.5%以上

[0283] B:99.0%以上且小于99.5%

[0284] C:98.0%以上且小于99.0%

[0285] D:小于98.0%

[0286] [表2]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
[0287]									
HPLC纯度	A	A	B	A	B	B	A	A	B
透光率	A	A	A	B	B	C	A	A	B

[0288] 如表2所示,实施例1~6、8及9的化合物c1(溶剂化结晶1~6、8及9)以及实施例7的化合物c3(溶剂化结晶7)均为纯度99.0%以上、透射率98.0%以上,满足了所期望的高纯度及低着色性。

[0289] <XRD的测量>

[0290] 为了确认在本发明的实施例中获得的结晶与比较例中获得的结晶的晶型不同,在以下的测量条件下进行了粉末X射线衍射(XRD)测量。另外,作为XRD装置能够使用公知的装置,例如,能够使用均为装置名称的Rigaku Corporation制造的SmartLab、Bruker Corporation制造的D8 Discover、Malvern Panalytical Ltd制造的Empyrean等来进行测量。

[0291] -测量条件-

[0292] 管球:CuK α

[0293] 输出:40kV30mA

[0294] 测量范围:2 θ =2~60°

[0295] 采样间隔:0.02°

[0296] 测量速度:5°/分钟

[0297] 分别将不是与环状醚化合物的溶剂化物的比较例1及2的化合物c1(粗结晶c1a及c1b)的XRD测量结果示于图1及2,且将作为与环状醚化合物(B)的溶剂化物的实施例1的化合物c1(溶剂化结晶1)的XRD测量结果示于图3。另外,在图1~3的任何一个图中,均显示了可以看到特征峰值的衍射角度2 θ =40°为止的衍射图。

[0298] 通过比较图1(比较例1)及图2(比较例2)和图3(实施例1),可知在作为与环状醚化

合物的溶剂化物的溶剂化结晶1中,不是溶剂化物的比较用的粗结晶c1a及c1b的粉末X射线衍射测量结果均显示出不同的轮廓,且晶型不同。

[0299] 将本发明与其实实施方式一同进行了说明,但是只要没有特别指定,则认为本发明不应被限定在说明中的任何细节中,且在不脱离所附的权利要求所示的发明的精神的范围内,应广泛地解释。

[0300] 本申请主张基于2022年1月28日在日本专利申请的日本专利申请2022-11665的优先权,在此将这些作为参考,并将其内容作为本说明书中记载的一部分编入本说明书中。

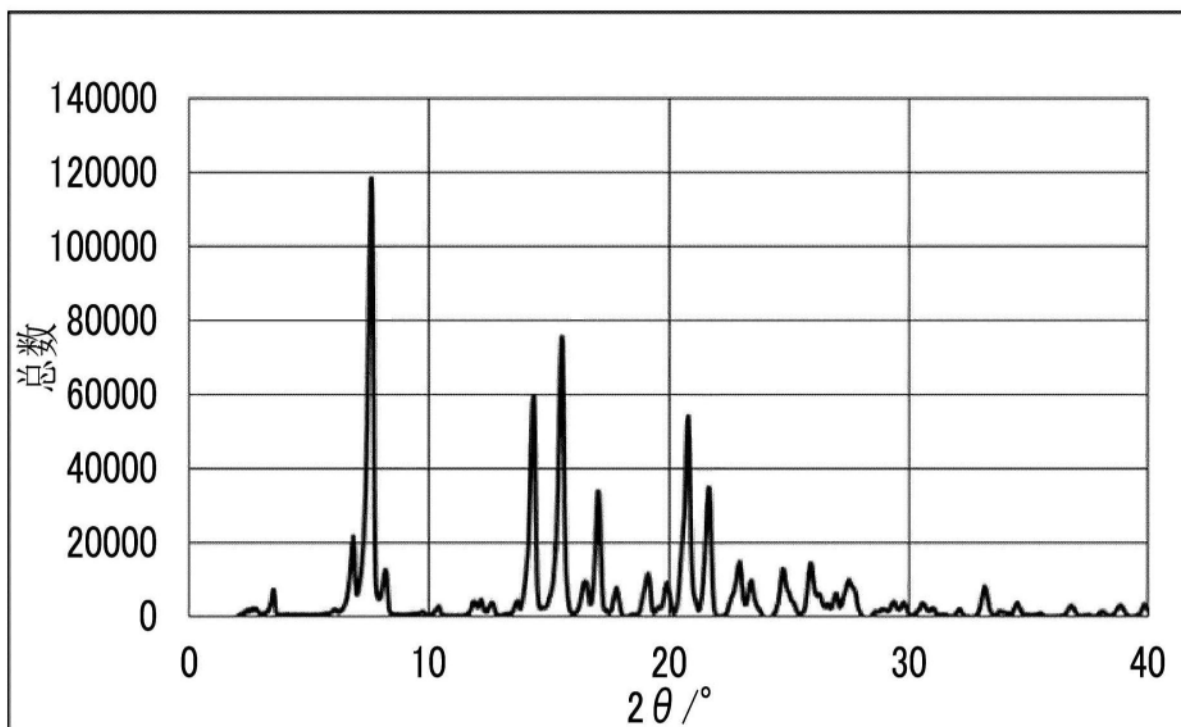


图1

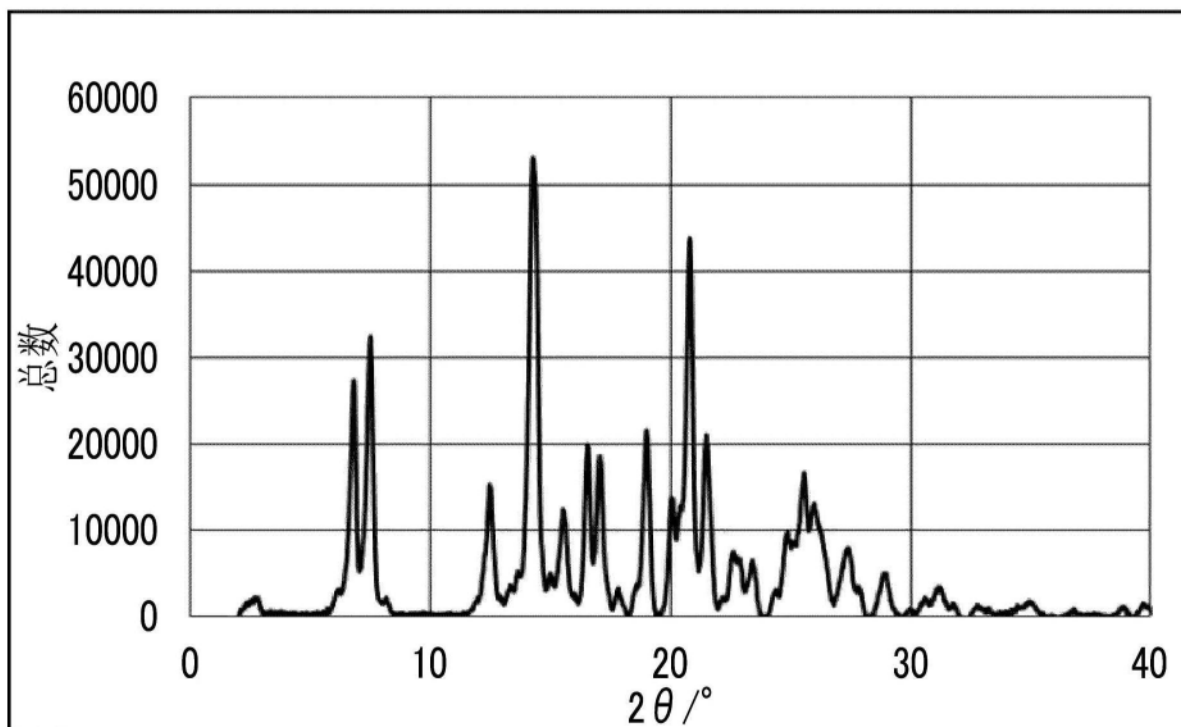


图2

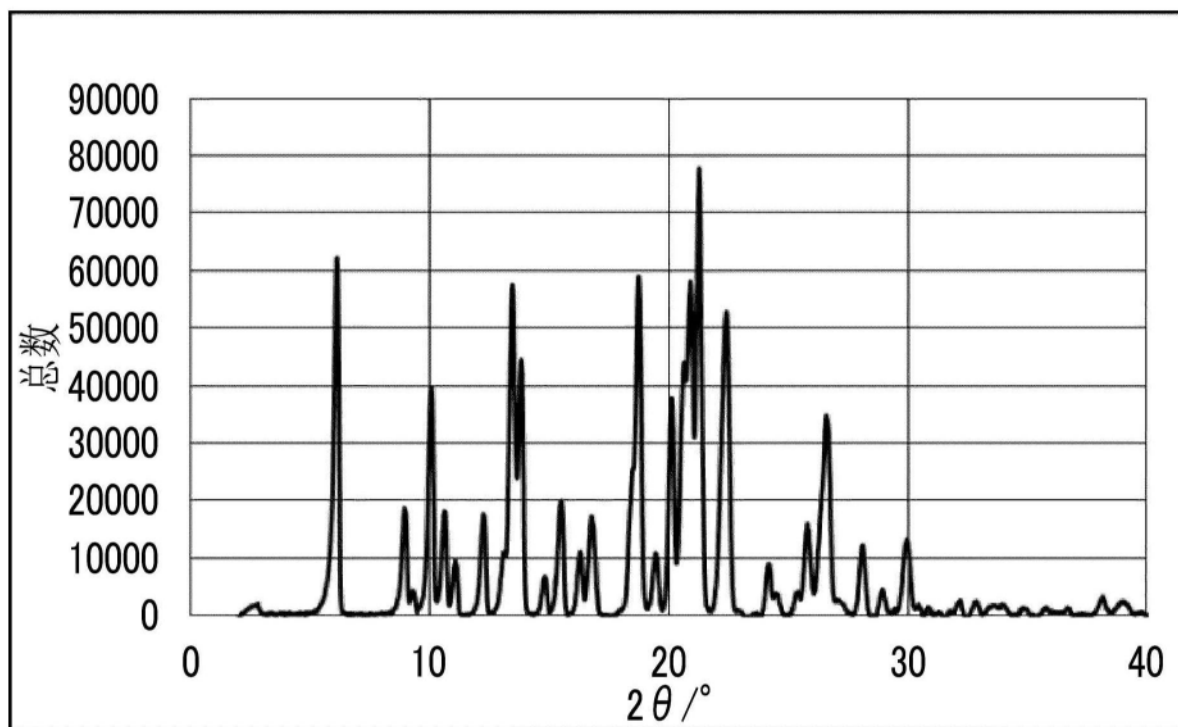


图3