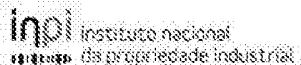


---

(11) Número de Publicação: **PT 2759543 T**



(51) Classificação Internacional:

**C07D 311/94** (2017.01) **C07C 323/21** (2017.01)  
**C07C 323/38** (2017.01) **C07D 213/70** (2017.01)  
**C07D 295/08** (2017.01) **C07D 405/12** (2017.01)  
**C09K 9/02** (2017.01) **G02B 1/04** (2017.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

---

(22) Data de pedido: **2012.09.21**

(30) Prioridade(s): **2011.09.22 JP 2011207988**

(43) Data de publicação do pedido: **2014.07.30**

(45) Data e BPI da concessão: **2017.07.19**  
**204/2017**

(73) Titular(es):

**TOKUYAMA CORPORATION**  
1-1 MIKAGE-CHO SHUNAN-SHI, YAMAGUCHI  
745-0053 JP

(72) Inventor(es):

JUNJI TAKENAKA JP  
JUNJI MOMODA JP  
YASUTOMO SHIMIZU JP  
SHINOBU IZUMI JP

(74) Mandatário:

MARIA TERESA DELGADO  
AVENIDA DA LIBERDADE, Nº 69, 3º D 1250-140 LISBOA PT

---

(54) Epígrafe: **COMPOSTO DE CROMENO E COMPOSIÇÃO CURÁVEL**

(57) Resumo:

TRATA-SE DE UM COMPOSTO DE CROMENO QUE TEM UM SUBSTITUTO QUE CONTÉM ENXOFRE REPRESENTADO PELA FÓRMULA (2) NO ÁTOMO DE CARBONO NA POSIÇÃO 6 E/OU NA POSIÇÃO 7 DE UMA ESTRUTURA DE INDENO(2,1-F)NAFTO(1,2-B)PIRANO. ESSE COMPOSTO DE CROMENO TEM EXCELENTES CARACTERÍSTICAS FOTOCRÓMICAS E ESTABILIDADE A ALTAS TEMPERATURAS. (NA FÓRMULA, O ANEL X REPRESENTA UM ANEL DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO OU UM ANEL HETEROCÍCLICO AROMÁTICO; CADA UM DE ENTRE R3 E R4 REPRESENTA INDEPENDENTEMENTE UM GRUPO ALQUILO, UM GRUPO HALOALQUILO, UM GRUPO CICLOALQUILO, UM GRUPO ALCÓXI, UM GRUPO AMINO, UM GRUPO ANEL HETEROCÍCLICO QUE CONTÉM UM ÁTOMO DE AZOTO MEMBRO DE ANEL E É LIGADO AO ANEL X LIGADO AO MESMO POR UM ÁTOMO DE AZOTO, ÁTOMO DE HALOGÉNEO, GRUPO ARILÓXI, OU GRUPO ARILO, E A REPRESENTA UM NÚMERO INTEIRO DE 0 A 4.)

**RESUMO****"COMPOSTO DE CROMENO E COMPOSIÇÃO CURÁVEL"**

Trata-se de um composto de cromeno que tem um substituto que contém enxofre representado pela fórmula (2) no átomo de carbono na posição 6 e/ou na posição 7 de uma estrutura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano. Esse composto de cromeno tem excelentes características fotocrómicas e estabilidade a altas temperaturas. (Na fórmula, o anel X representa um anel de hidrocarboneto aromático ou um anel heterocíclico aromático; cada um de entre R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> representa independentemente um grupo alquilo, um grupo haloalquilo, um grupo cicloalquilo, um grupo alcóxi, um grupo amino, um grupo anel heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e é ligado ao anel X ligado ao mesmo por um átomo de azoto, átomo de halogéneo, grupo arilóxi, ou grupo arilo, e "a" representa um número inteiro de 0 a 4.)

## DESCRIÇÃO

### **"COMPOSTO DE CROMENO E COMPOSIÇÃO CURÁVEL"**

#### CAMPO DA TÉCNICA

A presente invenção refere-se a um composto de cromeno inovador e utilização do mesmo.

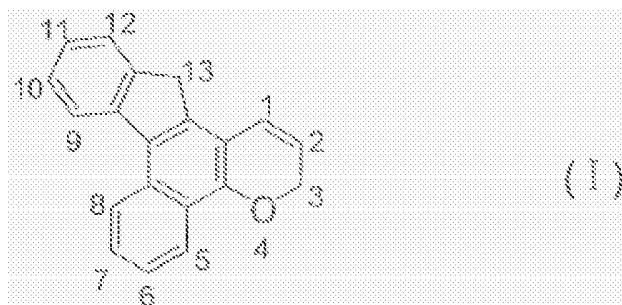
#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O fotocromismo é a função reversível de um determinado composto em que o mesmo altera a sua cor rapidamente mediante a exposição à luz incluindo luz ultravioleta tal como luz do sol ou luz de uma lâmpada de mercúrio e regressa à sua cor original quando o mesmo é colocado no escuro interrompendo a sua exposição à luz. Um composto que tem essa propriedade é chamado "composto fotocrómico" e é utilizado como um material para lentes plásticas fotocrómicas.

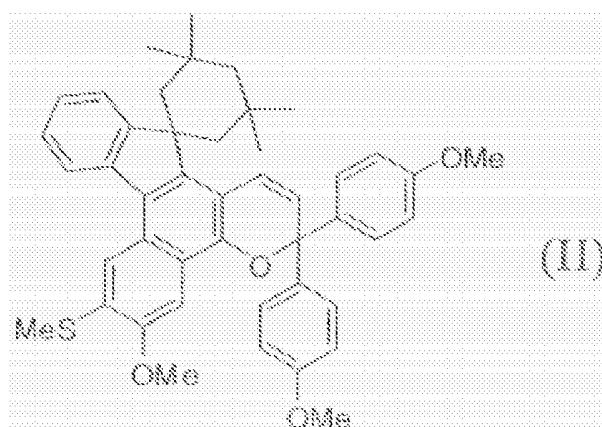
Para o composto fotocrómico utilizado para esse propósito, as seguintes propriedades são exigidas: (A) o grau de coloração a uma faixa de luz visível antes de a luz ultravioleta ser aplicada (a ser denominada "coloração inicial" doravante) deve ser baixo, (B) o grau de coloração mediante a exposição à luz ultravioleta (a ser denominada "densidade ótica de cor" doravante) deve ser alto, (C) a velocidade do tempo em que a aplicação de luz ultravioleta é iniciada para o tempo em que a densidade ótica de cor atinge saturação (a ser denominada "sensibilidade ao desenvolvimento de cor" doravante) deve ser alta, (D) a velocidade da interrupção da aplicação de luz ultravioleta para o tempo em que o composto regressa para seu estado original (a ser denominada "velocidade de desbotamento" doravante) deve ser alta, (E) a durabilidade de repetição dessa função reversível deve ser alta, (F) a solubilidade em uma composição de monómero que se irá tornar um material hospedeiro após a cura do composto fotocrómico deve ser

alta de modo a que sua dispersibilidade no material hospedeiro em utilização se torne alta, e (G) o composto deve desenvolver uma cor de um tom neutro tal como castanho ou cinza por si próprio.

Como o composto fotocrómico que pode satisfazer essas exigências, há compostos de cromeno conhecidos que têm uma estrutura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representada pela fórmula (I) a seguir como o esqueleto básico (referir-se a um documento WO2005/028465, um documento WO2010/065393, um documento WO2011/016582 e à publicação de US20090309706).



Os inventores da presente invenção demonstraram que, de entre esses compostos de cromeno, os compostos de cromeno que têm um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (II) a seguir são particularmente excelentes em coloração inicial, densidade ótica de cor, velocidade de desbotamento e matiz desenvolvido (referir-se a um documento WO2011/016582).



(Na fórmula, Me significa um grupo metilo.)

O documento acima mostra que um composto obtido ao substituir-se um grupo metiltio na posição 7 do composto de cromeno da fórmula (II) por um grupo feniltio tem o mesmo efeito.

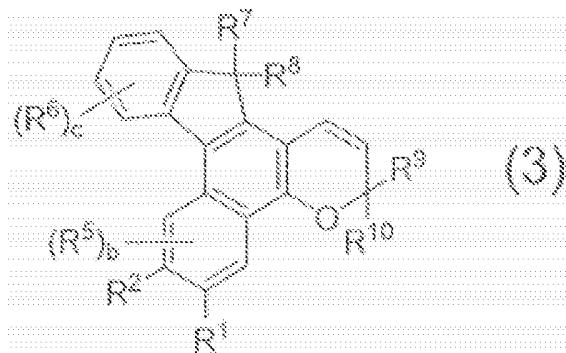
Embora os compostos acima sejam excelentes, quando os inventores da presente invenção conduziram vários estudos, foi revelado que, quando um artigo ótico fabricado que utiliza o composto acima que tem um substituinte que contém enxofre é mantido a uma alta temperatura, o mesmo amarela ou o seu matiz desenvolvido muda no momento da exposição de acordo com as condições. Isso sugere que restrições podem ser impostas num processo de produção que exige um tratamento por alta temperatura, ou pode ocorrer um problema com a estabilidade em armazenamento.

#### DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

É, portanto, um objetivo da presente invenção fornecer um composto de cromeno que é excelente em propriedades fotocrómicas e estabilidade a uma alta temperatura e tem um substituinte que contém enxofre. A estabilidade a uma alta temperatura pode ser simplesmente denominada "resistência ao calor".

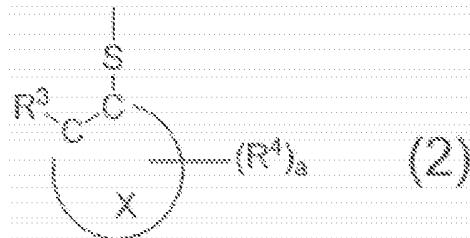
Os inventores da presente invenção conduziram estudos intensivos para alcançar o objetivo acima. Como um resultado, eles constataram que a estabilidade a uma alta temperatura é consideravelmente melhorada introduzindo-se um grupo ariltio que tem um substituinte específico na posição 6 e/ou na posição 7 de uma estrutura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano e realizaram a presente invenção.

Isto é, a primeira invenção é um composto de cromeno que tem um esqueleto básico representado pela fórmula (3) a seguir.



Na fórmula acima, uma combinação de  $R^1$  e  $R^2$  é qualquer uma de entre (i), (ii) e (iii) abaixo.

(i) cada um de entre  $R^1$  e  $R^2$  é um substituinte que contém enxofre representado pela seguinte fórmula (2).



(Na fórmula acima, o anel X representado pela fórmula a seguir é um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático, os grupos representados por  $R^3$  e  $R^4$  são, cada um independentemente, um grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto, átomo de halogéneo, grupo arilóxi ou grupo arilo, "a" é um número inteiro de 0 a 4, e, quando "a" é de 2 a 4, uma pluralidade de  $R^4$ 's pode ser igual ou diferente).

(ii)  $R^1$  é um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima, (2) e  $R^2$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 7 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo,

grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo.

(iii)  $R^2$  é um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima, (2) e  $R^1$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 6 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi ou grupo arilóxi.

A segunda invenção é uma composição curável fotocrómica que compreende o composto de cromeno da presente invenção e monómeros polimerizáveis.

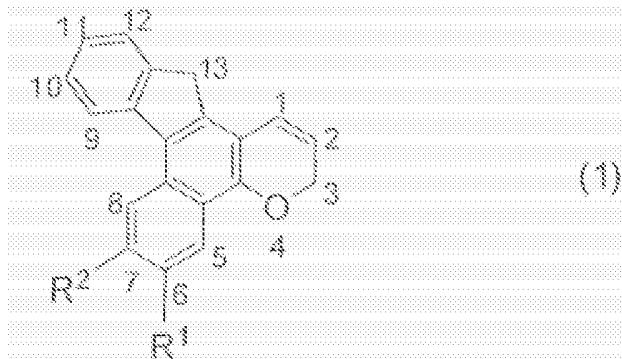
A terceira invenção é um artigo ótico fotocrómico que tem um produto moldado polimérico que compreende o composto de cromeno da presente invenção disperso no mesmo como um membro constituinte.

A quarta invenção é um artigo ótico que tem um substrato ótico em que toda ou parte de pelo menos uma superfície do mesmo é coberta com um filme polimérico que compreende o composto de cromeno da presente invenção disperso no mesmo como um membro constituinte.

A quinta invenção é um composto de naftol representado pela fórmula (6) que será dada doravante.

#### MELHOR MODALIDADE PARA EXECUTAR A INVENÇÃO

O composto de cromeno da presente invenção tem uma estrutura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representado pela fórmula (1) a seguir como um esqueleto básico.



Esse composto tem o maior atributo estrutural de modo que o mesmo tenha um substituinte que contém enxofre específico ( $R^1$ ,  $R^2$ ) no átomo (ou átomos) de carbono na posição 6 e/ou posição 7.

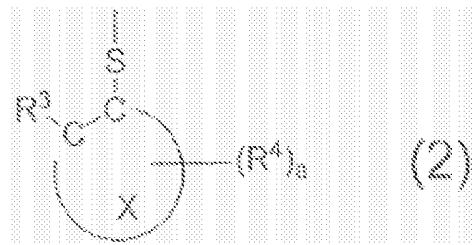
Sabe-se que um composto de cromeno que tem uma estrutura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como o esqueleto básico exibe excelentes propriedades fotocrómicas. No entanto, a resistência ao calor de um composto de cromeno no qual um substituinte que contém enxofre foi introduzido era desconhecida, e, portanto, era desconhecido que um composto de cromeno que tem um substituinte que contém enxofre específico da presente invenção tem excelentes propriedades fotocrómicas e alta resistência ao calor.

Uma descrição detalhada é subsequentemente dada do composto da presente invenção.

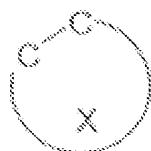
<substituinte que contém enxofre substituindo a posição 6 ( $R^1$ ) e/ou a posição 7 ( $R^2$ )>

O atributo do composto de cromeno da presente invenção é que o mesmo tem um substituinte que contém enxofre específico, produzindo, assim, um efeito excelente.

Esse substituinte que contém enxofre é representado pela fórmula (2) a seguir.



Na fórmula acima (2), o anel X representado pela fórmula a seguir é um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático.



O anel de hidrocarboneto aromático acima é, de preferência, um anel de hidrocarboneto aromático que tem 6 a 18 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do mesmo incluem anel de benzeno, anel de naftaleno, anel de fluoreno e anel de fenantreno. De entre os mesmos, o anel de benzeno e o anel de naftaleno são particularmente preferenciais devido ao facto de que a coloração inicial é pouca.

O anel heterocíclico aromático acima é, de preferência, um anel com cinco membros ou anel com seis membros que contém oxigénio, enxofre ou azoto ou anel heterocíclico que tem um anel de benzeno condensado aos mesmos. Os exemplos preferenciais do mesmo incluem anéis heterocíclicos que contêm azoto tais como piridina, quinolona, pirrolidina e indolina, anéis heterocíclicos que contêm oxigénio tais como furano e benzofurano e anéis heterocíclicos que contêm enxofre tais como tiofeno e benzotiofeno.

Na fórmula acima (2), os grupos representados por  $R^3$  e  $R^4$  são, cada um independentemente, um grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X, isto é, um anel de hidrocarboneto

aromático ou anel heterocíclico aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto, átomo de halogéneo, grupo arilóxi ou grupo arilo.

O grupo alquilo acima é, de preferência, um grupo alquilo que tem 1 a 6 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo alquilo incluem grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo e grupo hexilo.

O grupo haloalquilo acima é, de preferência, um grupo alquilo que tem 1 a 6 átomos de carbono e substituído por um átomo de flúor, átomo de cloro ou átomo de bromo. Os exemplos preferenciais do grupo haloalquilo incluem grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo e grupo bromometilo.

O grupo cicloalquilo acima é, de preferência, um grupo cicloalquilo que tem 3 a 8 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo cicloalquilo incluem grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo e grupo ciclo-hexilo.

O grupo alcóxi acima é, de preferência, um grupo alcóxi que tem 1 a 6 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo alcóxi incluem grupo metóxi, grupo etóxi, grupo n-propóxi, grupo isopropóxi, grupo n-butóxi, grupo sec-butóxi e grupo terc-butóxi.

O grupo amino acima não se limita a um grupo amino primário ( $-\text{NH}_2$ ) e pode ser um grupo amino secundário ou terciário obtido substituindo-se um ou dois átomos de hidrogénio de um grupo amino primário. Os exemplos do substituinte do grupo amino incluem grupos alquilo que têm 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo que têm 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcóxi que têm 1 a 6 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que têm 3 a 7 átomos de carbono, grupos arilo que têm 6 a 14 átomos de carbono e grupos heteroarilo que têm 4 a 14 átomos de carbono. Os

exemplos preferenciais do grupo amino incluem grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino e grupo difenilamino.

Os exemplos do grupo heterocíclico acima que contêm um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X, isto é, um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto incluem grupos heterocíclicos alifáticos tais como grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino e grupo N-metilpiperazino e grupos heterocíclicos aromáticos tal como grupo indolinilo. Acresce que o grupo heterocíclico pode ter um substituinte. Um exemplo preferencial do substituinte é um grupo alquilo. Os exemplos preferenciais do grupo heterocíclico que tem um substituinte incluem grupo 2, 6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino e grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

Os exemplos do átomo de halogéneo acima incluem átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo e átomo de iodo.

O grupo arilóxi acima é, de preferência, um grupo arilóxi que tem 6 a 12 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo arilóxi incluem grupo fenilóxi e grupo naftilóxi.

O grupo arilo acima é, de preferência, um grupo arilo que tem 6 a 14 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo arilo incluem grupo fenilo, grupo 1-naftilo e grupo 2-naftilo.

1 a 7 átomos de hidrogénio, particular e preferencialmente, 1 a 4 átomos de hidrogénio do anel de benzeno ou anel de naftaleno de cada um de entre o grupo arilóxi e o grupo arilo podem ser substituídos pelo grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino ou átomo de halogéneo acima.

Na fórmula acima (2), "a" é um número inteiro de 0 a 4 indicativo do número de R<sup>4</sup>'s. Quando "a" for 2 a 4, uma pluralidade de R<sup>4</sup>'s pode ser igual ou diferente.

O maior atributo do composto de cromeno da presente invenção é que o mesmo tem um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (2) acima, obtendo, assim, excelente resistência ao calor. Constatou-se através de estudos desse tempo em que um composto de cromeno que tem um substituinte que contém enxofre (diferente de R<sup>3</sup>) diferente do composto de cromeno da presente invenção tende a amarelar a uma alta temperatura, e seu matiz desenvolvido tende a se alterar no tempo de exposição. Os inventores da presente invenção presumem que a causa disso é que um átomo de enxofre contido no substituinte que contém enxofre é oxidado pelo oxigénio contido no ar. No entanto, na presente invenção, em primeiro lugar, presume-se que o substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima (2) se torna uma barreira estérica ao átomo de enxofre na fórmula (2), e o oxigénio dificilmente entra em contacto com o átomo de enxofre. Em segundo lugar, presume-se que, como R<sup>3</sup> é existente, a densidade de eletrão do átomo de enxofre diminui, suprimindo, assim, a oxidação. É considerado que há duas causas para a redução da densidade de eletrão. Como o primeiro, presume-se que o anel X na fórmula acima (2) e o anel aromático ligado ao substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima (2) são dificilmente dispostos no mesmo plano devido à existência de R<sup>3</sup> com o resultado de que o efeito de ressonância se deteriora, resultando na redução da densidade de eletrão do átomo de enxofre. Como o segundo, presume-se que a distância de ligação entre o átomo de enxofre e o anel X se torna longa devido à existência de R<sup>3</sup> com o resultado de que o efeito de ressonância se deteriora, resultando na redução da densidade de eletrão do átomo de enxofre. A redução da densidade de eletrão é confirmada a partir da densidade de eletrão de um átomo de enxofre em dois compostos de modelo mostrados na Tabela 1 abaixo (densidade de eletrão obtida por cálculo orbital molecular).

Tabela 1

Composto de modelo		
Densidade de eletrão	-0,285	-0,185

Uma teoria do funcional da densidade foi utilizada, e B3LYP/6-31G (d, p) foi utilizado como um funcional para o cálculo orbital molecular dos compostos de modelo acima.

Conforme mostrado na Tabela 1, o composto de modelo não substituído tem uma densidade de eletrão de átomo de enxofre de -0,285 (V) enquanto que o composto de modelo que tem um grupo metilo introduzido na posição orto tem uma densidade de eletrão de átomo de enxofre de -0,185 (V). Entende-se a partir desse resultado que o substituinte que contém enxofre que tem um substituinte na posição orto (substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (2) acima) é dificilmente oxidado devido à redução da densidade de eletrão de átomo de enxofre.

Portanto, é preferencial que o substituinte representado por  $R^3$  seja um grupo que é estericamente mais volumoso do que um átomo de hidrogénio, e os substituintes descritos acima são, de preferência, utilizados.  $R^3$  é, de preferência, selecionado a partir de grupos alquilo, grupos alcóxi e grupos arilo a partir dos pontos de vista de um alto nível de durabilidade e fácil aquisição de matérias-primas. De entre os mesmos, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo metóxi, grupo etóxi,

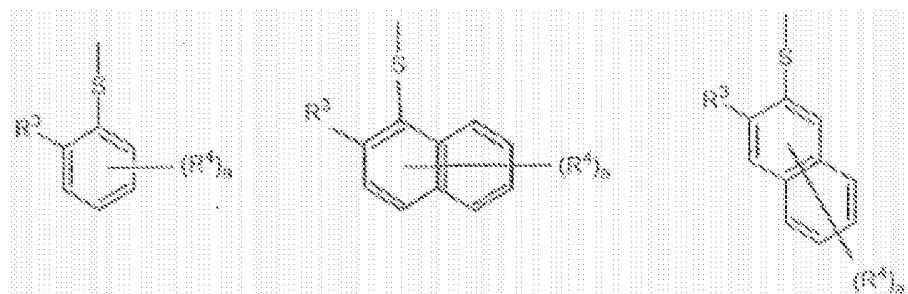
grupo n-propóxi, grupo isopropóxi, grupo n-butóxi e grupo fenilo são particularmente preferenciais.

Na fórmula acima (2), o substituinte representado por R<sup>4</sup> funciona como uma barreira estérica como R<sup>3</sup> quando o mesmo substitui um átomo de carbono adjacente aos átomos de carbono ligados ao átomo de enxofre. Portanto, o mesmo substituinte que R<sup>3</sup> é, de preferência, utilizado como R<sup>4</sup>.

Também, é possível controlar o matiz desenvolvido no tempo de exposição do composto de cromeno da presente invenção por R<sup>4</sup> substituindo a outra posição. Para essa finalidade, um grupo alquilo, grupo alcóxi, grupo amino ou grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X, isto é, um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto, todos os quais têm alta capacidade de doação de eletrões, é, de preferência, utilizado. De entre esses substituintes, o grupo metilo, grupo etilo, grupo metóxi, grupo etóxi, grupo n-propóxi, grupo isopropóxi, grupo n-butóxi, grupo dimetilamino, grupo dietilamino, grupo morfolino, grupo piperidino e grupo piprrolidinilo são particularmente preferenciais a partir do ponto de vista da fácil aquisição de matérias-primas e facilidade de síntese.

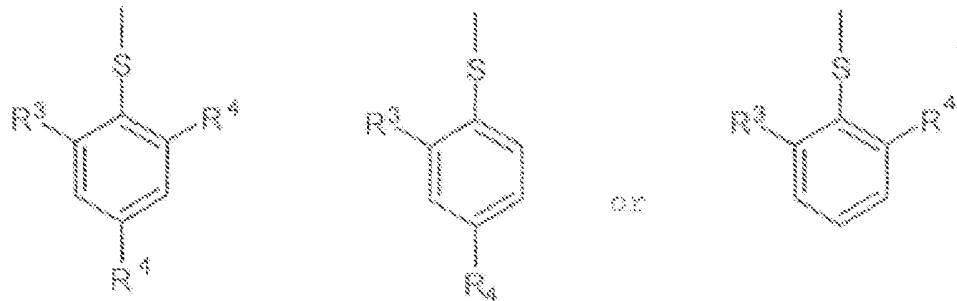
O anel X na fórmula acima (2) é, particular e preferencialmente, um anel de hidrocarboneto aromático a partir do ponto de vista da fácil aquisição de matérias-primas e, com máxima preferência, um anel de benzeno ou anel de naftaleno a partir do ponto de vista da pouca coloração inicial.

Os exemplos preferenciais do substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (2) acima são dados abaixo.



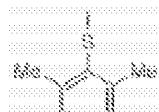
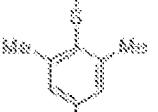
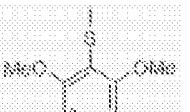
Nas fórmulas acima, "a" é um número inteiro de 0 a 4, de preferência, 0 a 2.

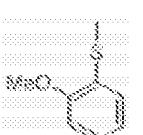
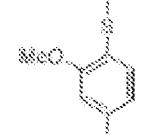
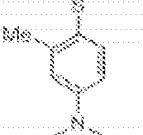
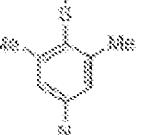
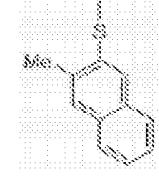
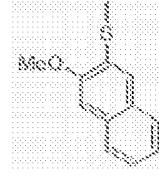
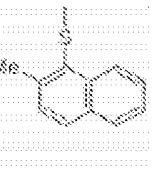
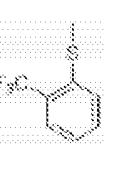
Os exemplos mais preferenciais são dados abaixo.



Acresce que os exemplos preferenciais do substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (2) acima são mostrados na Tabela 2 abaixo. A densidade de eletrão do átomo de enxofre medida pelo mesmo método como acima é também mostrada na tabela. Me significa um grupo metilo.

Tabela 2

				
R=				
Densidade de eletrão	-0,238	-0,185	-0,193	-0,171

				
R=				
Densidade de eletrão	-0,206	-0,207	-0,239	-0,217
R=				
Densidade de eletrão	-0,221	-0,203	-0,194	-0,229

Na fórmula acima (1), uma combinação do substituinte  $R^1$  de posição 6 e do substituinte  $R^2$  de posição 7 é qualquer uma das combinações (i), (ii) e (iii) a seguir.

(i) Tanto  $R^1$  quanto  $R^2$  são substituintes que contêm enxofre representados pela fórmula acima (2).

(ii)  $R^1$  é o substituinte que contém enxofre acima, e  $R^2$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 7 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxcarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo.

(iii)  $R^2$  é o substituinte que contém enxofre acima, e  $R^1$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi,

grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 6 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi ou grupo arilóxi ou grupo arilo.

O grupo alquilo, o grupo haloalquilo, o grupo cicloalquilo, o grupo alcóxi, o grupo amino, o grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 7 ou posição 6 por meio do átomo de azoto, o grupo arilóxi e o grupo arilo nas combinações (ii) e (iii) são iguais àqueles explicados para R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> na fórmula acima (2). Como habitual, o grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 7 ou posição 6 por meio do átomo de azoto é igual ao grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X, isto é, um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto conforme explicado para R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup>.

O grupo alquilcarbonilo acima é, de preferência, um grupo alquilcarbonilo que tem 2 a 7 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo alquilcarbonilo incluem grupo acetilo e grupo etilcarbonilo.

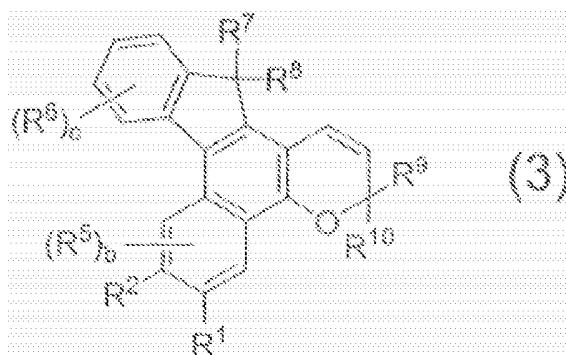
O grupo alcoxicarbonilo acima é, de preferência, um grupo alcoxicarbonilo que tem 2 a 7 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo alcoxicarbonilo incluem grupo metoxicarbonilo e grupo etoxicarbonilo.

O grupo aralquilo acima é, de preferência, um grupo aralquilo que tem 7 a 11 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo aralquilo incluem grupo benzilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo e grupo naftilmetilo.

O grupo aralcóxi acima é, de preferência, um grupo

aralcóxi que tem 7 a 11 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo aralcóxi incluem grupo benzilóxi e grupo naftilmetóxi.

1 a 5 átomos de hidrogénio do anel de benzeno ou 1 a 7 átomos de hidrogénio, particular e preferencialmente, 1 a 4 átomos de hidrogénio do anel de naftaleno de cada um de entre o grupo aralquilo e o grupo aralcóxi pode ser substituído pelo grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo ciano, grupo nitro ou átomo de halogéneo acima. Os compostos de cromeno da presente invenção são representados pela fórmula (3) a seguir na medida em que a mesma desenvolve uma cor de um tom neutro e tem alta densidade ótica de cor, alta velocidade de desbotamento e excelente durabilidade das propriedades fotocrómicas.



Os substituintes do composto de cromeno representado pela fórmula (3) acima serão explicados a seguir.

<substituintes  $R^1$  e  $R^2$  >

$R^1$  e  $R^2$  são conforme definido na fórmula (1). Quando uma combinação de  $R^1$  e  $R^2$  é (i),  $R^1$  e  $R^2$  podem ser iguais ou diferentes.

<substituintes  $R^5$  e  $R^6$ >

$R^5$  e  $R^6$  são, cada um independentemente, um grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado a um anel aromático ligado ao mesmo por meio do

átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi, grupo arilo ou substituinte que contém enxofre representado pela fórmula (2) acima.

De entre esses substituintes, o grupo alquilo, o grupo haloalquilo, o grupo cicloalquilo, o grupo alcóxi e o grupo amino são, de preferência, iguais àqueles enumerados para R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> acima.

O grupo alquilcarbonilo, o grupo alcoxicarbonilo, o átomo de halogéneo, o grupo aralquilo, o grupo aralcóxi, o grupo arilóxi, o grupo arilo e o substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima (2) são, de preferência, iguais àqueles enumerados para R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> acima.

Os exemplos preferenciais do grupo heterocíclico acima que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto incluem grupos heterocíclicos alifáticos tais como grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino e grupo N-metilpiperazino e grupos heterocíclicos aromáticos tal como grupo indolinilo. Acresce que o grupo heterocíclico pode ter um substituinte. Um exemplo preferencial do substituinte é um grupo alquilo. Os exemplos preferenciais do grupo heterocíclico que tem um substituinte incluem grupo 2, 6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino e grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

"b" é um número inteiro de 0 a 2 indicativo do número de R<sup>5</sup>'s. Quando "b" for 2, dois R<sup>3</sup>'s podem ser iguais ou diferentes. "c" é um número inteiro de 0 a 4 indicativo do número de R<sup>6</sup>'s. Quando "c" for um número inteiro de 2 a 4, uma pluralidade de R<sup>6</sup>'s pode ser igual ou diferente.

R<sup>5</sup> tem, de preferência, um substituinte estericamente pequeno na medida em que uma alta velocidade de desbotamento é obtida. Portanto, é particularmente preferencial que "b" seja 0 e não haja nenhum substituinte

$R^5$ .

Quanto a  $R^6$ , é preferencial que "c" seja 0, isto é, que não haja nenhum substituinte  $R^6$ , ou  $R^6$  seja um grupo haloalquilo ou grupo ciano já que uma alta velocidade de desbotamento é obtida. Determinando-se mais especificamente, é particularmente preferencial que não haja nenhum  $R^6$  ou que  $R^6$  seja um grupo trifluorometilo ou grupo ciano. A fim de obter alta densidade ótica de cor,  $R^6$  é, de preferência, um grupo alquilo ou grupo alcóxi. Em ambos os casos, para obter um ótimo efeito, o substituinte  $R^6$  é, de preferência, ligado ao átomo de carbono na posição 11.

Mesmo quando há uma pluralidade de  $R^5$ 's e uma pluralidade de  $R^6$ 's,  $R^5$  e  $R^6$  preferenciais são iguais àqueles explicados acima.

( $R^7$  e  $R^8$ )

$R^7$  e  $R^8$  são, cada um independentemente, um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo alcoxialquilo, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo.

O grupo alquilo, o grupo haloalquilo, o grupo cicloalquilo, o grupo alcóxi, o grupo alquilcarbonilo, o grupo alcoxicarbonilo, o átomo de halogéneo, o grupo aralquilo, o grupo aralcóxi, o grupo arilóxi e o grupo arilo são iguais àqueles explicados para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $R^4$  acima.

Os exemplos preferenciais do grupo alcoxialquilo acima incluem grupo metoximetilo, grupo metoxietilo, grupo metoxi-n-propilo, grupo metoxi-n-butilo, grupo etoxietilo e grupo n-propoxipropilo.

$R^7$  e  $R^8$ , juntamente com o átomo de carbono na posição 13 ligado aos mesmos, podem formar um anel de

hidrocarboneto alifático que tem 3 a 20 átomos de carbono de membro de anel, anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto alifático, anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel de hidrocarboneto alifático acima, anel heterocíclico que tem 3 a 20 átomos de membro de anel ou anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel heterocíclico acima.

Os exemplos do anel de hidrocarboneto alifático acima incluem anel de ciclopentano, anel de ciclo-hexano, anel de ciclo-octano, anel de ciclo-heptano, anel de norbornano, anel de biciclononano e anel de adamantano.

Os exemplos do anel policíclico condensado acima que tem um anel de hidrocarboneto alifático, anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel de hidrocarboneto alifático acima incluem anel de fluoreno e anel de fenantreno.

Os exemplos do anel heterocíclico acima incluem anel de tiofeno, anel de furano e anel de piridina.

Os exemplos do anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel heterocíclico acima incluem o anel de fenilfurano e anel de bifeniltiofeno.

(R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> particularmente preferenciais>

Na presente invenção, R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> são, de preferência, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcóxi ou grupos que formam um anel juntamente com o átomo de carbono na posição 13 ligado aos mesmos. Um exemplo preferencial do grupo alquilo é um grupo metilo, e um exemplo preferencial do grupo alcóxi é um grupo metóxi. Para reduzir a coloração inicial por termocromismo e aumentar a velocidade de desbotamento enquanto se mantém alta característica de pico duplo, dos substituintes preferenciais acima, R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> são, de preferência, grupos que formam um anel juntamente com o

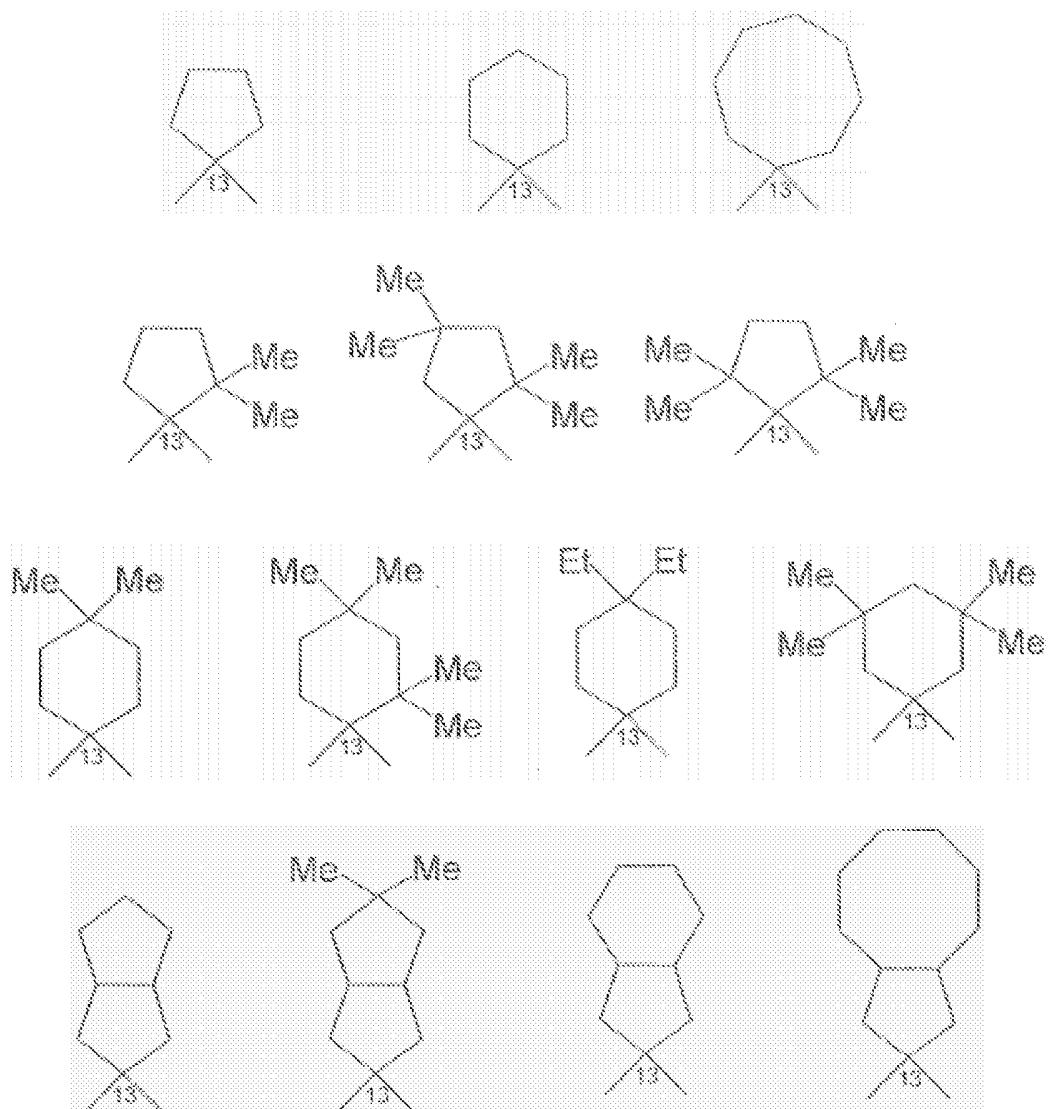
átomo de carbono na posição 13 ligado aos mesmos. Os mesmos são, mais preferencialmente, o anel de hidrocarboneto alifático acima ou o anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel de hidrocarboneto alifático acima devido ao facto de que a velocidade de desbotamento em particular torna-se alta. Os mesmos são, particular e preferencialmente, grupos que formam o anel de hidrocarboneto alifático acima devido ao facto de que a coloração inicial por termocromismo é reduzida.

O anel de hidrocarboneto alifático formado por R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> é, particular e preferencialmente, um anel de hidrocarboneto alifático não substituído ou um anel de hidrocarboneto alifático que tem pelo menos um substituinte selecionado a partir do grupo que consiste em grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo e átomo de halogéneo. O grupo alquilo, o grupo haloalquilo, o grupo cicloalquilo, o grupo alcóxi, o grupo amino, o grupo aralquilo, o grupo arilo e o átomo de halogéneo são iguais àqueles explicados para R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup>.

Os exemplos mais preferenciais de R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> incluem anéis monocíclicos tais como anel de ciclo-hexano, anel de ciclo-octano e anel de ciclo-heptano, anéis de biciclo tais como anel de norbornano, anel de biciclo[3,2,1]octano, anel de biciclo[4,2,0]octano, anel de biciclo[3,3,0]octano, anel de biciclo[3,3,1]nonano, anel de biciclo[4,3,0]nonano e anel de biciclo[6,3,0]undecano, anéis de triciclo tal como anel de adamantano e anéis obtidos substituindo-se esses anéis por pelo menos um grupo alquilo inferior que tem 4 ou menos átomos de carbono tal como grupo metilo. De entre os mesmos, os anéis monocíclicos ou anéis de biciclo são particularmente preferenciais devido ao facto de que a coloração inicial por termocromismo é reduzida enquanto que a alta característica de pico duplo e alta velocidade de

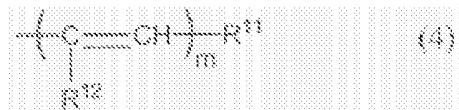
desbotamento são mantidas.

Na presente invenção, os exemplos típicos mais preferenciais do anel monocíclico e anel de biciclo formados ligando-se R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> incluem os anéis representados pelas fórmulas a seguir. Nas fórmulas a seguir, o átomo de carbono denotado por 13 é o átomo de carbono na posição 13. Me e Et significam grupo metilo e grupo etilo, respectivamente.



$\langle R^9 \text{ e } R^{10} \rangle$

$R^9$  e  $R^{10}$  são, cada um independentemente, um grupo representado pela fórmula (4) a seguir, grupo representado pela fórmula (5) a seguir, grupo arilo, grupo heteroarilo ou grupo alquilo.



$R^{11}$  na fórmula acima (4) é um grupo arilo ou grupo heteroarilo. Os exemplos do grupo arilo são iguais àqueles explicados para  $R^3$  e  $R^4$ . O grupo heteroarilo é, de preferência, um grupo heteroarilo que tem 4 a 12 átomos de carbono. Os exemplos preferenciais do grupo heteroarilo incluem grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofurilo e grupo benzopirrolilo.

$R^{12}$  é um átomo de hidrogénio, grupo alquilo ou átomo de halogéneo. Os exemplos preferenciais do grupo alquilo incluem grupo metilo, grupo etilo e grupo propilo. Os exemplos do átomo de halogéneo incluem átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo e átomo de iodo.

"m" é um número inteiro de 1 a 3. "m" é, de preferência 1, do ponto de vista da aquisição de matérias-primas.

Os exemplos preferenciais do grupo representado pela fórmula (4) acima incluem grupo fenil-etenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, grupo (4-metoxifenil)-etenilo, grupo (2-metoxifenil)-etenilo, grupo fenil-1-metiletenilo, grupo (4-metoxifenil)-1-metiletenilo, grupo fenil-1-fluoroetenilo, grupo (4-(N,N,-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, grupo 2-tienil-

etenilo, grupo 2-furil-etenilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenilo, grupo 2-benzotienil-etenilo, grupo 2-benzofuranil-etenilo e grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo.

Na fórmula acima (5), R<sup>13</sup> é um grupo arilo ou grupo heteroarilo. Esses grupos são considerados iguais àqueles para R<sup>11</sup>. "n" é um número inteiro de 1 a 3. A partir do ponto de vista da fácil aquisição de matérias-primas, "n" é, de preferência, 1.

Os exemplos preferenciais do grupo representado pela fórmula (5) acima incluem grupo fenil-etinilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, grupo (4-metoxifenil)-etinilo, grupo (4-metilfenil)-etinilo, grupo (2-metoxifenil)-etinilo, grupo 2-tienil-etinilo, grupo 2-furil-etinilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, grupo 2-benzotienil-etinilo, grupo 2-benzofuranil-etinilo e grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo.

Os exemplos do grupo arilo, do grupo heteroarilo e do grupo alquilo representados por R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são iguais àqueles explicados para R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> e R<sup>11</sup> e R<sup>12</sup>.

R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> podem formar um anel de hidrocarboneto alifático juntamente com o átomo de carbono ligado ao mesmo.

Os exemplos preferenciais do anel de hidrocarboneto alifático incluem anel de adamantano, anel de biciclononano, anel de norbornano e anel de fluoreno.

A fim de o composto de cromeno da fórmula (2) acima exibir excelentes propriedades fotocrómicas (característica de pico duplo e velocidade de desbotamento), desejavelmente, pelo menos um, de preferência, ambos de entre R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são grupos arilo ou grupos heteroarilo. Particular e preferencialmente, pelo menos um, de preferência, ambos de entre R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são, cada um, qualquer um dos seguintes grupos (iv) a (vii):

- (iv) um grupo arilo ou grupo heteroarilo que tem um grupo alquilo ou grupo alcóxi como um substituinte;
- (v) um grupo arilo ou grupo heteroarilo que tem um grupo amino como um substituinte;
- (vi) um grupo arilo ou grupo heteroarilo que tem um grupo heterocíclico que tem um átomo de azoto como um heteroátomo de membro de anel e é ligado a um grupo arilo ou grupo heteroarilo por meio do átomo de azoto como um substituinte; e
- (vii) um grupo arilo ou grupo heteroarilo que tem um grupo heterocíclico condensado obtido condensando-se um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático ao grupo heterocíclico em (vi) como um substituinte.

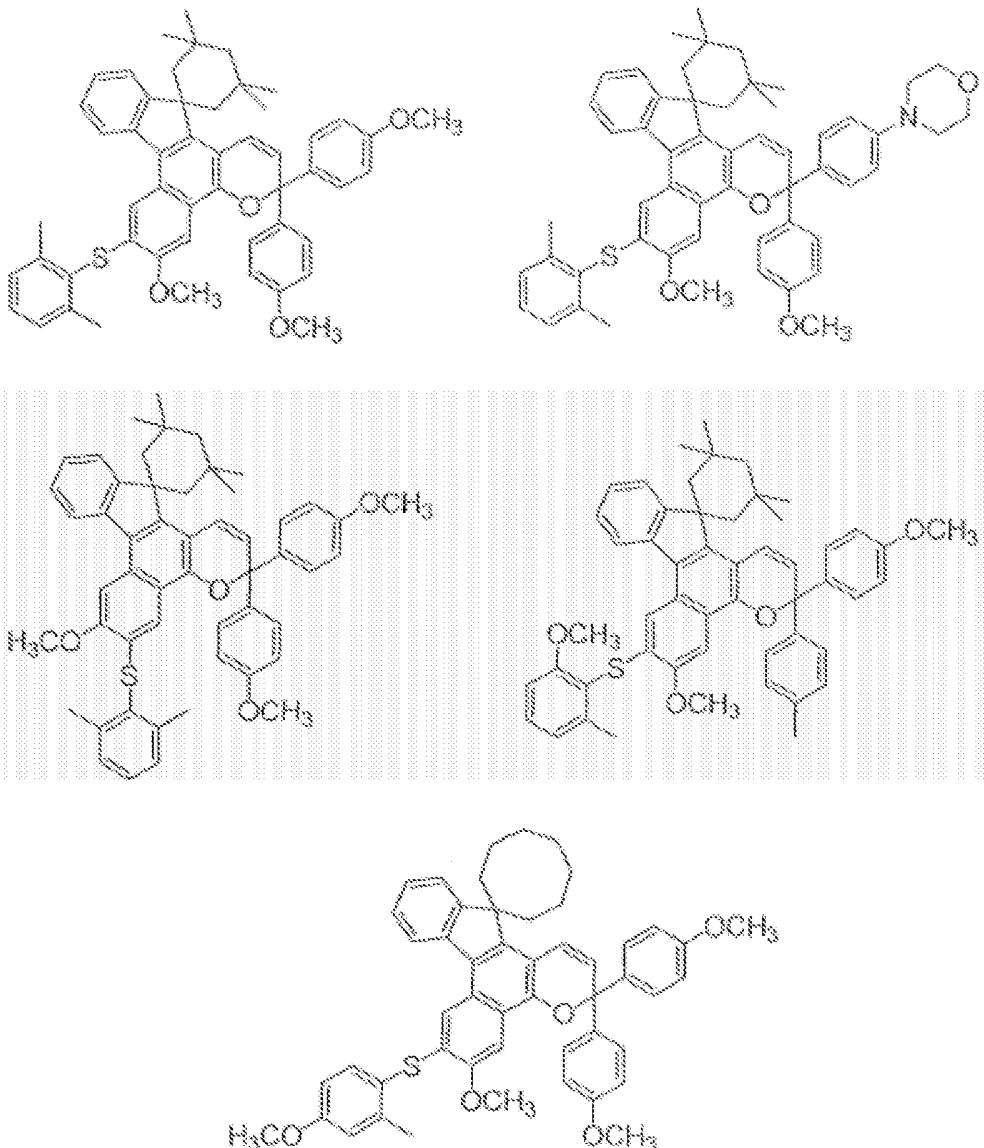
A posição do substituinte que substitui o grupo arilo em (iv) a (vii) e o número total de substituintes não são particularmente limitados. A fim de obter excelentes propriedades fotocrómicas, quando o grupo arilo for um grupo fenilo, a posição de substituição é, de preferência, a posição 3 ou a posição 4, e o número de substituintes é, de preferência, 1. Os exemplos preferenciais desse grupo arilo incluem grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-diethylamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo e grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

A posição do substituinte que substitui o grupo heteroarilo em (iv) a (vii) e o número total de substituintes não são particularmente limitados. O número dos substituintes é, de preferência, 1. Os exemplos preferenciais do grupo heteroarilo incluem grupo 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-diethylamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo

6-piperidinobenzotienilo e grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

<composto de cromeno particularmente preferencial>

Os exemplos particularmente preferenciais do composto de cromeno na presente invenção incluem os compostos a seguir.



(identificação do composto de cromeno)

O composto de cromeno da presente invenção é geralmente existente como um líquido viscoso ou sólido verde claro ou amarelo claro acromático a uma temperatura

normal e a uma pressão normal e pode ser confirmado pelos meios (1) a (3) a seguir.

(1) Quando o espectro de ressonância magnética nuclear de protões (RMN de  $^1\text{H}$ ) do composto de cromeno é medido, os picos com base em um protão aromático e um protão de alceno aparecem a  $\delta$  de cerca de 5,5 a 9,0 ppm, e os picos com base nos protões de um grupo alquilo e um grupo alquíleno aparecem a  $\delta$  de cerca de 0,5 a 4,5 ppm. Comparando-se essas intensidades espectrais relativamente, o número de protões de ligações pode ser conhecido.

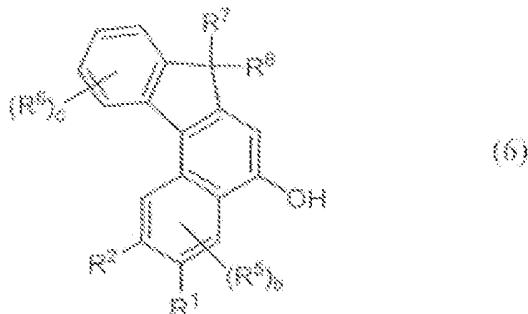
(2) A composição de um produto correspondente pode ser determinada por análise elementar.

(3) Quando o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) do composto de cromeno é medido, um pico com base no carbono de um grupo hidrocarboneto aromático aparece a  $\delta$  de cerca de 110 a 160 ppm, os picos com base nos carbonos de um alceno e um alcino aparecem a  $\delta$  de cerca de 80 a 140 ppm, e os picos com base nos carbonos de um grupo alquilo e um grupo alquíleno aparecem a  $\delta$  de cerca de 20 a 80 ppm.

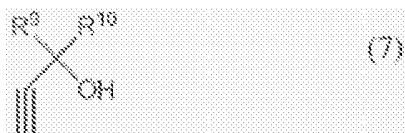
#### <produção do composto de cromeno>

O processo para produzir o composto de cromeno da presente invenção não é particularmente limitado e pode ser qualquer processo de síntese. Por exemplo, o composto de cromeno representado pela fórmula (1) acima pode ser vantajosamente produzido pelo processo a seguir.

Isto é, o composto de cromeno da presente invenção pode ser vantajosamente produzido reagindo-se um composto de naftol representado pela fórmula (6) a seguir com um composto de álcool propargílico representado pela fórmula (7) a seguir na presença de um catalisador ácido.



Na fórmula acima,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "b" e "c" são conforme definido na fórmula acima (3).



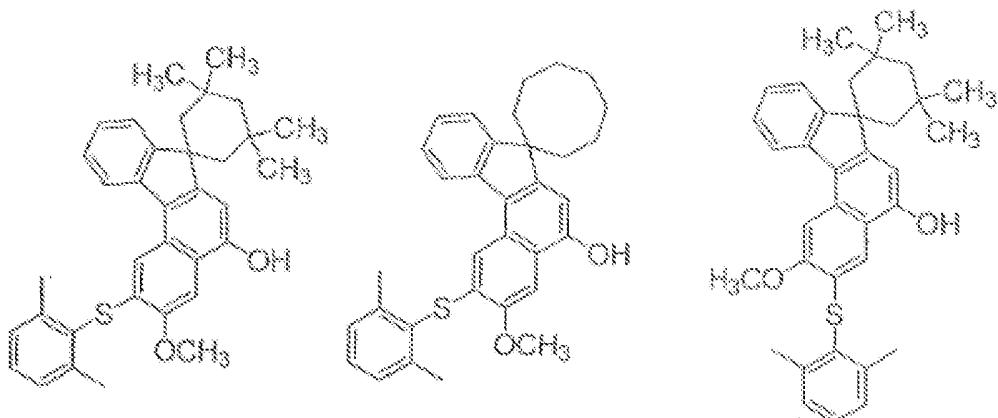
Na fórmula acima,  $R^9$  e  $R^{10}$  são conforme definido na fórmula (3) acima.

A razão de reação entre o composto de naftol e o composto de álcool propargílico é selecionado a partir de uma ampla faixa, de preferência, de 1:10 a 10:1 (razão molar). Como o catalisador ácido é utilizado ácido sulfúrico, ácido benzenossulfónico, ácido p-toluenossulfônico ou alumina ácida. O catalisador ácido é, de preferência, utilizado numa quantidade de 0,1 a 10 partes em peso com base em 100 partes em peso do total do composto de naftol e do composto de álcool propargílico. A temperatura de reação é, de preferência, 0 a 200 °C. Um solvente orgânico aprótico tal como N-metilpirrolidona, dimetil formamida, tetra-hidrofuran, benzeno ou tolueno é, de preferência, utilizado como o solvente. O método para purificar o produto obtido através da reação acima não é particularmente limitado. Por exemplo, o produto obtido pode ser purificado executando-se a purificação por coluna de gel de sílica e recristalização adicional.

O composto de naftol representado pela fórmula (6) acima é fornecido como um composto inovador pela presente invenção. Na fórmula (6),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "b" e "c" são conforme definido na fórmula acima (3). Portanto, deve

ser entendido que a explicação acima da fórmula (3) é diretamente aplicada a esses grupos e partes.

Na presente invenção, os exemplos preferenciais do composto de naftol representado pela fórmula (6) incluem os compostos a seguir.

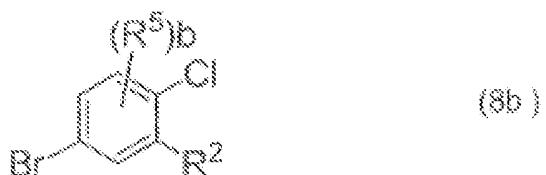
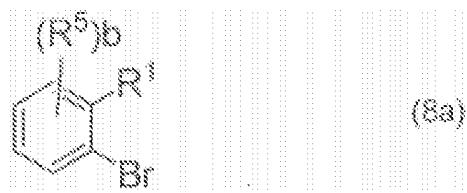


O composto de naftol pode ser sintetizado em conformidade com os métodos de reação descritos em artigos de pesquisa tais como Journal of Organic Chemistry 69(10) 3.282 a 3.293; 2004, Synthetic Communications 23(16) 2.241 a 2.249 (1993) e o documento WO01/60881.

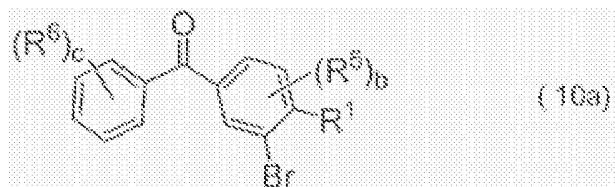
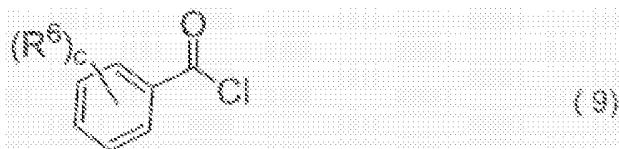
(processo para sintetizar o composto de naftol)

Embora o processo para sintetizar o composto de naftol representado pela fórmula (6) acima não seja particularmente limitado, o mesmo pode ser sintetizado da seguinte forma, por exemplo.

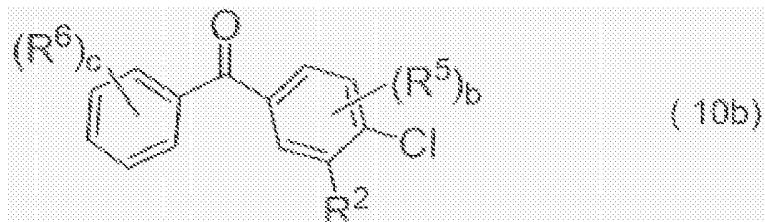
Para começar, os compostos de benzeno representados pelas fórmulas (8a) e (8b) a seguir podem ser adquiridos como produtos comerciais ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  e "b" são conforme definido na fórmula acima (3)).



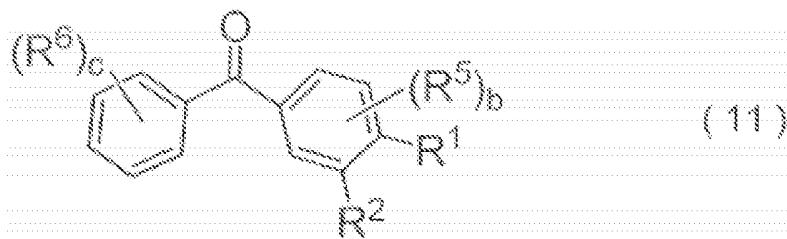
O composto (8a) e o cloreto de ácido da fórmula (9) a seguir são reagidos um com o outro para obter um composto representado pela fórmula (10a) a seguir.



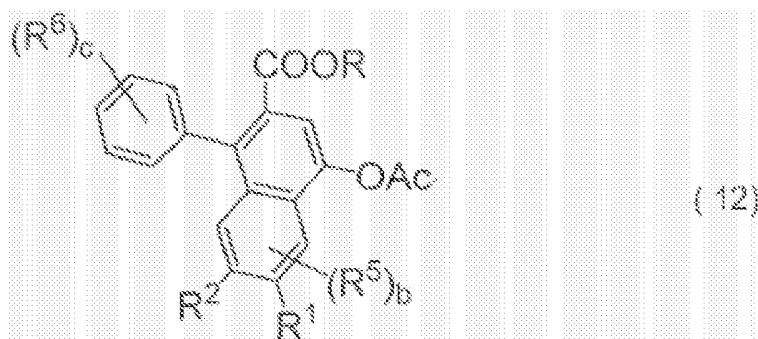
Um reagente de Grignard é preparado a partir do composto (8b) e reagido com o cloreto de ácido da fórmula (9) acima para obter um composto representado pela fórmula (10b) a seguir.



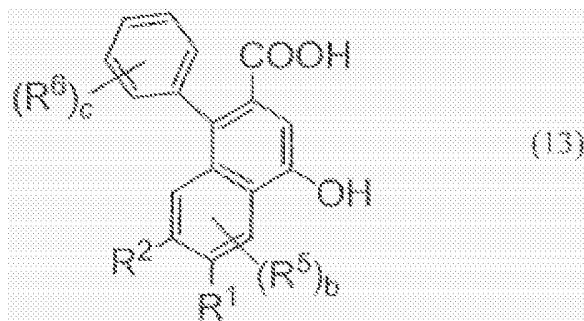
O átomo de bromo da fórmula (10a) e o átomo de cloro da fórmula (10b) são convertidos em R<sup>2</sup> e R<sup>1</sup> desejados utilizando-se uma reação de acoplamento cruzado de Buchwald-Hartwig para obter um composto representado pela fórmula (11) a seguir.



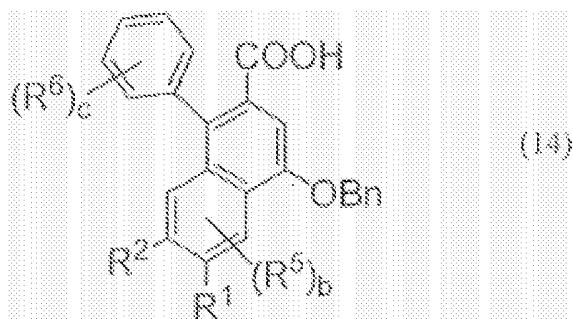
O composto acima (11) é submetido a uma reação de Stobbe e a uma reação de ciclização para obter um composto representado pela fórmula (12) a seguir.



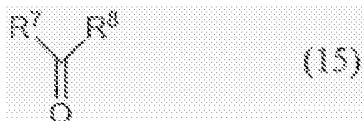
No composto da fórmula (12), R é um grupo derivado a partir de um composto de diéster utilizado na reação de Stobbe. Então, o composto (12) é hidrolisado utilizando-se um álcali ou ácido para obter um ácido carboxílico representado pela fórmula (13) a seguir.



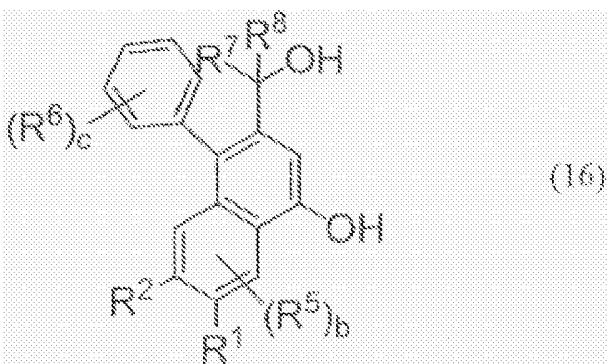
Esse ácido carboxílico é benzilado utilizando-se uma base tal como carbonato de potássio e cloreto de benzilo e, então, hidrolisado utilizando-se um álcali ou ácido para obter um ácido carboxílico protegido por benzilo representado pela fórmula (14) a seguir.



Na fórmula acima, Bn significa um grupo benzilo. Esse ácido carboxílico protegido por benzilo é convertido numa amina por um método tal como rearranjo de Curtius, rearranjo de Hofmann ou rearranjo de Lossen, e um sal de diazónio é preparado a partir da amina. Esse sal de diazónio é convertido num brometo através de uma reação de Sandmeyer ou semelhante, e o brometo obtido é reagido com magnésio ou lítio para preparar um reagente de metal orgânico. Esse reagente de metal orgânico é reagido com uma cetona representada pela fórmula (15) a seguir a -10 a 70 °C num solvente orgânico por 10 minutos a 4 horas para obter um composto representado pela fórmula (16) a seguir.



Na fórmula acima, R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> são conforme definido na fórmula (3) acima.



O composto (16) é reagido a 10 a 120 °C por 10 minutos a 2 horas sob uma condição neutra à ácida para espironizar

um álcool, tornando, assim, possível sintetizar o composto de naftol da fórmula (6) acima de interesse. Na reação acima, o rácio de reação entre o reagente de metal orgânico acima e a cetona representada pela fórmula (15) acima é selecionada a partir de uma ampla faixa, de preferência, de 1:10 a 10:1 (razão molar). A temperatura de reação é, de preferência, -10 a 70 °C. Um solvente orgânico aprótico tal como éter dietílico, tetra-hidrofurano, benzeno ou tolueno é, de preferência, utilizado como o solvente. A espironização do álcool sob uma condição neutra à ácida é, de preferência, executada utilizando-se um catalisador ácido tal como ácido acético, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido benzenossulfônico, ácido p-toluenossulfônico ou alumina ácida. Esse catalisador ácido é, de preferência, utilizado numa quantidade de 0,1 a 10 partes em peso com base em 100 partes em peso do álcool. Para essa espironização, um solvente tal como tetra-hidrofurano, benzeno ou tolueno é utilizado.

O composto de álcool propargílico representado pela fórmula (7) acima pode ser sintetizado por vários métodos. Por exemplo, o mesmo pode ser facilmente sintetizado reagindo-se um composto de cetona que corresponde à fórmula acima (7) com um composto de acetileno de metal tal como acetileto de lítio.

O composto de cromeno da presente invenção que é sintetizado conforme descrito acima dissolve-se bem num solvente orgânico de propósito geral tal como tolueno, clorofórmio ou tetra-hidrofurano. Quando o composto de cromeno representado pela fórmula (1) acima é dissolvido em tal solvente, a solução obtida é geralmente quase acromática e transparente e tem uma excelente função fotocrómica que o mesmo desenvolve uma cor rapidamente mediante a exposição à luz do sol ou radiação ultravioleta e regressa reversivelmente ao seu estado acromático original rapidamente bloqueando-se a luz.

(combinação com outro composto fotocrómico)

Embora o composto de cromeno da presente invenção desenvolva uma cor de tom neutro por si próprio, o mesmo pode ser utilizado em combinação com outro composto fotocrómico para obter várias cores exigidas como uma lente fotocrómica. Qualquer composto conhecido pode ser utilizado como o composto fotocrómico a ser combinado. Os exemplos do composto fotocrómico incluem fulgida, fulgimida, espiro-oxazina e cromeno. De entre os mesmos, um composto de cromeno é particularmente preferencial devido ao facto de que o mesmo pode manter uma cor uniforme no momento do desenvolvimento e desbotamento de cor, pode suprimir um desvio de cor no momento do desenvolvimento de cor devido à deterioração das propriedades fotocrómicas e pode reduzir adicionalmente a coloração inicial.

Isto é, combinando-se o composto de cromeno da presente invenção com outro composto de cromeno que tem alta sensibilidade ao desenvolvimento de cor, alta velocidade de desbotamento e pouca coloração inicial como o composto de cromeno acima, uma composição fotocrómica que mantém uma cor uniforme no momento do desbotamento e desenvolvimento de cor e fornece alta transparência pode ser obtida.

Para obter uma composição fotocrómica que comprehende o composto de cromeno da presente invenção e outro composto de cromeno, a razão desses compostos de cromeno é adequadamente determinada de acordo com uma cor desejada. A quantidade do composto de cromeno da presente invenção ou outro composto de cromeno é, de preferência, 0,001 a 10 partes em massa com base em 100 partes em massa do total de todos os monómeros polimerizáveis. Determinando-se mais especificamente, no caso de um filme fino tal como um filme de revestimento (por exemplo, um filme fino que tem uma espessura de cerca de 100 µm), o controlo de cor deve ser executado utilizando-se 0,001 a 5,0 partes em massa do

composto de cromeno da presente invenção e 0,001 a 5,0 partes em massa de outro composto de cromeno com base em 100 partes em massa do filme de revestimento ou no total de todos os monómeros polimerizáveis que fornecem o filme de revestimento. No caso de um material curado espesso (por exemplo, um material curado que tem uma espessura de 1 mm ou mais), o controlo de cor deve ser executado utilizando-se 0,001 a 0,5 parte em massa do composto de cromeno da presente invenção e 0,001 a 0,5 parte em massa de outro composto de cromeno com base em 100 partes em massa do material curado espesso ou no total de todos os monómeros polimerizáveis que fornecem o material curado espesso.

(estabilizante a ser combinado)

Embora o composto de cromeno da presente invenção tenha alta durabilidade tal como é, a sua durabilidade pode ser acentuada ainda mais utilizando-se o absorvente de ultravioleta, estabilizante ótico ou antioxidante a seguir. Como o absorvente de ultravioleta podem ser utilizados absorventes de ultravioleta conhecidos tais como compostos à base de benzofenona, compostos à base de benzotriazol, compostos à base de cianoacrilato, compostos à base de triazina e compostos à base de benzoato. Compostos à base de cianoacrilato e compostos à base de benzofenona são particularmente preferenciais. O estabilizante ultravioleta acima é, de preferência, utilizado numa quantidade de 0,001 a 5 partes em massa com base em 100 partes em massa do total de todos os monómeros polimerizáveis incluindo o composto de cromeno da presente invenção. Aminas impedidas conhecidas podem ser utilizadas como o estabilizante ótico, e fenóis impedidos conhecidos podem ser utilizados como o antioxidante. O estabilizante ótico acima e o antioxidante acima são, cada um, de preferência, utilizados em uma quantidade de 0,01 a 10 partes em massa com base em 100 partes em massa do total de todos os monómeros polimerizáveis incluindo o composto de cromeno da presente

invenção.

(utilização do composto de cromeno)

O composto de cromeno da presente invenção exibe as mesmas propriedades fotocrómicas mesmo numa matriz sólida polimérica. A matriz sólida polimérica alvo não é particularmente limitada se o composto de cromeno da presente invenção puder ser uniformemente disperso na mesma, e os exemplos da matriz sólida polimérica oticamente preferencial incluem resinas termoplásticas tais como poliacrilato de metilo, poliacrilato de etilo, polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de etilo, poliestireno, poliacrilonitrilo, álcool polivinílico, poliacrilamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano e policarbonato.

Uma resina termorrígida obtida polimerizando-se um monómero polifuncional radicalmente polimerizável pode também ser utilizada como a matriz polimérica acima. Os exemplos do monómero polifuncional radicalmente polimerizável incluem ésteres de ácido poliacrílico e ésteres de ácido polimetacrílico tais como diacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol trietileno, dimetacrilato de tetraetileno glicol, bisglicidil metacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacriloiloxietoxifenil)propano e 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloiloxietoxifenil) propano; compostos de polialilo tais como ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartarato de dialilo, epoxissuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorendato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, carbonato de alil diglicol e trialil carbonato de trimetilolpropano; ésteres de ácido politioacrílico e ésteres de ácido politiometacrílico tais como 1,2-bis(metacriloiltio)etano, bis(2-acriloiltioetil)éter e 1,4-bis(metacriloiltiometil)benzeno; ésteres de ácido acrílico

e ésteres de ácido metacrílico tais como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de  $\beta$ -metilglicidilo, éter-metacrilato de bisfenol A-monoglicidilo, metacrilato de 4-glicidilóxi, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxipropilo, acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxipropilo e acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxipropiloxi)-2-hidroxipropilo; e divinil benzeno.

Os copolímeros obtidos copolimerizando-se os monómeros polifuncionais radicalmente polimerizáveis descritos acima com monómeros monofuncionais radicalmente polimerizáveis podem também ser utilizados como a matriz polimérica acima. Os monómeros monofuncionais radicalmente polimerizáveis incluem ácidos carboxílicos insaturados tal como ácido acrílico, ácido metacrílico e anidrido maleico; ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico tais como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de benzilo, metacrilato de fenilo e metacrilato de 2-hidroxietilo; ésteres de fumarato tal como fumarato de dietilo e fumarato de difenilo; ésteres de ácido tioacrílico e ésteres de ácido tiometacrílico tais como tioacrilato de metilo, tioacrilato de benzilo e tiometacrílico de benzilo; e compostos de vinilo tais como estireno, cloroestireno, metil estireno, vinil naftaleno, dímero de  $\alpha$ -metilestireno e bromoestireno.

Como o método para dispersar o composto de cromeno da presente invenção na matriz sólida polimérica acima, métodos conhecidos por si podem ser empregados. Os métodos incluem um em que a resina termoplástica acima e o composto de cromeno são amassados em conjunto enquanto os mesmos são fundidos para dispersar o composto de cromeno na resina, um em que o composto de cromeno é dissolvido nos monómeros polimerizáveis acima e, então, um catalisador de polimerização é adicionado para polimerizar os monómeros polimerizáveis por calor ou luz de modo a dispersar o

composto de cromeno na resina e um em que as superfícies da resina termoplástica acima e da resina termorrígida acima são tingidas com o composto de cromeno para dispersar o composto de cromeno nas resinas.

O composto de cromeno da presente invenção pode ser amplamente utilizado como um material fotocrómico para utilização em, por exemplo, materiais de gravação como substitutos para materiais fotossensíveis de haleto de prata, materiais de cópia, materiais fotossensíveis de impressão, materiais de gravação para tubo de raios catódicos, materiais fotossensíveis para lasers e materiais fotossensíveis para holografia. Um material fotocrómico que comprehende o composto de cromeno da presente invenção pode também ser utilizado como um material de lente fotocrómico, material de filtro ótico, material de exibição ou material para actinómetros e ornamentos.

Por exemplo, quando o composto de cromeno da presente invenção é utilizado numa lente fotocrómica, o seu processo de produção não é particularmente limitado contanto que o desempenho de controlo de luz uniforme seja obtido. Os exemplos do processo incluem um em que um filme polimérico que contém o material fotocrómico da presente invenção uniformemente disperso no mesmo é ensanduichado entre lentes, um em que o composto de cromeno da presente invenção é disperso nos monómeros polimerizáveis acima e os monómeros polimerizáveis são polimerizados por uma técnica predeterminada e um em que o composto de cromeno da presente invenção é dissolvido em, por exemplo, óleo de silicone, a solução resultante é impregnada na superfície de uma lente a 150 a 200 °C ao longo de 10 a 60 minutos, e a superfície é adicionalmente revestida com uma substância curável para obter uma lente fotocrómica. Acresce que um processo em que o filme polimérico acima é formado na superfície de uma lente, e a superfície é revestida com uma substância curável para obter uma lente fotocrómica pode

também ser empregue.

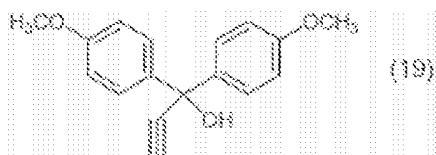
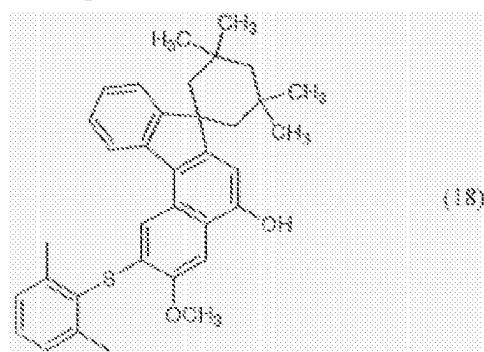
Além disso, uma lente fotocrómica pode também ser fabricada aplicando-se um agente de revestimento composto de uma composição curável fotocrómica que compreende o composto de cromeno da presente invenção à superfície de um substrato de lente e curando-se o filme de revestimento. Nesse ponto, o substrato de lente pode ser submetido a um tratamento de superfície com uma solução alcalina ou um tratamento por plasma antecipadamente, e um iniciador pode ser adicionalmente aplicado de modo a melhorar a adesão entre o substrato e o filme de revestimento executando-se o tratamento de superfície acima ou não.

#### EXEMPLOS

Os exemplos a seguir são fornecidos para o propósito de ilustrar com mais detalhes a presente invenção, mas não devem ser, de modo algum, considerados limitantes.

#### Exemplo 1 (síntese do composto de cromeno)

1,0 g (1,9 mmoles) do composto de naftol (18) a seguir e 0,80 g (3,0 mmoles) do composto de álcool propargílico (19) a seguir foram dissolvidos em 70 ml de tolueno, 0,022 g de ácido p-toluenossulfónico foi ainda adicionado à solução resultante, e a mistura obtida foi agitada sob refluxo aquecendo-se por 1 hora.



Após uma reação, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado em gel de sílica por cromatografia para obter 1,1 g de um produto em pó branco. O rendimento foi 75%.

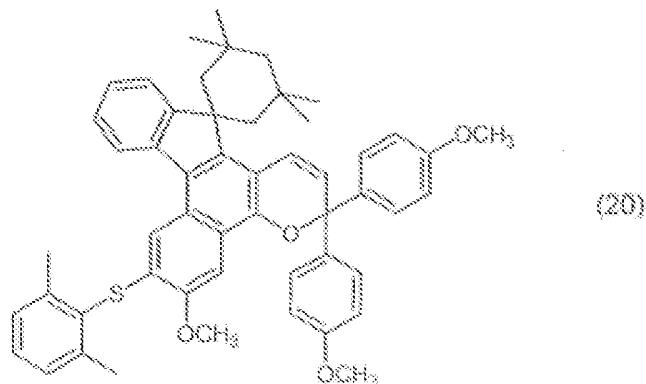
Os valores de análise elementar desse produto foram 80,72% de C, 6,80% de H e 4,13% de S que foram quase iguais aos valores calculados de  $C_{52}H_{52}O_4S$  (C: 80,79%, H: 6,78%, S: 4,15%).

Quando a ressonância magnética nuclear de protões do produto foi medida, a mesma mostrou picos de 24H com base no protão de metilo e protão de metileno de um anel de tetrametilciclo-hexano e metilo na posição orto de um anel de tiofenilo a  $\delta$  de cerca de 1,0 a 3,0 ppm, um pico de 9H com base no protão de metilo de um grupo metóxi a  $\delta$  de cerca de 2,3 a 4,0 ppm e picos de 19H com base em um protão aromático e um protão de alceno a  $\delta$  de cerca de 5,6 a 9,0 ppm.

Acresce que, quando o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}C$  foi medido, o mesmo mostrou um pico com base no carbono de um anel aromático a  $\delta$  de cerca de 110 a 160 ppm, um pico com base no carbono de um alceno a  $\delta$  de cerca de 80 a 140 ppm e um pico com base no carbono de um alquilo a  $\delta$  de cerca de 20 a 60 ppm.

Foi confirmado a partir dos resultados acima que o produto isolado foi um composto de cromeno representado pela fórmula (20) a seguir.

O composto de cromeno representado pela fórmula (20) é designado como o composto nº 1.



Exemplos 2 a 8 (síntese dos compostos de cromeno)

Os compostos de cromeno mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5 (Exemplos 2 a 8) foram sintetizados da mesma maneira que no Exemplo 1. Quando as estruturas dos produtos obtidos foram analisadas utilizando-se os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 1, foi confirmado que as mesmas eram referentes a compostos representados pelas fórmulas estruturais mostradas nas Tabelas 3, 4 e 5. A Tabela 6 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

Tabela 3

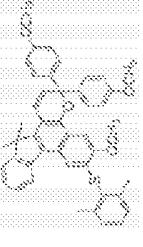
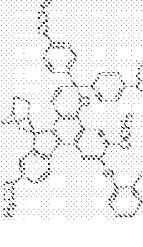
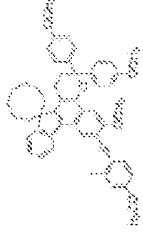
Exemplo nº	Composto nº	Matérias-primas	produto (composto de cromo)	Rendimento (%)
2	nº 2	Composto de naftol Composto de álcool propargílico		70
3	nº 3			62
4	nº 4			73

Tabela 4

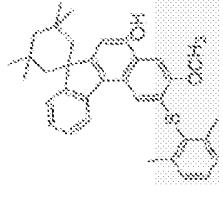
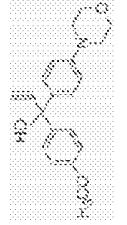
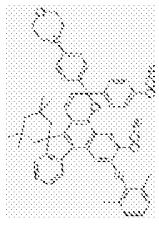
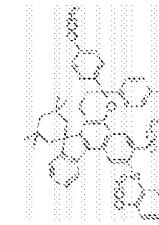
Exemplo nº	Composto nº	Materias-primas		Produto (composto de cromo)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool preparilico		
5	nº 5				72
5	nº 6				72

Tabela 5

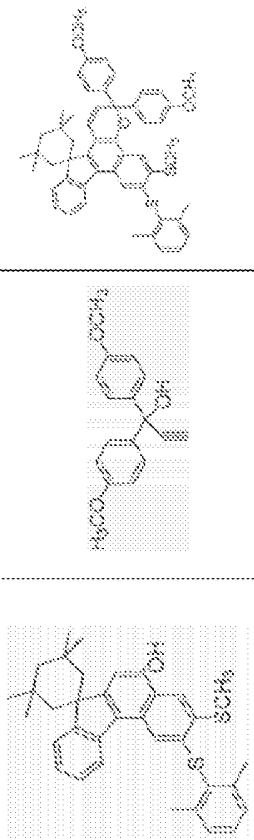
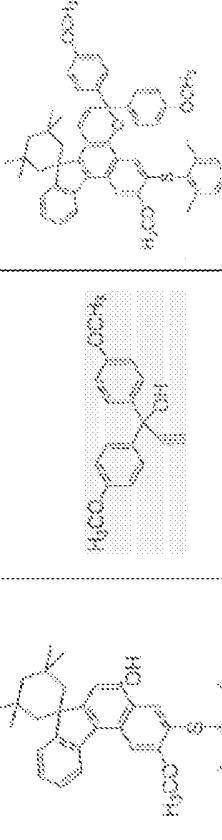
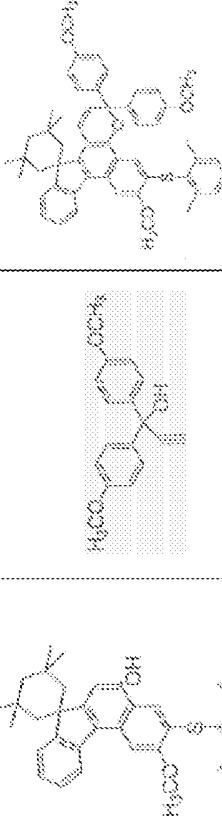
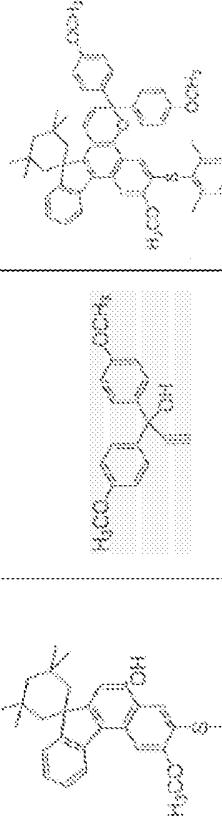
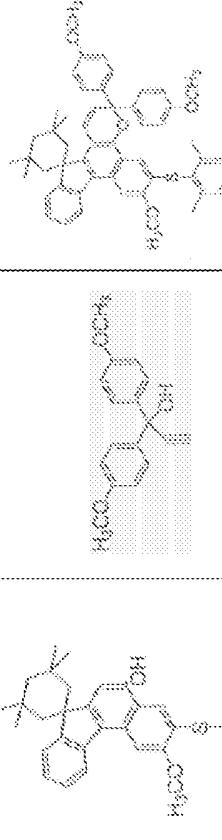
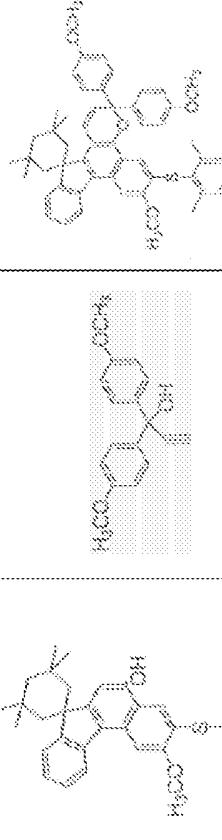
Exemplo nº	Composto nº	Materias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico		
7	nº 7				75
8	nº 8				72

Tabela 6

Exemplo nº	Composto nº	Valores experimentais				Valores calculados				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
1	nº 1	80,79	6,78		4,15	80,45	6,63		4,29	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
2	nº 2	79,85	5,96		4,74	79,51	6,02		4,79	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 21H
3	nº 3	79,21	6,08		4,40	79,00	5,95		4,30	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 25H
4	nº 4	79,00	6,49		4,30	78,92	6,36		4,21	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 29H
5	nº 5	79,77	6,93	1,69	3,88	79,77	6. 94	1,69	3,87	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 38H
6	nº 6	80,75	6,92		4,24	80,79	6,78		4,15	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 30H
7	nº 7	79,15	6,64		8,13	79,01	6,63		8,10	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
8	nº 8	80,79	6,78		4,15	80,66	6,75		4,21	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
Ex.: Exemplo										

## Exemplos 9 a 16

(avaliação das propriedades físicas das lentes plásticas fotocrómicas fabricadas por método de revestimento)

O composto de cromeno nº 1 obtido no Exemplo 1 acima foi misturado com um iniciador de fotopolimerização e monómeros polimerizáveis, a mistura resultante foi aplicada à superfície de um substrato de lente, e luz ultravioleta foi aplicada para polimerizar o filme de revestimento na superfície do substrato de lente.

Quanto à composição curável fotocrómica, uma mistura de 50 partes em massa de 2,2-bis(4-metacrioloxyipentaetoxifenil)propano, 10 partes em massa de diacrilato de polietileno glicol (peso molecular médio de 532), 10 partes em massa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes em massa de hexa-acrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd.) e 10 partes em massa de metacrilato de glicidilo foi

utilizada como os monómeros radicalmente polimerizáveis. Após 1 parte em massa do composto de cromeno nº 1 obtido no Exemplo 1 ter sido adicionada e completamente misturada com 90 partes em massa da mistura desses monómeros radicalmente polimerizáveis, 0,3 parte em massa de CGI1800 {uma mistura de 1-hidroxiciclo-hexilfenil cetona e óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina (razão ponderal de 3:1)} como um iniciador de fotopolimerização, 5 partes em massa de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato e 3 partes em massa de etilenobis(oxietileno)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] como um estabilizante, 7 partes em massa de  $\gamma$ -metacriloiloxipropil trimetoxissilano como um agente de acoplamento de silano e 3 partes em massa de N-metildietanolamina foram adicionadas e completamente misturadas com a mistura acima para obter uma composição curável fotocrómica.

Subsequentemente, cerca de 2 g da composição curável fotocrómica obtida pelo método acima foram aplicados à superfície de um substrato de lente (CR39: lente plástica de resina de alilo; índice de refração de 1,50) utilizando-se o revestidor de rotação 1H-DX2 junto à MIKASA Co., Ltd. Essa lente revestida foi irradiada com luz de uma lâmpada de haleto de metal que tem uma saída de 120 mW/cm<sup>2</sup> numa atmosfera de gás azoto por 3 minutos para curar a composição curável fotocrómica de modo a fabricar um artigo ótico (lente plástica fotocrómica) que foi coberto com um filme polimérico que contém o composto de cromeno disperso no mesmo (espessura de filme polimérico: 40  $\mu\text{m}$ ).

As seguintes propriedades fotocrómicas da lente plástica fotocrómica obtida foram avaliadas. Os resultados de avaliação obtidos utilizando-se o composto de cromeno do Exemplo 1 são mostrados na Tabela 7. As avaliações a seguir foram executadas a uma temperatura ambiente de 23 °C.

[1] Comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ): Esse é

o comprimento de onda de absorção máximo após o desenvolvimento de cor obtido por meio do espectrofotómetro (fotodetector de múltiplos canais instantâneo MCPD3000) junto à Otsuka Electronics Co., Ltd. e utilizado como um índice de cor no momento do desenvolvimento de cor.

[2] Densidade ótica de cor ( $A_0$ ): Essa é a diferença entre a absorbância  $\{\varepsilon(120)\}$  após 120 segundos de exposição no comprimento de onda de absorção máximo e absorbância  $\varepsilon(0)$  sob nenhuma exposição e é utilizada como um índice de densidade ótica de cor. Pode-se dizer que, na medida em que esse valor se torna maior, as propriedades fotocrómicas tornam-se melhores.

[3] Característica de pico duplo ( $A_Y/A_B$ ): Esse é o rácio da densidade ótica de cor ( $A_Y$ : valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ ) a uma faixa amarela (que tem um comprimento de onda de absorção máximo a 430 a 530 nm) e a densidade ótica de cor ( $A_B$ : valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ ) a uma faixa azul (que tem um comprimento de onda de absorção máximo a 550 a 650 nm) e é utilizada como um índice da característica de pico duplo.

[4] Meio-período de desbotamento [ $\tau_{1/2}$  (s)]: Esse é um tempo exigido para a redução da absorbância no comprimento de onda de absorção máximo de uma amostra a  $1/2$  de  $\{\varepsilon(120)-\varepsilon(0)\}$  quando a exposição é interrompida após 120 segundos de exposição e utilizado como um índice da velocidade de desbotamento. Na medida em que esse tempo se torna mais curto, a velocidade de desbotamento torna-se maior.

[5] Final da absorção  $\{\lambda_0\}$ : Após a lente plástica fotocrómica obtida sob as condições acima ser utilizada como uma amostra e ser mantida no escuro por um dia, a transmitância de luz ultravioleta ( $T\%$ ) a 300 a 800 nm da amostra é medida com um espectrofotómetro visível ultravioleta (UV-2550 junto à Shimadzu Corporation) à temperatura ambiente. Uma linha tangente é desenhada na

curva de absorção de luz ultravioleta obtida para garantir que a transmitância ( $T\%$ ) da curva de absorção de luz ultravioleta passe de um ponto de 50% de modo a obter um comprimento de onda de absorção no qual a transmitância ( $T\%$ ) da linha tangente se torna 0 como o final da absorção (final da absorção do espectro de luz ultravioleta) e é utilizada como um índice da coloração inicial. Por exemplo, num artigo ótico tal como uma lente de óculos, na medida em que esse valor se torna menor, a coloração inicial torna-se mais fraca, e a transparência sob nenhuma exposição torna-se maior.

[6] Taxa residual ( $A_{50}/A_0 \times 100$ ): Um teste de promoção de deterioração foi feito na lente plástica fotocrómica obtida utilizando-se o medidor de clima de xenônio X25 junto à Suga Test Instruments Co., Ltd. por 50 horas. Posteriormente, a densidade ótica de cor acima é avaliada antes e após o teste medindo-se a densidade ótica de cor ( $A_0$ ) antes do teste e a densidade ótica de cor ( $A_{50}$ ) após o teste a fim de obter o rácio ( $A_{50}/A_0$ ) desses valores como a taxa residual que é utilizada como um índice de durabilidade de desenvolvimento de cor. Na medida em que a taxa residual se torna maior, a durabilidade de desenvolvimento de cor torna-se maior.

[7] Teste de resistência ao calor ( $\Delta YI$  e desvio de cor): Um teste de aquecimento é conduzido na lente plástica fotocrómica obtida a 110 °C por 12 horas para medir o índice de amarelidão e o desvio de cor da lente. Os métodos de medição são descritos a seguir.

[7-1] índice de amarelidão ( $\Delta YI$ ): O índice de amarelidão ( $YI$ ) antes do desenvolvimento de cor da amostra de lente é avaliado antes e após o teste de aquecimento. O medidor de diferença de cor (SM-4) junto à Suga Test Instruments Co., Ltd. é utilizado para essa medição. Como a diferença ( $\Delta YI = YI_{após} - YI_{antes}$ ) entre  $YI$  ( $YI_{após}$ ) após o teste e  $YI$  ( $YI_{antes}$ ) antes do teste é

maior, o índice de amarelidão após o teste torna-se maior.

[7-2] desvio de cor  $\{1 - (A'Y/A'B) / (A_Y/A_B)\}$ : A característica de pico duplo mostrada em [3] é medida antes do teste de aquecimento ( $A_Y/A_B$ ) e após o teste de aquecimento ( $A'Y/A'B$ ). Quanto ao desvio de cor pelo teste de aquecimento, na medida em que o valor de desvio de cor  $\{\text{desvio de cor} = 1 - (A'Y/A'B) / (A_Y/A_B)\}$  é maior, uma alteração no matiz desenvolvida pelo teste de aquecimento torna-se maior, o que significa que um desvio de cor se torna maior.

As lentes plásticas fotocrómicas foram obtidas, e as suas propriedades características foram avaliadas da mesma maneira que a descrita acima exceto que os compostos obtidos nos Exemplos 2 a 8 (n<sup>os</sup> 2 a 8) foram utilizados como compostos de cromeno. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

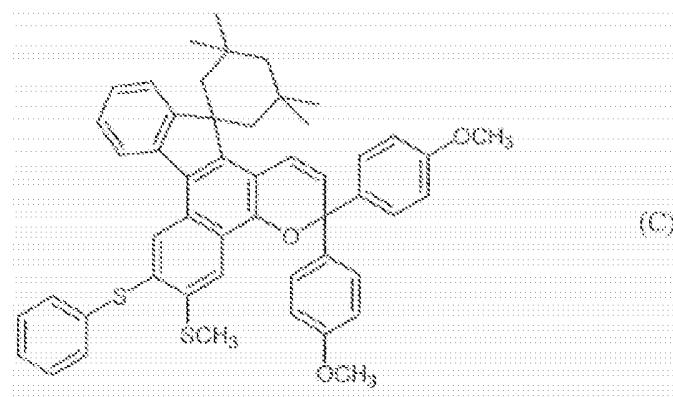
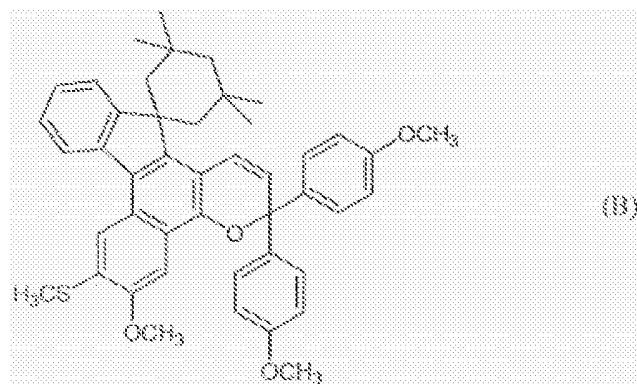
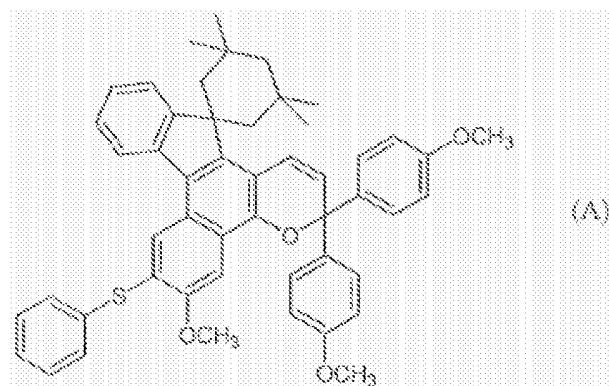
Tabela 7

Ex. de Composto	Comprimento de onda da absorção máxima	Densidade ótica da cor	Característica do pico duplo	Maior período de absorção desbotamento	Taxa final da absorção residual	Resistência ao calor	
Ex. 9 n° 1	461	0,77	1,33	40	410	89	1
	570	0,56		40		98	0
Ex. 10 n° 2	463	0,64	1,39	210	411	68	1,2
	576	0,46		111		98	0,02
Ex. 11 n° 3	458	0,66	1,35	43	410	86	1,6
	577	0,34		44		96	0,05
Ex. 12 n° 4	462	0,67	1,47	88	409	89	1,5
	573	0,59		67		66	0,01
Ex. 13 n° 5	491	0,59	1,04	35	409	97	1
	588	0,57		34		66	0
Ex. 14 n° 6	450	0,76	1,69	90	411	80	1,7
	563	0,65		99		79	0,08
Ex. 15 n° 7	450	0,79	1,41	44	412	86	1,4
	564	0,56		45		86	0,02
Ex. 16 n° 8	460	0,76	1,33	42	400	64	0,5
	569	0,57		41		95	0,03

Ex.: Exemplo

### Exemplos Comparativos 1 a 4

Para comparação, lentes plásticas fotocrómicas foram obtidas, e suas propriedades características foram avaliadas da mesma maneira que nos Exemplos exceto que os compostos representados pelas fórmulas a seguir (A), (B), (C) e (D) foram utilizados. Os resultados são mostrados na Tabela 8.



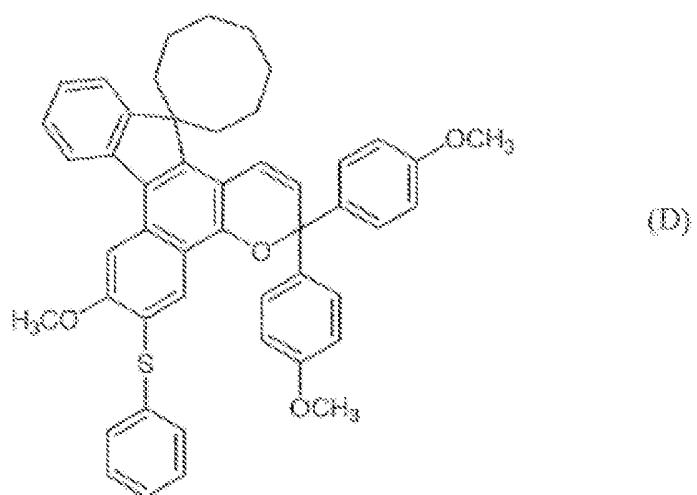


Tabela 8

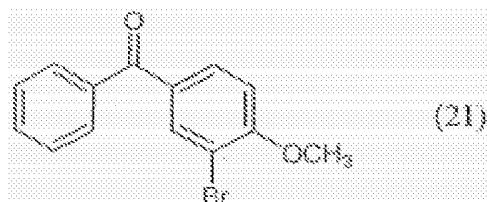
Composto n°	Comportamento de onda de absorção máxima	Densidade ótica do cor	Característica de pico duplo	Meio período de desbotamento	Taxa da absorção residual		Resistência ao calor
					$A_y/A_0$	$\tau_{1/2} \text{ (s)}$	
Ex. Cx. 1	8	461	0,75	62	0,10	75	$(A_y/A_0) \times 100 \text{ (%)} = 1,9$
		570	0,57	1,32		77	
Ex. Cx. 2	8	464	0,51	1,50	0,09	77	$(A_y/A_0) \times 100 \text{ (%)} = 1,9$
		573	0,34	50		82	
Ex. Cx. 3	C	481	0,63	1,54	0,11	82	$(A_y/A_0) \times 100 \text{ (%)} = 1,7$
		580	0,41	69		87	
Ex. Cx. 4	D	462	0,85	1,35	0,09	79	$(A_y/A_0) \times 100 \text{ (%)} = 2,2$
		573	0,63	90		78	

Ex. Cx.: Exemplo Comparativo

Entende-se que as lentes plásticas fotocrómicas dos Exemplos 9 a 16 obtidas utilizando-se os compostos de cromeno da presente invenção eram superiores na velocidade de desbotamento e na durabilidade em relação às lentes plásticas fotocrómicas do Exemplo Comparativo 1 (composto de cromeno representado pela fórmula (A) acima), Exemplo Comparativo 2 (composto de cromeno representado pela fórmula (B) acima), Exemplo Comparativo 3 (composto de cromeno representado pela fórmula (C) acima) e Exemplo Comparativo 4 (composto de cromeno representado pela fórmula (D) acima) enquanto têm alta resistência ao calor.

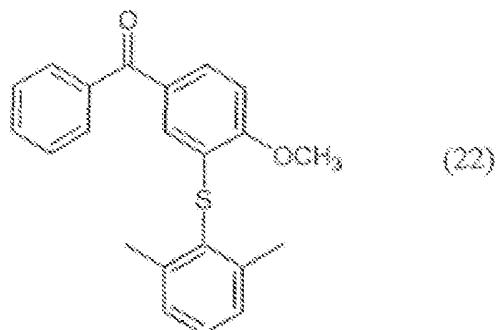
Exemplo 17 (produção do composto de naftol)

60,6 g (324,2 mmoles) de 2-bromoanisol foram adicionados por gotejamento a uma solução de diclorometano (350 ml) que contém 51,8 g (388,6 mmoles) de cloreto de alumínio e 45,6 g (324,3 mmoles) de cloreto de benzoílo que foi arrefecida até 0 °C. Após a adição, a mistura resultante foi agitada por 2 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (21) a seguir como 61,3 g (210,7 mmoles, rendimento de 75%) de um sólido amarelo.

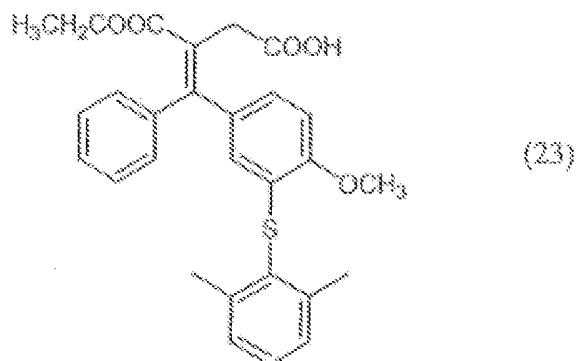


O derivado de benzofenona da fórmula (21) acima, 30,0 g (232,0 mmoles) de N-etil-N,N-di-isopropilamina, 3,91 g (4,2 mmoles) de tris(dibenzildenoacetonea)dipaládio, 4,7 g (8,4 mmoles) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno e 29,1 g (210,7 mmoles) de 2,6-dimetiltiobenzeno foram dissolvidos em 650 ml de tolueno numa atmosfera de argon e refluxados

por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (22) a seguir como 69,7 g (200,0 mmoles, rendimento de 95%) de um sólido amarelo.

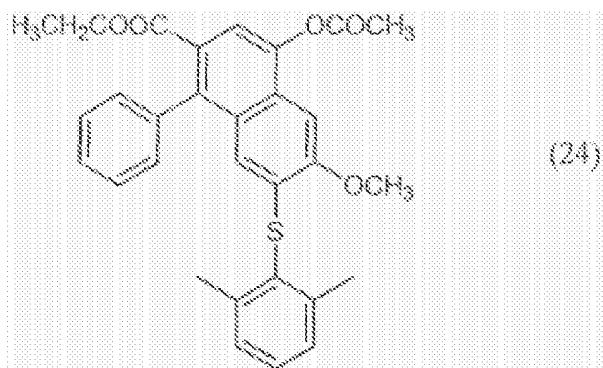


O derivado de benzofenona da fórmula (22) acima e 46,2 g (265,0 mmoles) de succinato de dietilo foram dissolvidos em 250 ml de tetra-hidrofuranô e aquecidos a 55 °C. Uma solução de tetra-hidrofuranô (250 ml) que contém 29,7 g (265,0 mmoles) de potássio-t-butóxido foi adicionada por gotejamento a essa solução e agitada por 1 hora. Após uma reação, a solução de reação resultante foi lavada com ácido clorídrico concentrado e depois com água, e o solvente foi removido para obter um composto representado pela fórmula (23) a seguir como 95,3 g (200,0 mmoles, rendimento de 100%) de óleo laranja.

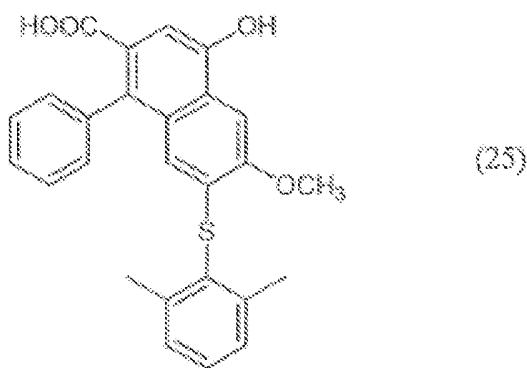


O composto acima da fórmula (23), 16,4 g (200,0 mmoles) de acetato de sódio e 102,9 g (1.000,0 mmoles) de

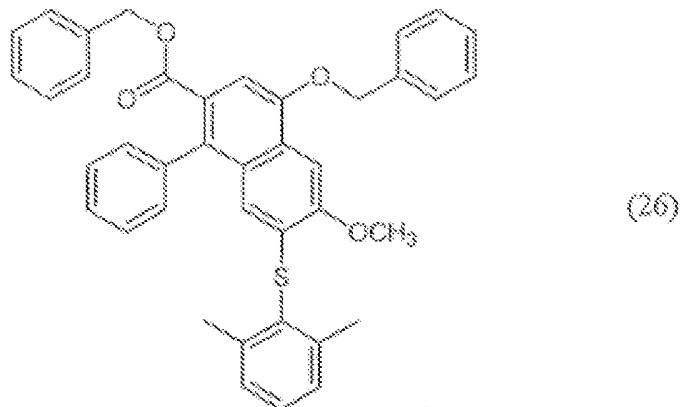
anidrido acético foram dissolvidos em 300 ml de tolueno e refluxados por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por recristalização com metanol de modo a obter um composto representado pela fórmula (24) a seguir como 21,0 g (42,0 mmoles, rendimento de 21 %) de um sólido laranja.



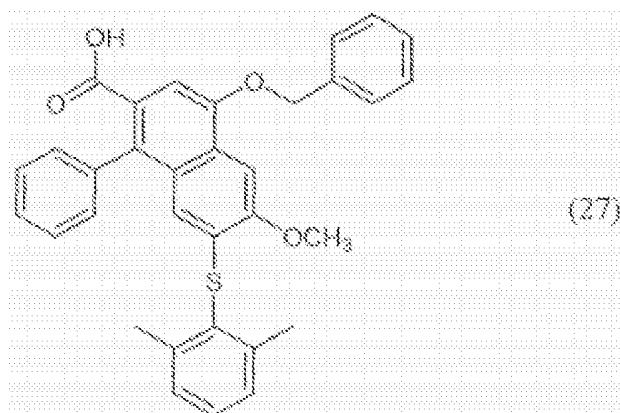
O composto acima da fórmula (24) foi disperso em 100 ml de metanol. 127 ml de uma solução aquosa que contém 25,2 g (630,0 mmoles) de hidróxido de sódio foram adicionados a essa dispersão e refluxados por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com ácido clorídrico concentrado e depois com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por reformação de pasta fluida com tolueno para obter um derivado de ácido carboxílico representado pela fórmula (25) a seguir como 16,6 g (38,6 mmoles, rendimento de 92%) de um sólido amarelo.



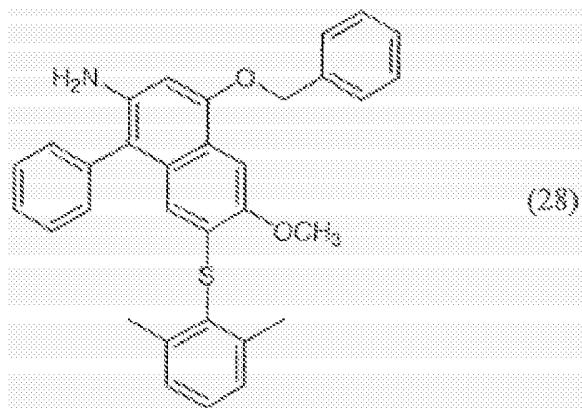
O composto acima da fórmula (25) e 14,8 g (107,4 mmoles) de cloreto de benzilo foram dissolvidos em 150 ml de N,N-dimetilformamida. 15,4 g (122,0 mmoles) de carbonato de potássio foram adicionados a essa solução, e a mistura resultante foi aquecida a 60 °C e agitada por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação resultante foi lavada com água, e o solvente foi removido para obter um composto representado pela fórmula (26) a seguir como 21,2 g (34,7 mmoles, rendimento de 90%) de óleo amarelo.



O composto acima da fórmula (26) foi disperso em 400 ml de álcool isopropílico. 150 ml de uma solução aquosa que contém 30,0 g (750,0 mmoles) de hidróxido de sódio foram adicionados a essa dispersão e refluxados por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com ácido clorídrico concentrado e, então, com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por reformação de pasta fluida com tolueno para obter um derivado de ácido carboxílico representado pela fórmula (27) a seguir como 17,5 g (33,7 mmoles, rendimento de 97 %) de um sólido amarelo.

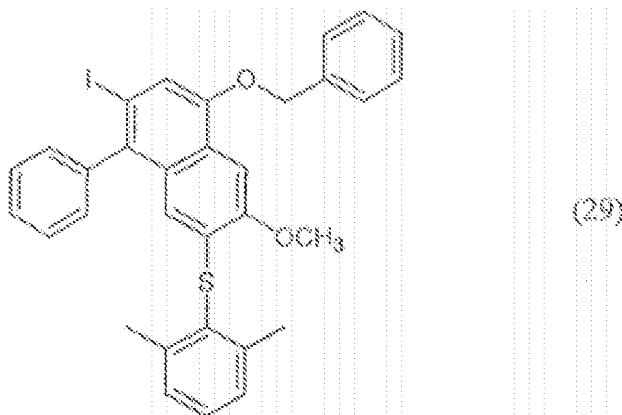


O composto acima da fórmula (27) foi disperso em 300 ml de tolueno. 90,0 g (891,1 mmoles) de trietilamina e 15,9 g (57,9 mmoles) de difenilfosforilazida foram adicionados a essa dispersão e agitados à temperatura ambiente por 2 horas. 20,0 g (435,3 mmoles) de etanol foram adicionados a essa solução para executar uma reação a 70 °C por 2 horas. 500 ml de etanol foram adicionados a essa solução, e, então, 74,7 g (1335,0 mmoles) de hidróxido de potássio foram adicionados e refluxados por 6 horas. Após uma reação, etanol foi removido por destilação à pressão normal, tetra-hidrofuranôlo foi adicionado, a solução de reação foi lavada com água, e o solvente foi removido para obter um composto representado pela fórmula (28) a seguir como 14,6 g (29,7 mmoles, rendimento de 88%) de um sólido amarelo.

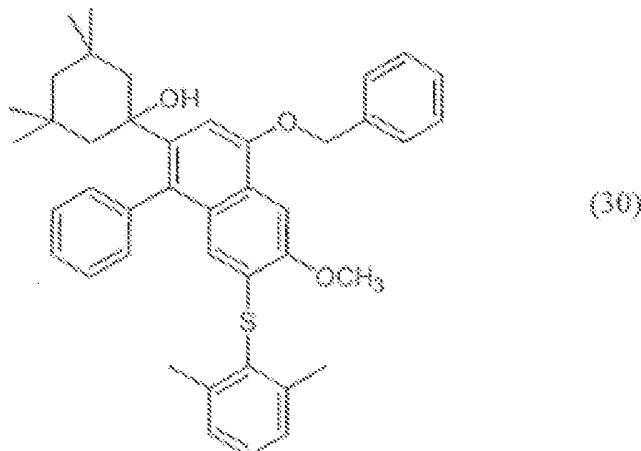


O composto acima da fórmula (28) foi disperso em 350 ml de acetonitrilo, e 113,7 g (187,1 mmoles) de uma solução

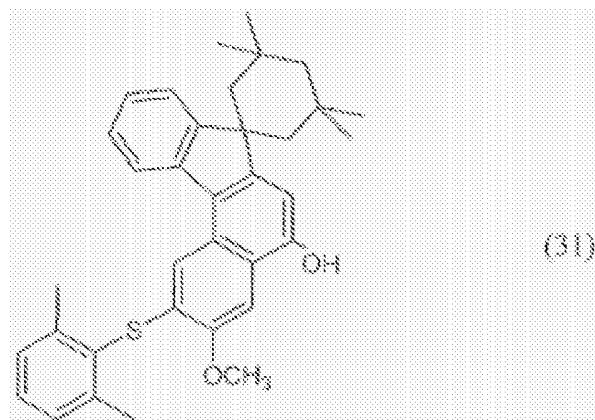
aquosa de ácido clorídrico a 6% foram adicionados e arrefecidos até 0 a 5 °C. 11,7 g (56,7 mmoles) de uma solução aquosa de nitrito de sódio a 33% foram adicionados a essa solução e agitados por 30 minutos. 47,1 g (283,5 mmoles) de uma solução aquosa de iodeto de potássio a 50% foram adicionados a essa solução e agitados à temperatura ambiente por 5 horas. Após uma reação, tolueno foi adicionado, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um composto representado pela fórmula (29) a seguir como 14,3 g (23,8 mmoles, rendimento de 80%) de um sólido amarelo.



O composto acima da fórmula (29) foi disperso em 600 ml de tolueno e arrefecido a -30 °C. 28,1 ml (44,9 mmoles) de n-butil lítio (solução de hexano a 1,6 M) foram adicionados por gotejamento a essa dispersão e agitados por 30 minutos. 14,8 g de uma solução de tolueno que contém 7,4 g (47,8 mmoles) de 3,3,5, 5-tetrametilciclo-hexanona foram adicionados por gotejamento a essa solução e agitados a 0 °C por 3 horas. Após uma reação, tolueno foi adicionado, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por reformação de pasta fluida com metanol para obter um composto representado pela fórmula (30) a seguir como 9,5 g (15,0 mmoles, rendimento de 63%) de um sólido amarelo.



O composto acima da fórmula (30) e 221,1 mg (0,9 mmoles) de ácido ( $\pm$ )-10-canforsulfônico foram dissolvidos em 150 ml de tolueno e refluxados por 30 minutos. Após a solução obtida ter sido deixada arrefecer até à temperatura ambiente, essa solução foi adicionada a 100 ml de uma solução de tolueno que contém 4,5 g (27,3 mmoles) de ácido p-toluenossulfônico aquecidos a 90 °C e refluxados por 4 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um composto de naftol representado pela fórmula (31) a seguir como 3,6 g (6,8 mmoles, rendimento de 45%) de um sólido amarelo.



Os valores de análise elementar desse produto foram 80,51 % de C, 7,21 % de H e 6,20 % de S que foram quase

iguais aos valores calculados de C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>S (C: 80,42 %, H: 7,33 %, S: 6,13 %).

Quando o espectro de ressonância magnética nuclear de protão do produto foi medido, o mesmo mostrou picos de 27H com base num grupo metóxi e um grupo alquilo a δ de cerca de 0,5 a 4,5 ppm e um pico de 10H com base em um protão aromático a δ de cerca de 5,0 a 9,0 ppm.

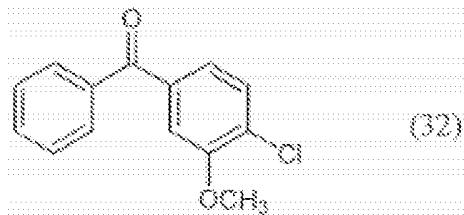
Acresce que, quando o espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C foi medido, o mesmo mostrou um pico com base no carbono de um anel aromático a δ de cerca de 110 a 160 ppm e um pico com base no carbono de um grupo alquilo a δ de cerca de 20 a 80 ppm.

Foi confirmado a partir desses resultados que o produto isolado era um composto representado pela fórmula (31) acima.

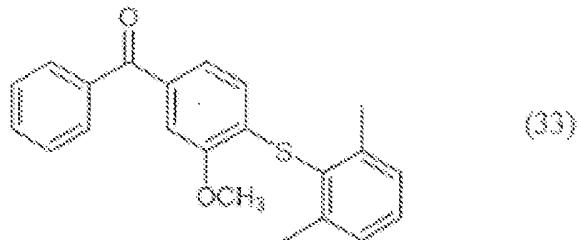
Esse composto é o composto de naftol utilizado no Exemplo 1 acima.

#### Exemplo 18 (produção do composto de naftol)

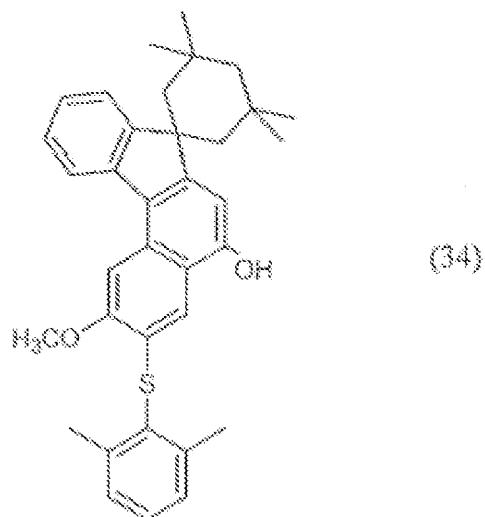
Após 8,7 g (357,06 mmoles) de Mg e uma pequena quantidade de iodo terem sido dissolvidos em 200 ml de THF, 71,9 g (324,6 mmoles) de 5-bromo-2-cloroanisol dissolvidos em 500 ml de THF foram adicionados por gotejamento à solução resultante. Após a adição, a mistura resultante foi refluxada por 3 horas para preparar um reagente de Grignard que foi, então, arrefecido até a temperatura ambiente. Após isso, o reagente de Grignard preparado foi adicionado por gotejamento a 50,2 g (357,06 mmoles) de cloreto de benzoílo e agitado por 5 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (32) a seguir como 32,0 g (129,8 mmoles, rendimento de 40%) de um sólido branco.



O composto acima da fórmula (32), 13,7 g (142,8 mmoles) de sódio-t-butóxido, 0,7 g (1,3 mmoles) de bis(dibenzilideneacetona)paládio, 1,75 g (1,3 mmoles) de 1-diciclo-hexilfosfino-2-di-t-butilfosfinoetil ferroceno e 17,9 g (129,8 mmoles) de 2, 6-dimetiltiobenzeno foram dissolvidos em 400 ml de tolueno numa atmosfera de argon e refluxados por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (33) a seguir como 41,1 g (118,1 mmoles, rendimento de 91%) de um sólido branco.



Quando a operação do Exemplo 17 foi repetida utilizando o derivado de benzofenona da fórmula (33) acima, um composto de naftol representado pela fórmula a seguir (34) foi obtido como 2,0 g (3,9 mmoles, rendimento de 3%) de um sólido amarelo.



Os valores de análise elementar desse produto foram 80,38% de C, 7,30% de H e 6,10% de S que foram quase iguais aos valores calculados de C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>S (C: 80,42%, H: 7,33%, S: 6,13%).

Quando o espectro de ressonância magnética nuclear de protão do produto foi medido, o mesmo mostrou picos de 27H com base num grupo metóxi e um grupo alquilo a δ de cerca de 0,5 a 4,5 ppm e um pico de 10H com base em um protão aromático a δ de cerca de 5,0 a 9,0 ppm.

Acresce que, quando o espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C foi medido, o mesmo mostrou um pico com base no carbono de um anel aromático a δ de cerca de 110 a 160 ppm e um pico com base no carbono de um grupo alquilo a δ de cerca de 20 a 80 ppm.

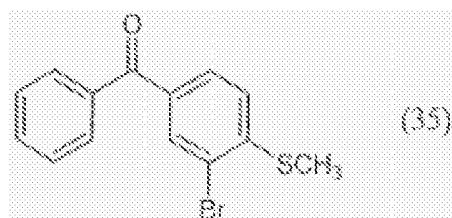
Foi confirmado a partir desses resultados que o produto isolado era um composto representado pela fórmula (34) acima.

Esse composto é um composto de naftol utilizado no Exemplo 8 acima.

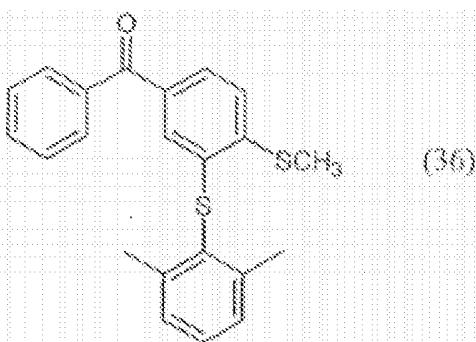
Exemplo 19 (produção do composto de naftol)

51,3 g (300 mmoles) de m-bromometiltiobenzeno foram adicionados por gotejamento a uma solução de diclorometano (350 ml) que contém 47,9 g (359, 6 mmoles) de cloreto de

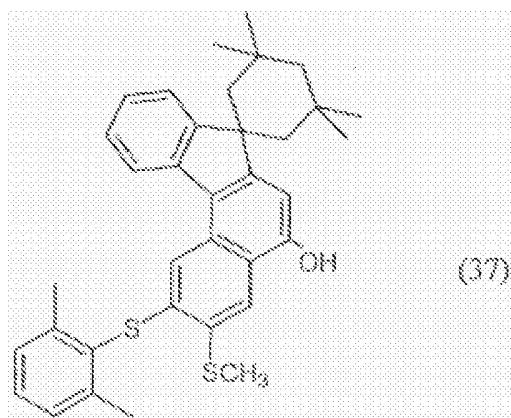
alumínio e 42,4 g (300 mmoles) de cloreto de benzoílo que foi arrefecida até 0 °C. Após a adição, a mistura resultante foi agitada por 2 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (35) a seguir como 58,1 g (189 mmoles, rendimento de 63%) de um sólido amarelo.



56,9 g (185 mmoles) do derivado de benzofenona acima da fórmula (35), 51,5 g (370 mmoles) de N-etil-N,N-diisopropilamina, 1,7 g (1,9 mmoles) de tris(dibenzildeneacetona)dipaládio, 2,1 g (3,7 mmoles) de 1,1'-bis(difenilfosfino) ferroceno e 28,1 g (203,5 mmoles) de 2,6-dimetiltiobenzep foram dissolvidos em 850 ml de tolueno numa atmosfera de argônio e refluxados por 3 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (36) a seguir como 60,7 g (166,5 mmoles, rendimento de 90%) de um sólido amarelo.



Quando a operação do Exemplo 17 foi repetida utilizando o derivado de benzofenona acima da fórmula (36), um composto de naftol representado pela fórmula a seguir (37) foi obtido como 1, 6 g (3,0 mmoles, rendimento de 3,1%) de um sólido amarelo.



Os valores de análise elementar desse produto foram 78,02% de C, 7,11% de H e 11,9% de S que foram quase iguais aos valores calculados de  $C_{35}H_{38}OS_2$  (C: 78,23%, H: 7,19%, S: 11,9%).

Quando o espectro de ressonância magnética nuclear de protão do produto foi medido, o mesmo mostrou picos de 28H com base num grupo metóxi e um grupo alquilo a  $\delta$  de cerca de 0,5 a 4,5 ppm e um pico de 10H com base em um protão aromático a  $\delta$  de cerca de 5,0 a 9,0 ppm.

Acresce que, quando o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  foi medido, o mesmo mostrou um pico com base no carbono de um anel aromático a  $\delta$  de cerca de 110 a 160 ppm e um pico com base no carbono de um grupo alquilo a  $\delta$  de cerca de 20 a 80 ppm.

Foi confirmado a partir desses resultados que o produto isolado era um composto representado pela fórmula (37) acima.

Esse composto é o composto utilizado no Exemplo 7.  
Exemplos 20 a 23 (produção dos compostos de naftol)

Os compostos de naftol mostrados na tabela abaixo foram sintetizados da mesma maneira que no Exemplo 17.

Quando as estruturas dos produtos obtidos foram analisadas utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que as mesmas eram compostos de naftol utilizados nos Exemplos mostrados nas Tabelas 1 a 3: A Tabela 9 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

Tabela 9

Exemplo nº	Composto de cromeno nº	Valores experimentais			Valores calculados			RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	S	C	H	S	
20	2	78,75	6,23	7,43	78,84	6,14	7,52	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 16H
21	3	77,80	6,15	6,45	77,70	6,11	6,48	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 20H
22	4	77,75	6,65	6,40	77,61	6,71	6,28	$\delta$ 5,5-9,0 10H
								$\delta$ 0,5-4,5 24H
23	6	77,90	6,93	6,23	77,83	6,92	6,11	$\delta$ 5,5-9,0 11H
								$\delta$ 0,5-4,5 25H

\*Composto de cromeno nº obtido utilizando-se o composto de naftol

#### Exemplos 24 a 46 (produção dos compostos de cromeno)

Os compostos de cromeno mostrados nas Tabelas 10 a 15 (Exemplos 24 a 46) foram sintetizados da mesma maneira que no Exemplo 1. Quando as estruturas dos produtos obtidos foram analisadas utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 1, foi confirmado que as mesmas eram compostos representados pelas fórmulas estruturais mostradas nas Tabelas 10 a 15. A Tabela 16 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

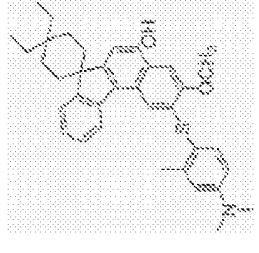
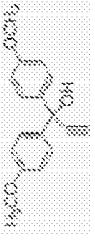
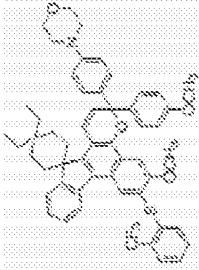
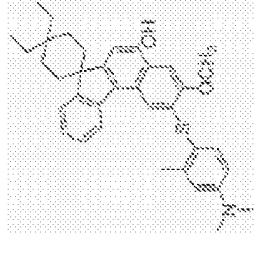
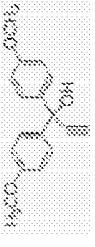
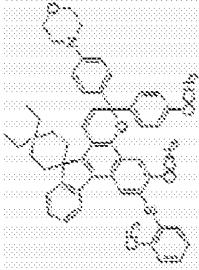
Tabela 1G

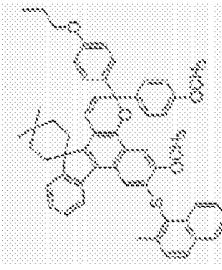
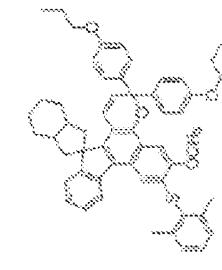
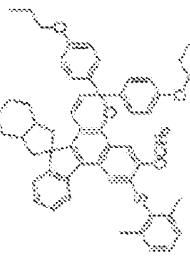
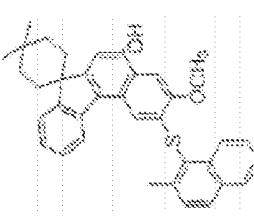
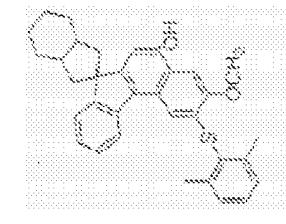
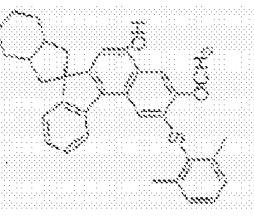
Exemplo nº	Composto nº	Materias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool preparálico		
24	nº 9				77
25	nº 10				75

Exemplo nº	Composto nº	Materias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propanólico		
26	nº 11				70
27	nº 12				73

Ex.: Exemplo

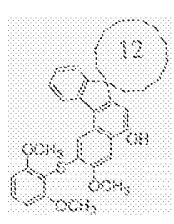
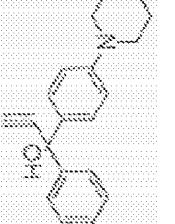
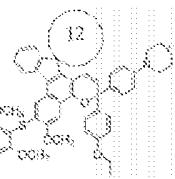
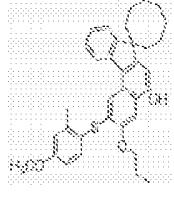
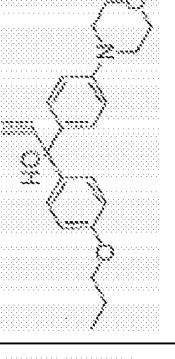
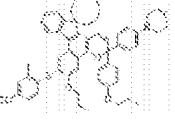
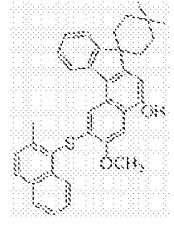
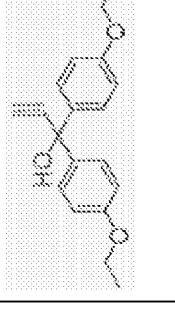
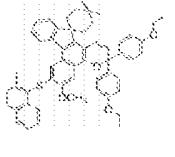
Tabela 11

Exemplo nº	Composto nº	Matérias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico		
28	nº 13				75
29	nº 14				66

Exemplo nº 14	Composto nº 30	Matrizes-primas		Produto (composto de cromo)	Rendimento (%)
		Composto de nafotol	Composto de álcool propanólico		
	nº 15				76
	nº 16				76

Ex.: Exemplo 14

Tabela 12

Ex. Exemplo	Composto nº	Matérias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico		
32	nº 17				74
33	nº 18				73
34	nº 19				73

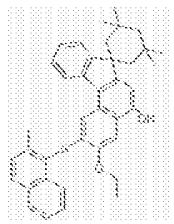
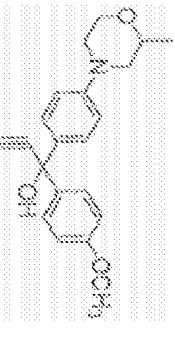
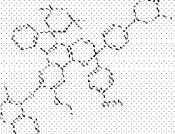
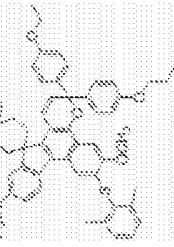
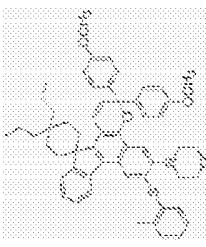
Ex. Exemplo	Composto nº	Matérias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico		
35	nº 20				70
Ex.: Exemplo					

Tabela 13

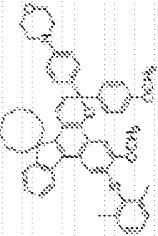
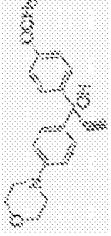
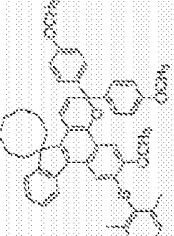
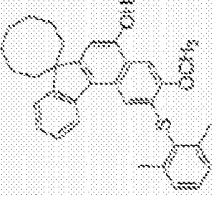
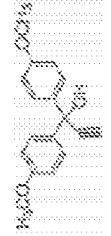
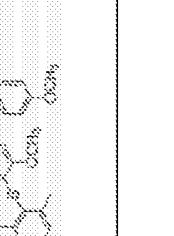
Exemplo nº	Composto nº	Materias-primas		Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico	
36	nº 21			71
37	nº 22			68

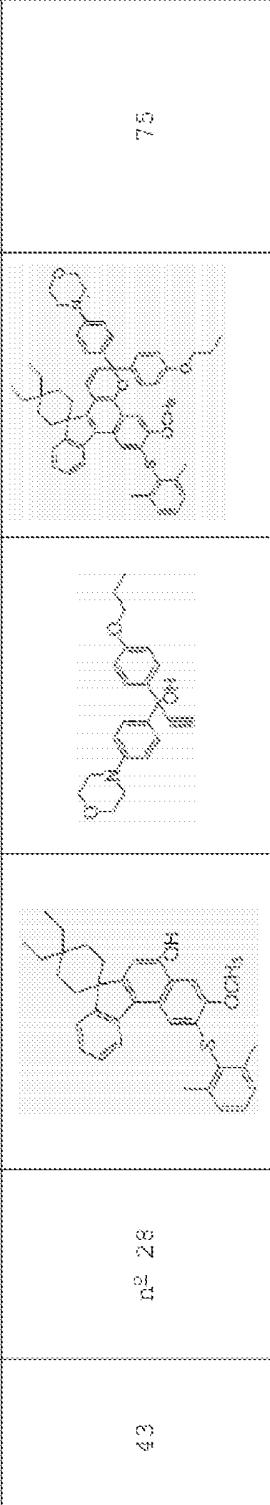
Exemplo nº	Composto n°	Matérias-primas	Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
38	nº 2.3	Composto de naftol Composto de álicoí propargílico		65
39	nº 2.4			69

Ex.: Exemplo

Co. nº: Número de composto

Tabela 14

Exemplo nº	Composto nº nº 25	Materias-primas		Produto (composto de álcool cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de náftol	Composto de álcool propargílico		
40					72
41	nº 26				73

Exemplo nº	Composto nº nº	Matérias-primas	Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
42	nº 27	Composto de naftol Composto de álcool propargílico		76
43	nº 28			75

Ex.: Exemplo

Tabela 15

Ex. Exemplo	Composto nº	Matérias-primas		Produto (composto de cromeno)	Rendimento (%)
		Composto de naftol	Composto de álcool propargílico		
44	nº 29				73
45	nº 30				71
46	nº 31				68

Ex.: Exemplo

Tabela 16

Ex. Exemplo	Composto nº	Valores calculados				Valores experimentais				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
24	nº 9	80,79	6,78		4,15	80,78	6,78		4,10	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 33H
25	nº 10	79,77	6,94	1,69	3,87	79,78	7,00	1,68	3,77	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 4211
26	nº 11	79,96	7,18	1,64	3,75	79,88	7,18	1,60	3,80	$\delta$ 5,5-9,0 1911 $\delta$ 0,5-4,5 4211
27	nº 12	79,76	7,18	1,64	3,75	79,72	7,15	1,56	3,77	$\delta$ 5,5-9,0 1911 $\delta$ 0,5-4,5 4211
28	nº 13	79,37	6,91	1,75	4,00	79,45	7,00	1,73	3,98	$\delta$ 5,5-9,0 18H $\delta$ 0,5-4,5 37H
29	nº 14	74,72	6,04	1,61	3,69	74,77	6,08	1,62	3,71	$\delta$ 5,5-9,0 20H $\delta$ 0,5-4,5 32H
30	nº 15	81,65	6,48		3,96	81,58	6,49		3,95	$\delta$ 5,5-9,0 22H $\delta$ 0,5-4,5 30H
31	nº 16	81,24	6,94		3,94	81,20	6,91		3,90	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 37H
32	nº 17	77,21	7,04	1,55	3,55	77,22	7,10	1,50	3,52	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 44H
33	nº 18	78,50	7,05	1,61	3,68	78,59	7,07	1,59	3,62	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 42H
34	nº 19	81,65	6,48		3,96	81,63	6,39		4,01	$\delta$ 5,5-9,0 22H $\delta$ 0,5-4,5 30H
35	nº 20	80,77	6,89	1,57	3,59	80,71	6,79	1,51	3,57	$\delta$ 5,5-9,0 22H $\delta$ 0,5-4,5 39H
36	nº 21	80,55	6,61		7,31	80,60	6,65		7,29	$\delta$ 5,5-9,0 24H $\delta$ 0,5-4,5 34H
37	nº 22	78,10	6,68	3,44	7,85	78,05	6,62	3,44	7,82	$\delta$ 5,5-9,0 19H $\delta$ 0,5-4,5 35H

Ex. Exemplo	Composto nº	Valores calculados				Valores experimentais				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
38	nº 23	79,58	7,16		3,79	79,55	7,12		3,75	$\delta$ 5,5-9,0 18H
										$\delta$ 0,5-4,5 42H
39	nº 24	79,85	7,12	1,73	3,85	79,87	7,06	1,66	3,81	$\delta$ 5,5-9,0 20H
										$\delta$ 0,5-4,5 39H
40	nº 25	79,57	6,68	1,75	4,01	79,57	6,66	1,76	4,04	$\delta$ 5,5-9,0 19H
										$\delta$ 0,5-4,5 34H
41	nº 26	80,61	6,49		4,30	80,58	6,52		4,32	$\delta$ 5,5-9,0 19H
										$\delta$ 0,5-4,5 29H
42	nº 27	79,87	7,06	1,66	3,81	79,39	6,72	1,51	3,57	$\delta$ 5,5-9,0 19H
										$\delta$ 0,5-4,5 40H
43	nº 28	79,96	7,18	1,64	3,75	79,9	7,21	1,68	3,72	$\delta$ 5,5-9,0 19H
										$\delta$ 0,5-4,5 42H
44	nº 29	81,12	7,29		3,87	81,15	7,32		3,82	$\delta$ 5,5-9,0 19H
										$\delta$ 0,5-4,5 41H
45	nº 30	76,28	6,28	1,68	3,84	76,32	6,32	1,71	3,80	$\delta$ 5,5-9,0 20H
										$\delta$ 0,5-4,5 32H
46	nº 31	78,47	6,79	1,45	6,65	78,45	6,70	1,42	6,61	$\delta$ 5,5-9,0 22H
										$\delta$ 0,5-4,5 43H

### Exemplos 47 a 69

(avaliação das propriedades físicas da lente plástica fotocrómica fabricada por método de revestimento)

As lentes fotocrómicas foram fabricadas, e as suas propriedades características foram avaliadas da mesma maneira que no Exemplo 1. Os resultados são mostrados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17

nº de Composto	Comprimento de onda de absorção máximo	$\lambda_0$	$A_g/A_{g0}$	Característica de pico duplo	Méio-período de desbotamento	$t_{1/2}$ (s)	$k_0$ (nm)	$(A_{g0}/A_0) \times 100$ (%)	$\Delta\chi$	$(A_g/A_{g0}) / (A_{g0}/A_0)$	Resistência ao calor
Ex. 9 47	462	1,03				82	410	83	1		0
	569	0,9				32		39			
Ex. 10 48	480	0,81				78	409	83	1,1		0
	589	0,79				79		39			
Ex. 11 49	460	0,77				78	401	88	0,5		0
	567	0,79				78		39			
Ex. 50 49	460	0,76				79	403	88	0,9		0
	589	0,78				78		39			
Ex. 51 51	462	0,77				82	412	83	1,3		0,07
	591	0,77				82		84			
Ex. 52 52	476	0,7				77	409	80	1,6		0,1
	583	0,76				77		90			
Ex. 53 53	466	1,01				88	412	87	1,1		0,08
	576	0,79				89					
Ex. 54 54	462	1,03				85	414	85	1		0
	571	0,77				95		84			
Ex. 55 55	475	0,84				99	210	84	1,4		0

Exemples

Tabela 18

Composto Ex.	Comprimento de onda de absorção máximo $\lambda_{\text{máx.}} (\text{nm})$	Densidade ótica de cor	Característica de pico duplo	Melhor período de desbotamento	Taxa residencial de absorção	Taxa residencial de absorção	Resistência ao caíor $(R_d/R_{d0}) / (R_{d0}/R_{d0})$
		$A_0$	$A_y/A_0$	$\tau_{1/2} (\text{s})$	$A_0 \text{ (nm)}$ $\times 100 (\%)$	$A_{y0} \text{ (nm)}$ $\times 100 (\%)$	
Ex. 59	$n^2 = 21$	462	0,89	1,44	92	86	1,1
		571	0,62		91	86	0,1
Ex. 60	$n^2 = 22$	461	0,89	1,44	93	73	1,2
		570	0,62		93	73	0,09
Ex. 61	$n^2 = 23$	460	0,98	1,51	99	80	1,1
		571	0,65		100	80	0,02
Ex. 62	$n^2 = 24$	470	0,67	1,40	35	87	0,6
		568	0,46		35	87	0,01
Ex. 63	$n^2 = 25$	475	0,76	1,01	85	88	1
		565	0,77		85	88	0
Ex. 64	$n^2 = 26$	460	0,88	1,42	92	89	0,9
		570	0,62		92	88	0
Ex. 65	$n^2 = 27$	480	0,76	0,97	60	68	1
		569	0,78		60	68	0
Ex. 66	$n^2 = 28$	479	0,76	0,97	63	68	1
		567	0,78		63	67	0
Ex. 67	$n^2 = 29$	463	1,03	1,30	63	410	66
					63	1	0

Número nº	Composto	Comprimento de onda de absorção máximo	Densidade ótica da cor	Característica do pico duplo	Mede-poxodo de descontamento	Final da absorção residual	Taxa residual	Resistência ao câncer
Ex. 68	nº 30	569	0,79		89		66	
		460	0,79	1,01	76	40%	95	
Ex. 69	nº 31	588	0,78		79	40%	84	1,6
		481	0,81	1,03	62	413	91	0,8
Ex.: Exemplo		589	0,81		61	60	1,7	

Entende-se que as lentes plásticas fotocrómicas dos Exemplos 47 a 69 que foram fabricadas utilizando os compostos de cromeno da presente invenção são superiores na velocidade de desbotamento e na durabilidade em relação às lentes plásticas fotocrómicas do Exemplo Comparativo 1 (composto de cromeno representado pela fórmula (A) acima), Exemplo Comparativo 2 (composto de cromeno representado pela fórmula (B) acima), Exemplo Comparativo 3 (composto de cromeno representado pela fórmula (C) acima) e Exemplo Comparativo 4 (composto de cromeno representado pela fórmula (D) acima) enquanto têm alta resistência ao calor.

**Exemplos 70, 75 e 83 (produção dos compostos de naftol)**

O Exemplo 70 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 24 na Tabela 10, o Exemplo 75 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 31 na Tabela 11, e o Exemplo 83 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 40 na Tabela 14, e esses compostos de naftol foram sintetizados pelo mesmo processo que no Exemplo 17. Quando as estruturas dos produtos obtidos foram analisadas utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que as mesmas eram compostos de naftol utilizados nos Exemplos mostrados nas tabelas. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

**Exemplo 71 (produção do composto de naftol)**

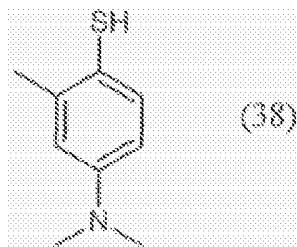
O Exemplo 71 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 26 na Tabela 10, e o composto naftol foi sintetizado pelo mesmo processo que no Exemplo 18. Quando a estrutura do produto obtido foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que a mesma era um composto de naftol utilizado no Exemplo mostrado na tabela. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados

obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

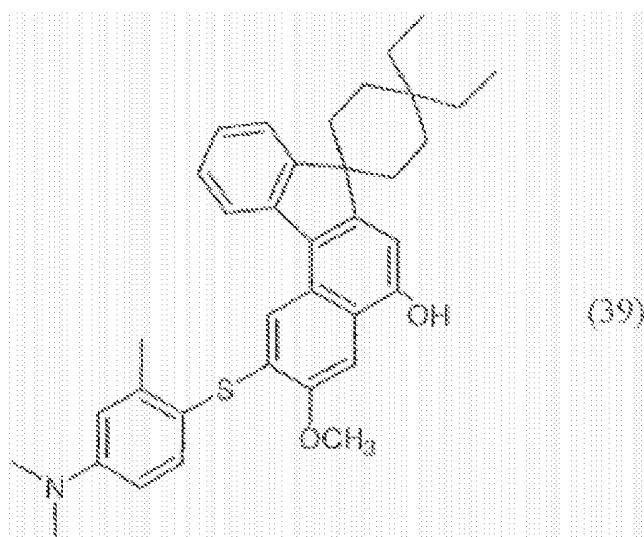
Exemplo 72 (produção do composto de naftol)

O Exemplo 72 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 28 na Tabela 11.

85,64 g (400 mmoles) de 4-bromo-N,N,3-trimetilanilina foram dissolvidos em 500 ml de éter dietílico e arrefecidos até -78 °C. 275,4 ml (440,0 mmoles) de n-butil lítio (solução de hexano a 1,6 M) foram adicionados por gotejamento a essa solução e agitados por 30 minutos. 64,1 g de uma solução de éter dietílico que contém 12,82 g (400 mmoles) de enxofre foram adicionados por gotejamento a essa solução e agitados a 0 °C por 3 horas. Após uma reação, éter dietílico foi adicionado, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de tiobenzeno representado pela fórmula (38) a seguir como 33,7 g (140 mmoles, rendimento de 35 %) de um sólido amarelo.



O derivado de tiobenzeno obtido e o derivado de benzofenona (21) foram acoplados um ao outro, e a operação do Exemplo 17 foi repetida para obter um composto de naftol representado pela fórmula (39) a seguir.



A estrutura desse composto foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17 a ser confirmado. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

Exemplos 73, 74, 76, 80, 83 e 84 (produção dos compostos de naftol)

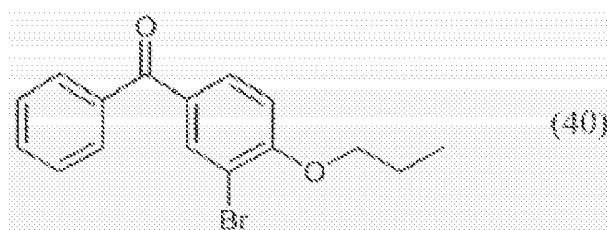
O Exemplo 73 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 29 na Tabela 11, o Exemplo 74 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 30 na Tabela 11, o Exemplo 76 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 32 na Tabela 12, o Exemplo 80 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 37 na Tabela 13, o Exemplo 83 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 40 na Tabela 14, e o Exemplo 84 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 45 na Tabela 15. Esses compostos de naftol foram sintetizados da mesma maneira que no Exemplo 72 exceto que 2-trifluorobromobenzeno, 2-metilbromonaftaleno, 1,2-dimetoxitiobenzeno, 3-bromo-4-metilpiridina, 2,6-dimetiltiobenzeno e 2-clorobromobenzeno foram utilizados como um material de partida no Exemplo 73, no Exemplo 74,

no Exemplo 76, no Exemplo 80, no Exemplo 83 e no Exemplo 84, respetivamente. Quando as estruturas dos produtos obtidos foram analisadas utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que as mesmas eram compostos de naftol utilizados nos Exemplos mostrados nas tabelas. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

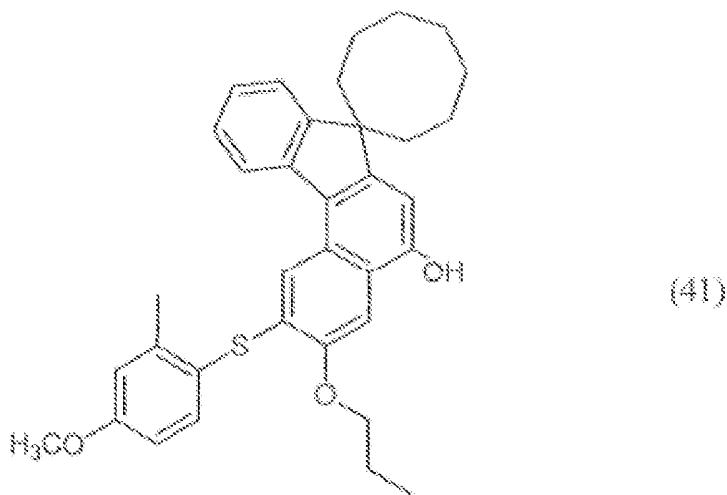
Exemplo 77 (produção do composto de naftol)

O Exemplo 77 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 33 na Tabela 12.

69,7 g (324,2 mmoles) de 1-bromo-2-propoxibenzeno foram adicionados por gotejamento a uma solução de diclorometano (350 ml) que contém 51,8 g (388,6 mmoles) de cloreto de alumínio e 45,6 g (324,3 mmoles) de cloreto de benzoílo que foi arrefecida até 0 °C. Após a adição, a solução resultante foi agitada por 2 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (40) a seguir como 67,3 g (210,7 mmoles, rendimento de 65%) de um sólido amarelo.



Quando a operação do Exemplo 17 foi repetida utilizando o derivado de benzofenona representado pela fórmula acima (40) e 4-metoxi-2-metiltiobenzeno, um composto de naftol representado pela fórmula (41) a seguir foi obtido.



A estrutura do produto obtido foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17 a ser confirmado. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

**Exemplo 82 (produção do composto de naftol)**

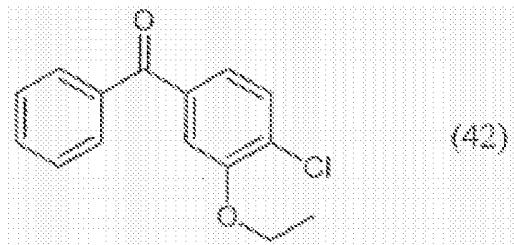
O Exemplo 82 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 39 na Tabela 13, e o composto de naftol foi sintetizado da mesma maneira que no Exemplo 17 exceto que 2-morfolinebromobenzeno foi utilizado como um material de partida. Quando a estrutura do produto obtido foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que a mesma era um composto de naftol utilizado no Exemplo mostrado na tabela. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

**Exemplo 78 (produção do composto de naftol)**

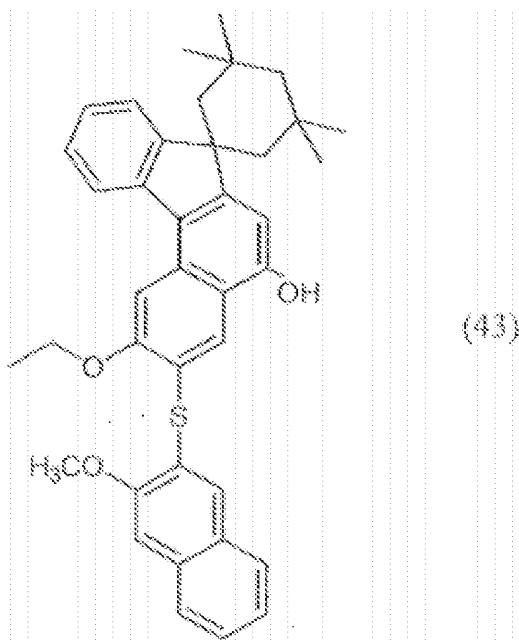
O Exemplo 78 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 35 na Tabela 12.

8,7 g (357,06 mmoles) de Mg e uma pequena quantidade

de iodo foram dissolvidos em 200 ml de THF, e 84,6 g (324,6 mmoles) de 1-bromo-4-cloro-3-etoxibenzeno dissolvidos em 500 ml de THF foram adicionados por gotejamento à solução resultante. Após a adição, a mistura resultante foi refluxada por 3 horas para preparar um reagente de Grignard que foi, então, arrefecido até a temperatura ambiente. Posteriormente, um reagente de Grignard que contém 50,2 g (357,06 mmoles) de cloreto de benzoílo foi adicionado por gotejamento ao produto obtido e agitado por 5 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (42) a seguir como 29,6 g (113,6 mmoles, rendimento de 35%) de um sólido branco.



2-Metiltionaftaleno foi sintetizado a partir de 2-metilbromonaftaleno da mesma maneira que no Exemplo 28, e a operação do Exemplo 18 foi repetida ao utilizar isso para obter um composto de naftol representado pela fórmula (43) a seguir.

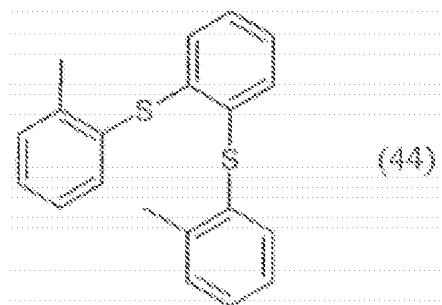


A estrutura desse composto foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17 a ser confirmado. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de <sup>1</sup>H característico desse composto.

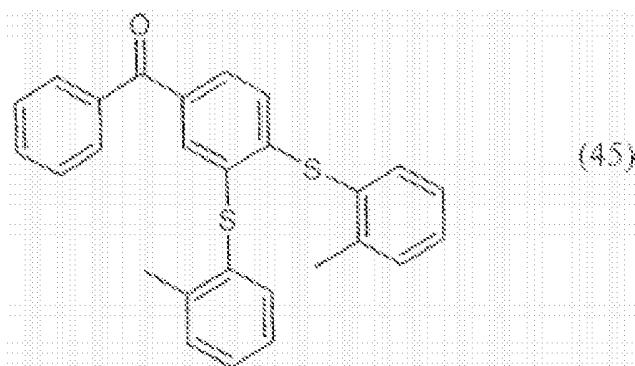
#### Exemplo 79 (produção do composto de naftol)

O Exemplo 79 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 36 na Tabela 13.

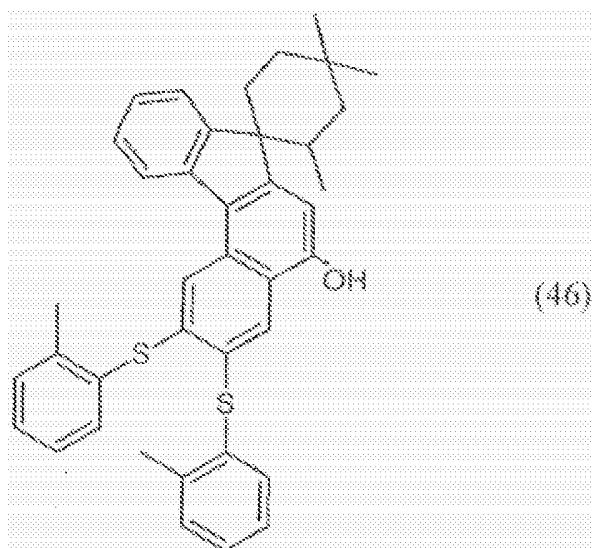
94,4 g (400 mmoles) de o-dibromobenzeno, 221,2 g (1.600,0 mmoles) de N-etil-N,N-di-isopropilamina, 7,3 g (8,0 mmoles) de tris(dibenzilideneacetona)dipaládio, 8,9 g (16,0 mmoles) de 1,1'-bis(difenilfosfino) ferroceno e 109,3 g (880 mmoles) de 2-dimetiltiobenzeno foram dissolvidos em 800 ml de tolueno e refluxados por 3 horas em atmosfera de argônio. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um composto representado pela fórmula (44) a seguir como 122,5 g (380 mmoles, rendimento de 95%) de um sólido amarelo.



O produto obtido foi acoplado ao cloreto de benzoílo da mesma maneira que no Exemplo 17 para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (45) a seguir como 29,9 g (70 mmoles, rendimento de 20%) de um sólido amarelo.



Quando a operação do Exemplo 17 foi repetida, um composto de naftol representado pela fórmula (46) a seguir foi obtido.



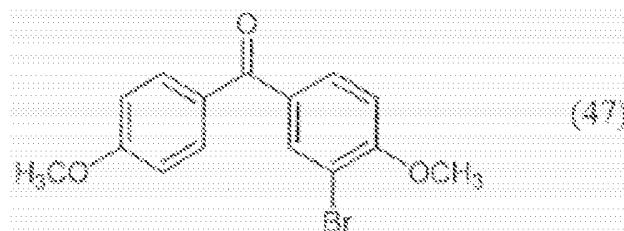
A estrutura do composto obtido foi analisada

utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17 a ser confirmado. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

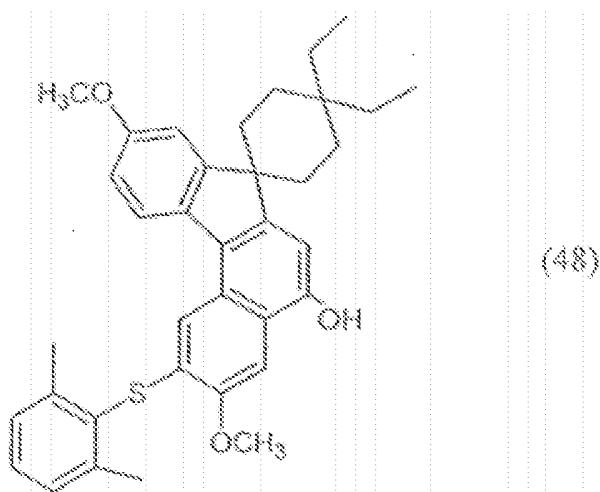
Exemplo 81 (produção do composto de naftol)

O Exemplo 81 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 38 na Tabela 13.

60,6 g (324,2 mmoles) de 2-bromoanisol foram adicionados por gotejamento a uma solução de diclorometano (350 ml) que contém 51,8 g (388,6 mmoles) de cloreto de alumínio e 55,31 g (324,3 mmoles) de cloreto de 3-metoxibenzoílo que foi arrefecida até 0 °C. Após a adição, a mistura resultante foi agitada por 2 horas. Após uma reação, a solução de reação foi lavada com água, o solvente foi removido, e o produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (47) a seguir como 67,7 g (210,7 mmoles, rendimento de 65%) de um sólido amarelo.



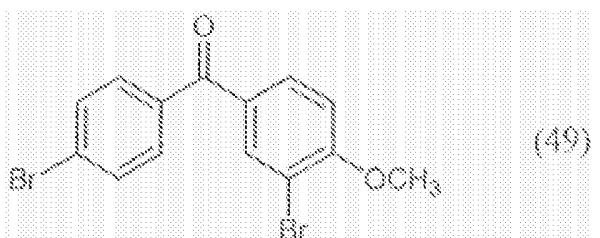
Quando a operação do Exemplo 17 foi repetida, um composto de naftol representado pela fórmula (48) a seguir foi obtido.



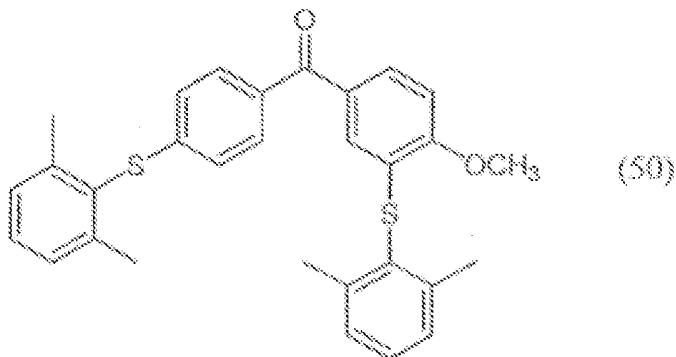
A estrutura do composto obtido foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17 a ser confirmado. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir da fórmula estrutural e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  característico desse composto.

**Exemplo 85** (produção do composto de naftol)

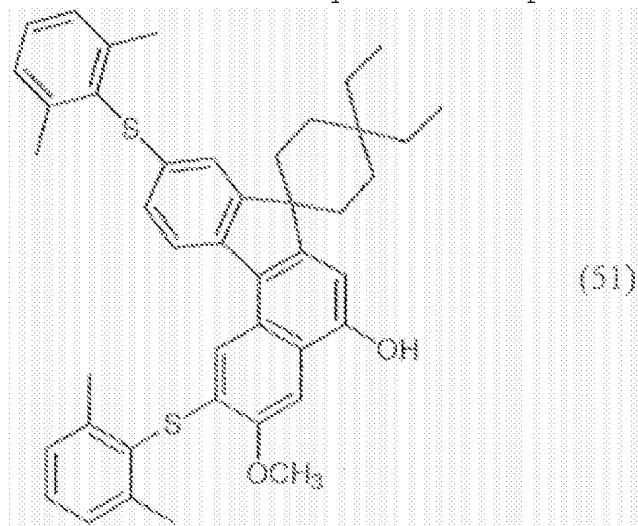
O Exemplo 85 é um exemplo de produção do composto de naftol do Exemplo 46 na Tabela 15, e esse composto de naftol foi sintetizado da mesma maneira que no Exemplo 17. O composto de naftol representado pela fórmula (49) a seguir foi obtido a partir de cloreto de 3-bromobenzoílo como um material de partida a um rendimento de 40%.



Posteriormente, esse composto de naftol foi acoplado ao 1,2-dimetiltiobenzeno da mesma maneira que no Exemplo 17 para obter um derivado de benzofenona representado pela fórmula (50) a seguir a um rendimento de 80%.



Um composto de naftol representado pela fórmula (51) a seguir foi obtido a partir do derivado de benzofenona da fórmula (50) da mesma maneira que no Exemplo 17.



Quando a estrutura do produto obtido foi analisada utilizando os mesmos meios de confirmação de estrutura que no Exemplo 17, foi confirmado que a mesma era um composto de naftol utilizado no Exemplo mostrado na tabela. A Tabela 19 mostra os valores de análise elementar, os valores calculados obtidos a partir das fórmulas estruturais e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  característicos desses compostos.

Tabela 19

Ex. nº	Composto de cromeno utilizado nº*	Valores experimentais				Valores calculados				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
70	9	80,40	7,37	6,15	80,42	7,33	6,13			$\delta$ 5,5- 9,0 10H
										$\delta$ 0,5- 4,5 28H
71	11	80,45	7,33	6,14	80,42	7,33	6,13			$\delta$ 5,5- 9,0 10H
										$\delta$ 0,5- 4,52 OH
72	13	78,36	7,49	2,54	5,81	78,45	7,55	2,48	5,72	$\delta$ 5,5- 9,0 9H
										$\delta$ 0,5- 4,5 32H
73	14	72,55	5,95		5,85	72,57	5,91		5,70	$\delta$ 5,5- 9,0 11H
										$\delta$ 0,5- 4,5 22H
74	15	81,47	6,47		6,08	81,47	6,46		6,04	$\delta$ 5,5- 9,0 13H
										$\delta$ 0,5- 4,5 21H
75	16	80,62	6,73		6,31	80,59	6,76		6,33	$\delta$ 5,5- 9,0 10H
										$\delta$ 0,5- 4,5 24H
76	17	76,21	7,28		5,49	76,25	7,26		5,50	$\delta$ 5,5- 9,0 10H

Ex. nº	Composto de cromeno utilizado nº*	Valores experimentais				Valores calculados				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)	
		C	H	N	S	C	H	N	S		
77	18	78,04	7,15	5,93	78,03	7,11	5,95	5,5- 9,0 10H	$\delta$ 0,5- 4,5 32H	$\delta$ 5,5- 9,0 10H	
78	20	81,78	7,04	5,80	81,75	7,05	5,50	5,5- 9,0 13H	$\delta$ 0,5- 4,5 27H	$\delta$ 5,5- 9,0 13H	
79	21	79,83	6,51	10,93	79,82	6,53	10,93	10,5- 9,0 15H	$\delta$ 0,5- 4,5 23H	$\delta$ 5,5- 9,0 15H	
80	22	77,76	6,92	2,75	6,29	77,70	6,93	2,78	6,27	$\delta$ 5,5- 9,0 10H	$\delta$ 5,5- 9,0 10H
81	23	78,22	7,29	5,80	78,24	7,31	5,75	5,5- 9,0 9H	$\delta$ 0,5- 4,5 31H	$\delta$ 5,5- 9,0 9H	
82	24	79,10	7,70	2,37	5,41	79,15	7,66	2,37	5,42	$\delta$ 5,5- 9,0 34H	$\delta$ 5,5- 9,0 34H
83	25	78,23	6,83		9,97	78,22	6,85		9,94	$\delta$ 5,5-	

Ex. nº	Composto de cromeno utilizado nº*	Valores experimentais				Valores calculados				RMN de $^1\text{H}$ (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
										9,0 13H
										$\delta$ 0,5- 4,5 31H
84	30	74,91	6,29	6,05	6,06	74,95	6,24	6,1	6,06	$\delta$ 5,5- 9,0 11H
										$\delta$ 0,5- 4,5 22H
85	31	78,38	7,04		9,73	78,32	7,01		9,75	$\delta$ 5,5- 9,0 9H
										$\delta$ 0,5- 4,5 37H
*Composto de cromeno nº obtido utilizando um composto de naftol Ex.: Exemplo										

#### Efeito da Invenção

O composto de cromeno da presente invenção tem alta estabilidade a uma alta temperatura, excelente durabilidade e alta velocidade de desbotamento em comparação a um composto convencional que tem um substituinte que contém enxofre. O composto de cromeno da presente invenção não amarela e não se altera no matiz desenvolvido mediante a exposição mesmo quando o mesmo é disperso em uma matriz sólida polimérica e mantido, por exemplo, a 90 °C por 3 dias. Também, mesmo quando é mantido a 110 °C por 12 horas, o mesmo raramente se altera.

Portanto, por exemplo, quando o composto de cromeno da presente invenção é utilizado para fabricar uma lente fotocrómica, uma lente fotocrómica cujo dano térmico no momento de um tratamento de superfície é geralmente reduzido e que exibe durabilidade alta o suficiente para

resistir à utilização a longo prazo e desempenho extremamente alto de modo que a mesma colora profunda e rapidamente quando se mover para o exterior e desbote para regressar para sua cor original rapidamente quando se mover de volta para o interior pode ser fabricada.

**DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO**

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

**Documentos de patente referidos na descrição**

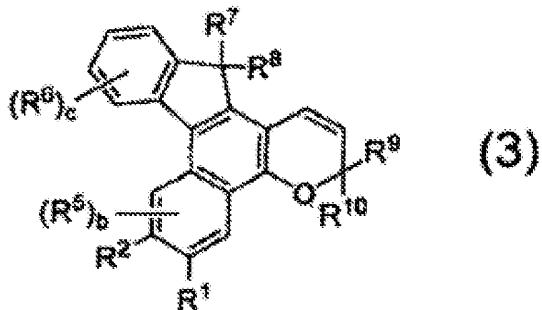
- WO 2005028465 A [0004]
- WO 2010065393 A [0004]
- WO 2011016582 A [0004] [0005]
- US 20090309706 A [0004]
- WO 0160881 A [0093]

**Documentos de não patente citados na descrição**

- *Journal of Organic Chemistry*, 2004, vol. 69 (10), 3282-3293 [0093]
- *Synthetic Communications*, 1993, vol. 23 (16), 2241-2249 [0093]

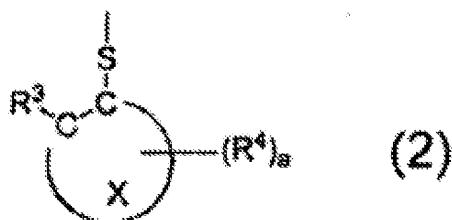
### REIVINDICAÇÕES

1. Composto de cromeno que é representado pela seguinte fórmula (3) :



em que

(i) cada um de entre  $R^1$  e  $R^2$  é um substituinte que contém enxofre representado pela seguinte fórmula (2) ;



(Na fórmula acima, o anel X é um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático,  $R^3$  e  $R^4$  são, cada um independentemente, um grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao anel X ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto, átomo de halogéneo, grupo arilóxi ou grupo arilo, "a" é um número inteiro de 0 a 4, e, quando "a" é de 2 a 4, uma pluralidade de  $R^4$ 's pode ser igual ou diferente).

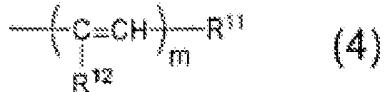
(ii)  $R^1$  é um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima, (2) e  $R^2$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto

membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 7 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo; ou

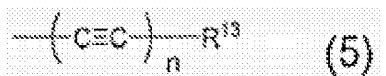
(iii)  $R^2$  é um substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima, (2) e  $R^1$  é um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que contém um átomo de azoto membro de anel e ligado ao átomo de carbono na posição 6 por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo;

$R^5$  e  $R^6$  são, cada um independentemente, um grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tem um átomo de azoto membro de anel e ligado a um anel aromático ligado ao mesmo por meio do átomo de azoto, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi, grupo arilo ou substituinte que contém enxofre representado pela fórmula acima (2),  $R^7$  e  $R^8$  são, cada um independentemente, um átomo de hidrogénio, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo alcoxialquilo, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halogéneo, grupo aralquilo, grupo aralcóxi, grupo arilóxi ou grupo arilo, e  $R^7$  e  $R^8$ , juntamente com o átomo de carbono na posição 13 ligado ao

mesmo, podem formar um anel de hidrocarboneto alifático que tem 3 a 20 átomos de carbono de membro de anel, anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel de hidrocarboneto alifático, anel heterocíclico que tem 3 a 20 átomos de membro de anel ou anel policíclico condensado que tem um anel de hidrocarboneto aromático ou anel heterocíclico aromático condensado ao anel heterocíclico, R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são, cada um independentemente, um grupo representado pela fórmula (4) a seguir, grupo representado pela fórmula (5) a seguir, grupo arilo, grupo heteroarilo ou grupo alquilo,



(Na fórmula acima, R<sup>11</sup> é um grupo arilo ou grupo heteroarilo, R<sup>12</sup> é um átomo de hidrogénio, grupo alquilo ou átomo de halogéneo, e "m" é um número inteiro de 1 a 3.)



(Na fórmula acima, R<sup>13</sup> é um grupo arilo ou grupo heteroarilo, e "n" é um número inteiro de 1 a 3.), R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> podem formar um anel de hidrocarboneto alifático juntamente com o átomo de carbono ligado ao mesmo, "b" é um número inteiro de 0 a 2, "c" é um número inteiro de 0 a 4, quando "b" for 2, dois R<sup>5</sup>'s podem ser iguais ou diferentes, e, quando "c" for 2 a 4, uma pluralidade de R<sup>6</sup>'s pode ser igual ou diferente.

2. Composto de cromeno, de acordo com a reivindicação 1, em que, na fórmula acima (3), R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup> formam um anel de hidrocarboneto alifático juntamente com o átomo de carbono na posição 13 ligado ao mesmo, e o anel de hidrocarboneto alifático tem 3 a 20 átomos de carbono de membro de anel e

pode ter pelo menos um substituinte selecionado a partir do grupo que consiste em grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcóxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo e átomo de halogéneo.

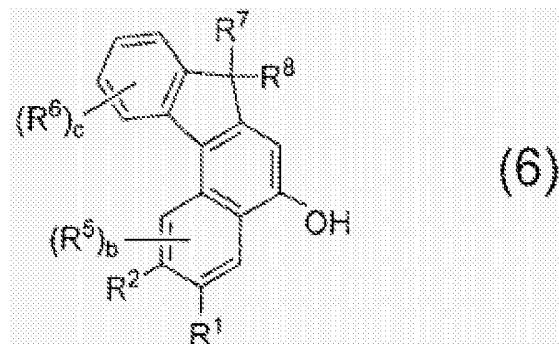
3. Composição curável fotocrómica que compreende o composto de cromeno, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, e um monómero polimerizável.

4. Artigo ótico fotocrómico que tem um produto moldado polimérico que compreende o composto de cromeno, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, disperso no mesmo como um membro constituinte.

5. Artigo ótico fotocrómico, de acordo com a reivindicação 4, que tem uma alteração de índice de amarelidão ( $\Delta YI$ ) após o mesmo ser mantido a 110 °C por 12 horas de 2 ou menos e não se altera substancialmente no matiz desenvolvido no tempo de exposição.

6. Artigo ótico que tem um substrato ótico em que toda ou parte de pelo menos uma superfície do mesmo é coberta com um filme polimérico que compreende o composto de cromeno, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, disperso no mesmo como um membro constituinte.

7. Composto de naftol representado pela seguinte fórmula (6)



(6)

(Na fórmula acima,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "b" e "c" são conforme definido na fórmula acima (3).)