(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/184649 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 221/18 (2006.01) *C07D 241/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/010725

(22) 国際出願日： 2020年3月12日(12.03.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-046213 2019年3月13日(13.03.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

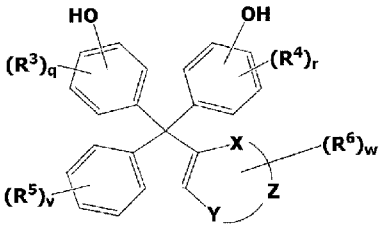
(72) 発明者: 師岡 直之 (**MOROOKA Naoyuki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
中山 貴文(**NAKAYAMA Takafumi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** SOLVATE AND METHOD FOR PRODUCING SOLVATE

(54) 発明の名称： 溶媒和物及び溶媒和物の製造方法



(57) **Abstract:** Provided as a material able to produce an optical member, such as a lens having a high light transmittance, is a solvate of a compound represented by general formula 1, wherein the solvent contains a nitrogen atom-containing organic compound having a molecular weight of 200 or less and the value obtained by dividing the number of carbon atoms in the nitrogen atom-containing organic compound by the sum of the number of nitrogen atoms and the number of oxygen atoms is 5 or less. In the formula, X and Y each independently denote a heteroatom or a carbon atom, but at least one of X and Y is a nitrogen atom, Z denotes an atom group which forms a 5- to 7-membered ring together with X-C=C-Y and includes at least one type of atom selected from between a carbon atom and a heteroatom, R^3 to R^6 denote substituent groups, q and r are integers between 0 and 4, v is an integer between 0 and 4, and w is an integer of 0 or greater.

(57) 要約：光透過率が高いレンズ等の光学部材を製造することができる材料として、一般式１で表される化合物の溶媒和物であって、溶媒が、分子量が２００以下である窒素原子含有有機化合物を含み、窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った値が５以下である溶媒和物が提供される；式中、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に、ヘテロ原子又は炭素原子であり、ただし、Ｘ及びＹの少なくとも１つは窒素原子であり、ＺはＸ－Ｃ＝Ｃ－Ｙとともに５～７員環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される少なくとも１種を含む原子群を表し、R^3～R^6は、置換基を表し、ｑ及びｒは０～４の整数であり、ｖは０～４の整数であり、ｗは０以上の整数である。

WO 2020/184649 A1

［続葉有］

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 溶媒和物及び溶媒和物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶媒和物及び溶媒和物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、カメラ、ビデオカメラあるいはカメラ付携帯電話、テレビ電話あるいはカメラ付ドアホンなどの撮像モジュールの光学部材にはガラス材料が用いられていた。ガラス材料は様々な光学特性を備えており、環境耐性に優れるため好ましく用いられてきたが、軽量化や小型化が容易ではなく、加工性や生産性が悪いという欠点を有していた。これに対し、樹脂硬化物は、大量生産が可能であり、加工性にも優れているため、様々な光学部材に用いられるようになってきている。

[0003] 近年、撮像モジュールの小型化に伴い、撮像モジュールに用いられる光学部材を小型化することが求められているが、光学部材を小型化していくと、色収差の問題が生じる。そこで、樹脂硬化物を用いた光学部材においては、硬化性組成物の原料モノマーや添加物によりアッベ数を調整して色収差の補正を行うことが検討されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、ジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有する化合物を含む硬化性組成物から、低アッベ数である硬化物を成形できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：ＷＯ２０１７／１１５６４９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１に記載の硬化物等の製造において、原料化合物の純度が高いと硬化物の光透過率が高く、レンズなどの光学部材としてより好ましい。

本発明は、レンズ等の光学部材の製造に用いることができる材料として、製造物の光透過率を上げることを可能とする材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者が上記課題の解決のため、鋭意検討を重ねていたところ、特許文献１に記載のようなジフェニルフルオレン骨格に類似するヘテロ原子含有骨格を有するフェノール化合物の純度を、特定の溶媒との溶媒和物とすることにより、容易に上げることができることを見出した。また、このようなフェノール化合物を中間体として純度の高い硬化性モノマーが製造できることを見出した。さらに、上記溶媒和物のテトラヒドロフランなどの溶媒への溶解性が高く、反応系が均一系となって、純度の高い生成物が得られることを見出した。本発明はこの知見に基づき、完成されたものである。

すなわち、本発明は以下の＜１＞～＜９＞を提供するものである。

[0008] ＜１＞一般式１で表される化合物の溶媒和物であって、

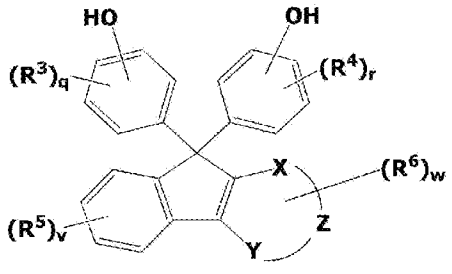
上記溶媒和物を構成する溶媒が、窒素原子含有有機化合物を含み、

上記窒素原子含有有機化合物は酸素原子を含んでいてもよく、

上記窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った値が５以下であり、

上記窒素原子含有有機化合物の分子量が２００以下である、上記溶媒和物；

[0009] [化1]



一般式1

[0010] 一般式１中、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、窒素原子又は炭素原子であり、ただし、Ｘ及びＹの少なくとも１つは窒素原子であり

；

ＺはＸ－Ｃ＝Ｃ－Ｙとともに５～７員環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される少なくとも１種を含む原子群を表し；

R^3～R^6はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｗは０以上の整数であり、ｗの最大数は、Ｘ－Ｃ＝Ｃ－ＹとＺが形成する環に置換可能な置換基の最大数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のR^3は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^3は互いに結合して環を形成してもよく；

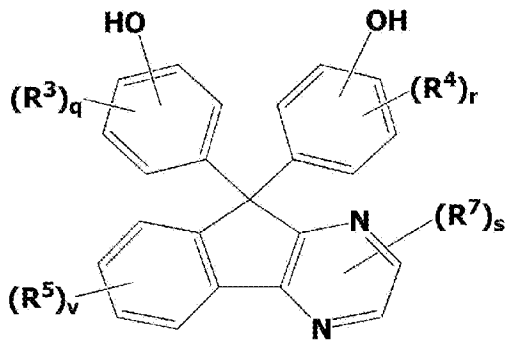
ｒが２～４の整数である場合、複数のR^4は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^4は互いに結合して環を形成してもよく；

ｖが２～４の整数である場合、複数のR^5は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^5は互いに連結して環を形成せず；

ｗが２～５の整数である場合、複数のR^6は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^6は互いに結合して環を形成してもよい。

＜２＞一般式１で表される化合物が一般式２で表される化合物である＜１＞に記載の溶媒和物；

[0011] [化2]



一般式2

[0012] 一般式２中、R^3、R^4、R^5、R^7はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｓは０～２の整数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のＲ[3]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[3]は互いに結合して環を形成してもよく；

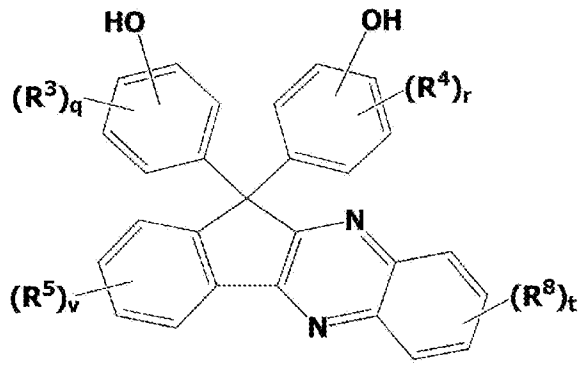
ｒが２～４の整数である場合、複数のＲ[4]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよく；

ｖが２～４の整数である場合、複数のＲ[5]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[5]は互いに連結して環を形成せず；

ｓが２である場合、２つのＲ[7]は同じであっても異なっていてもよく、２つのＲ[7]は互いに結合して環を形成してもよい。

＜３＞一般式１で表される化合物が一般式３で表される化合物である＜１＞又は＜２＞に記載の溶媒和物；

[0013] [化3]



一般式3

[0014] 一般式３中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[8]はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｔは０～４の整数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のＲ[3]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[3]は互いに結合して環を形成してもよく；

ｒが２～４の整数である場合、複数のＲ[4]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよく；

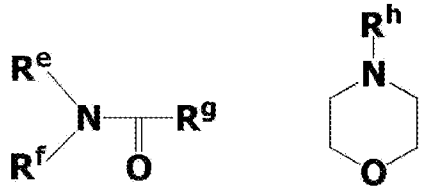
ｖが２～４の整数である場合、複数のＲ[5]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[5]は互いに連結して環を形成せず；

ｔが２～４の整数である場合、複数のＲ[8]は同じであっても異なっていてもよ

い。

＜４＞上記窒素原子含有有機化合物がピリジン、ピリミジン、ピラジン、一般式Ｂで表される化合物、及び一般式Ｃで表される化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上である＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の溶媒和物。

[0015] [化4]



一般式B 一般式C

[0016] 一般式Ｂ中、Ｒ^{e}、Ｒ^{f}、Ｒ^{g}はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基であり、

Ｒ^{e}及びＲ^{g}、又はＲ^{e}及びＲ^{f}は互いに結合し、環構造を形成してもよく、

一般式Ｃ中、Ｒ^{h}は水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基である。

＜５＞上記窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った上記値が５未満である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の溶媒和物。

＜６＞上記窒素原子含有有機化合物が、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、及びＮ－エチルピロリドンからなる群より選択されるいずれか１種以上である＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の溶媒和物。

＜７＞窒素原子含有有機化合物の含有量が、一般式１で表される化合物１００モル％に対して、１０～２００モル％である＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の溶媒和物。

＜８＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の溶媒和物の製造方法であって、

上記窒素原子含有有機化合物を溶媒として一般式１で表される化合物を晶析することを含む製造方法。

＜９＞一般式１で表される化合物を上記窒素原子含有有機化合物からなる溶媒に溶解させた後、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルからなる群より選択されるいずれか１種以上を含む溶媒を添加し、上記溶媒和物を析出させることを含む、＜８＞に記載の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明により、レンズ等の光学部材の製造に用いることができる一般式1で表される化合物を高純度で提供することができる溶媒和物、及び上記溶媒和物の製造方法が提供される。本発明の溶媒和物は光学部材等に用いることができる硬化物形成のための原料として、又は上記硬化物形成のための硬化性モノマーの製造中間体として用いることができる。本発明の溶媒和物はテトラヒドロフランなどの溶媒への溶解性も高いため、製造中間体として用いた場合に均一系での反応が可能となり、高純度かつ高収率で硬化性モノマーを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]化合物ｃ３の粉末Ｘ線回折測定結果を示す図である。

[図2]実施例１のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドがｃ３に溶媒和した溶媒和物結晶の粉末Ｘ線回折測定結果を示す図である。

[図3]実施例３のＮ－エチルピロリドンがｃ３に溶媒和した溶媒和物結晶の粉末Ｘ線回折測定結果を示す図である。

[図4]実施例１０のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドがｃ３に溶媒和した溶媒和物結晶の粉末Ｘ線回折測定結果を示す図である。

[図5]比較例１の結晶の粉末Ｘ線回折測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されない。

[0020] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本発明における

モノマーは、オリゴマー及びポリマーと区別され、重量平均分子量が１０００以下の化合物をいう。

[0021] ＜溶媒和物＞

本発明の溶媒和物は一般式１で表される化合物（フェノール化合物）の溶媒和物であり、一般式１で表される化合物と溶媒とからなる。本発明の溶媒和物において、一般式１で表される化合物は１種であっても２種以上であってもよいが、通常１種である。本発明の溶媒和物において溶媒は１種であっても２種以上であってもよく、１種であることが好ましい。

[0022] 本発明者らは、一般式１で表される化合物が、下記の特定の溶媒との溶媒和物とすることにより、高い純度で得られることを見出した。典型的には、上記の溶媒和物は、純度の高い結晶として単離することができるが、アモルファスとなることもあり、本発明の溶媒和物の状態又は形状は特に限定されない。本発明の溶媒和物は結晶であることが好ましい。

[0023] ［溶媒］

本発明の溶媒和物においては、溶媒和物を構成する溶媒が、分子量が２００以下である窒素原子含有有機化合物を含む。窒素原子含有有機化合物とはその構造式が炭素原子、水素原子及び窒素原子（Ｎ）を含んで構成される化合物である。窒素原子含有有機化合物はさらに酸素原子を含んでいてもよい。上記窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った値が５以下である。すなわち、本発明の溶媒和物を構成する溶媒は下記分子式で表される化合物を含む。

[0024] [化5]

$$C_aN_bO_cH_d$$

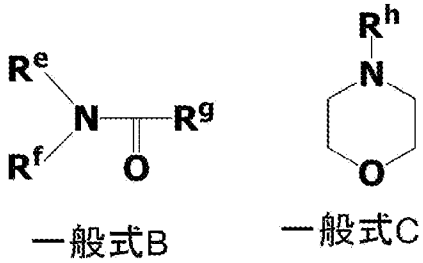
上記分子式において、ａ、ｂ、ｄは１以上の整数であり、ｃは０以上の整数であり、ａ／（ｂ＋ｃ）≦５を満たす。

[0025] 上記窒素原子含有有機化合物の分子量は２００以下であり、１８０以下であることが好ましく、１６０以下であることがより好ましい。また、窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を上記窒素原子の数と酸素原子の数との

和で割った上記値は５未満であることが好ましい。すなわち、上記分子式において、ａ／（ｂ＋ｃ）＜５であることが好ましい。

[0026] 上記窒素原子含有有機化合物の例としては、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、一般式Ｂで表される化合物、及び一般式Ｃで表される化合物が挙げられる。

[化6]



一般式Ｂ 一般式Ｃ

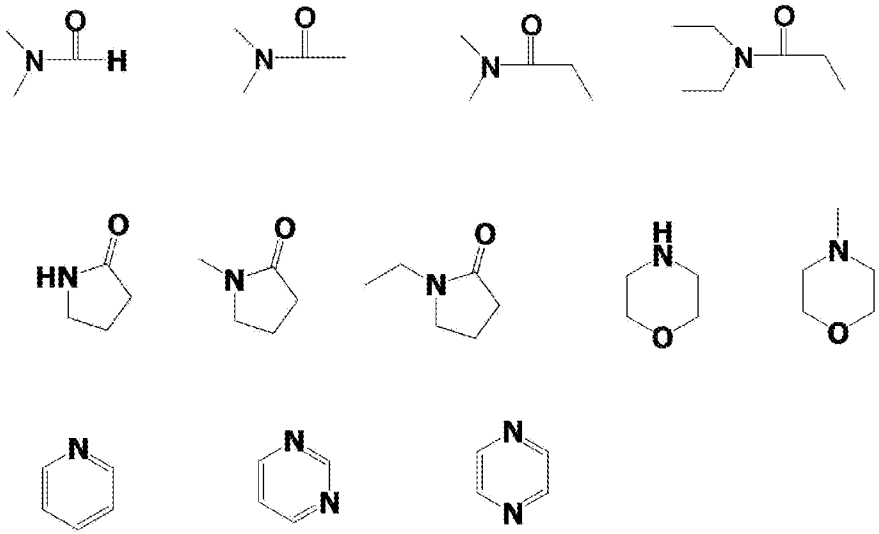
[0027] 一般式Ｂ中、Ｒ^{e}、Ｒ^{f}、Ｒ^{g}はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基であり、Ｒ^{e}とＲ^{g}、又はＲ^{e}とＲ^{f}は互いに結合し、環構造を形成してもよい。Ｒ^{e}、Ｒ^{f}は置換基を有してもよい炭化水素基であることが好ましく、Ｒ^{e}とＲ^{g}が互いに結合し、環構造を形成することも好ましい。一般式Ｃ中、Ｒ^{h}は水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基である。

上記置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。一般式Ｂ及び一般式Ｃにおける置換基を有してもよい炭化水素基としては、無置換の炭化水素基が好ましい。炭化水素基としては、炭素数１～５の分岐又は直鎖のアルキル基、炭素数１～６のシクロアルキル基、フェニル基、又はこれらの組み合わせが挙げられ、炭素数１～３の分岐又は直鎖のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が好ましい。一般式Ｂにおいて、Ｒ^{e}とＲ^{g}とが互いに結合して形成する環構造としては、ピロリジノン環などが挙げられる。また、Ｒ^{e}とＲ^{f}とが互いに結合して形成する環構造としては、ピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。Ｒ^{e}及びＲ^{f}は同一種の基であることが好ましい。

[0028] 上記窒素原子含有有機化合物の例としては以下に構造を示す、Ｎ，Ｎ－ジ

メチルホルムアミド（１．５）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（２）、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド（２．５）、Ｎ，Ｎ－ジエチルプロピオンアミド（３．５）、２－ピロリドン（２）、Ｎ－メチルピロリドン（２．５）、Ｎ－エチルピロリドン（３）、モルホリン（２）、Ｎ－メチルモリホリン（２．５）、ピリジン（５）、ピリミジン（２）、ピラジン（２）などが挙げられる。なお、括弧内の値は、化合物中の炭素原子の数を上記窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った値（ａ／（ｂ＋ｃ））である。

[0029] [化7]



[0030] このなかで、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、及びＮ－エチルピロリドンが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、及びＮ－エチルピロリドンがより好ましい。

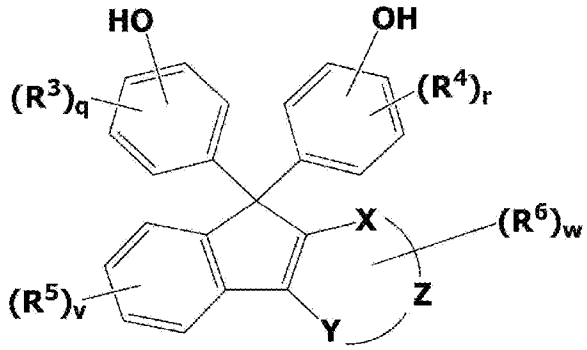
[0031] 本発明の溶媒和物における窒素原子含有有機化合物の含有量は、一般式１で表される化合物及び窒素原子含有有機化合物の種類により異なり、特に限定されないが、一般式１で表される化合物１００モル％に対して、３００モル％以下であればよく、１０～２００モル％であることが好ましい。

[0032] 本発明の溶媒和物における溶媒は、上記の窒素原子含有有機化合物以外の窒素原子を有する有機化合物を含んでいないことが好ましい。本発明の溶媒和物における溶媒は、窒素原子を有していない有機化合物を含んでいてもよ

い。窒素原子を有していない有機化合物としては、常温で液体である有機化合物であって一般的に溶媒として用いられる化合物が挙げられ、特に限定されない。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルが挙げられる。

[0033] ［一般式１で表される化合物］

[化8]



一般式１

[0034] 一般式１中、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、窒素原子又は炭素原子であり、ただし、Ｘ及びＹの少なくとも１つは窒素原子である。Ｘ及びＹにおいて、Ｒ^{6}が結合していない炭素原子は水素原子が結合してＣＨとなっていればよい。

ＺはＸ－Ｃ＝Ｃ－Ｙとともに５～７員環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される少なくとも１種を含む原子群を表す。Ｚにおいて、Ｒ^{6}が結合していない炭素原子は水素原子が結合してＣＨとなっていればよい。

[0035] Ｒ^3～Ｒ^{6}はそれぞれ独立に、置換基を表す。ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数である。ｖは０～４の整数であり、ｗは０以上の整数であり、ｗの最大数は、Ｘ－Ｃ＝Ｃ－ＹとＺが形成する環に置換可能な置換基の最大数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のＲ^{3}は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ^{3}は互いに結合して環を形成してもよく；

ｒが２～４の整数である場合、複数のＲ^{4}は同じであっても異なっていてもよ

く、複数のR^4は互いに結合して環を形成してもよく；

ｖが２～４の整数である場合、複数のR^5は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^5は互いに連結して環を形成せず；

ｗが２～５の整数である場合、複数のR^6は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^6は互いに結合して環を形成してもよい。

[0036] 一般式１中、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子であることが好ましい。また、Ｘ及びＹの両方が窒素原子であることがより好ましい。

一般式１中、ＺはＸ－Ｃ＝Ｃ－Ｙとともに５又は６員環を形成する原子群であることが好ましく、６員環を形成する原子群であることがより好ましい。また、Ｚは炭素原子及びヘテロ原子から選択される少なくとも１種を含む原子群であればよく、炭素原子を含む原子群であることが好ましく、炭素原子からなる原子群であることがより好ましい。

[0037] 一般式１中、R^3～R^6が表す置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シアノ基などを挙げることができる。

[0038] 本明細書において、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

本明細書において、アルキル基というときは、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、１－メチルブチル基、３－メチルブチル基、ヘキシル基、１－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基、ヘプチル基、１－メチルヘキシル基、５－メチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、１－メチルヘプチル基、ノニル基、１－メチルオクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、

ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。アルキル基を含む基（ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基等）中のアルキル基についても同様である。アルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0039] 本明細書において、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

[0040] 本明細書において、アリール基は、芳香族炭化水素環から、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。アリール基としては、炭素数６～１４のアリール基が好ましく、例としては、フェニル基、ビフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、３－アントラセニル基、４－アントラセニル基、９－アントラセニル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基、９－フェナントリル基等が挙げられる。これらのうち、フェニル基が好ましい。

[0041] 本明細書において、ヘテロアリール基は、芳香族複素環から、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。ヘテロアリール基の例としては、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基（好ましくは、２－ベンゾフラニル基）、ベンゾチアゾリル基（好ましくは２－ベンゾチアゾリル基）、ベンゾオキサゾリル基（好ましくは２－ベンゾオキサゾリル基）等が挙げられる。

[0042] 本明細書において、シクロアルキル基は、シクロアルカンから、任意の水素原子を１つ除いて得られる１価の基を表す。シクロアルキル基の例としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0043] R^3～R^6が表す置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシアノ基であることが好ましく、ハロゲン原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基、フェニル基又はシアノ基である

ことがより好ましく、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、フェニル基又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0044] 中でも、R^3及びR^4はそれぞれ独立にメチル基又はメトキシ基であることが好ましい。なお、複数のR^3もしくは複数のR^4は各々環を形成してもよく、この場合、置換する環と縮合環を形成してもよい。R^5はハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基であることが好ましい。R^6はハロゲン原子、メチル基、メトキシ基又はシアノ基であることが好ましい。また、複数のR^6は置換する環と縮合環を形成する基であることがより好ましい。

R^3～R^6が表す置換基は重合性基ではないことが好ましい。

[0045] 一般式１中、ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。ｖは０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。ｗは０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましい。

[0046] ｑが２～４の整数である場合、複数のR^3は同じであっても異なっていてもよい。複数のR^3は互いに結合して環を形成してもよいが、複数のR^3は互いに結合して環を形成していないことが好ましい。ｒが２～４の整数である場合、複数のR^4は同じであっても異なっていてもよい。複数のR^4は互いに結合して環を形成してもよいが、複数のR^4は互いに結合して環を形成していないことが好ましい。

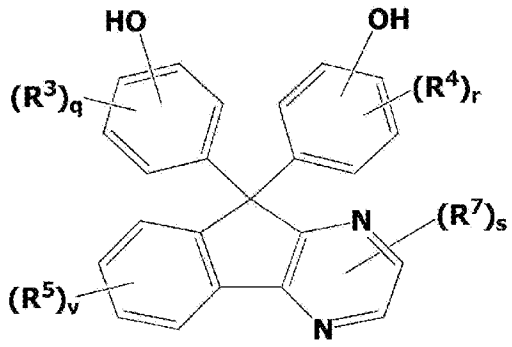
ｖが２～４の整数である場合、複数のR^5は同じであっても異なっていてもよい。また、複数のR^5は互いに連結して環を形成しない。

[0047] ｗが２～５の整数である場合、複数のR^6は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^6は互いに結合して環を形成してもよい。中でも、ｗが２～５の整数である場合、複数のR^6は互いに結合して、置換する環と縮合環を形成する基であることが好ましい。縮合環はさらに置換基を有していてもよく、この場合、置換基としては、R^6として挙げた置換基を好ましい置換基として例示できる。

[0048] 複数のＲ[6]が互いに結合して、置換する環と縮合環を形成する基である場合、縮合環を形成する環数は４以下であることが好ましく、３以下であることが好ましく、２であることが好ましい。縮合環を形成する環数を上記範囲とすることにより、化合物を含む硬化物の着色を抑制し易くなる。

[0049] 一般式１で表される化合物は、一般式２で表される化合物であることが好ましい。

[0050] [化9]



一般式2

[0051] 一般式２におけるＲ[3]～Ｒ[5]の定義及び好ましい範囲は、一般式１におけるＲ[3]～Ｒ[5]の定義及び好ましい範囲とそれぞれ同様である。

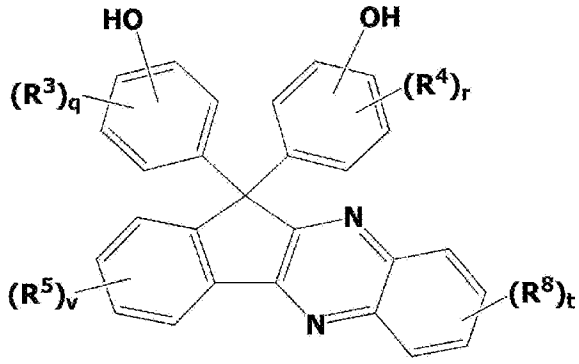
一般式２におけるｑ、ｒ、及びｖの定義及び好ましい範囲は、一般式１におけるｑ、ｒ、及びｖの定義及び好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式２中、Ｒ[7]は置換基を表す。置換基としては、上記Ｒ[3]～Ｒ[6]が表す置換基として挙げた置換基が挙げられる。一般式２において、ｓは０～２の整数を表し、２であることが好ましい。ｓが２であるとき、２つのＲ[7]は同じであっても異なっていてもよい。また、２つのＲ[7]は互いに連結して環を形成していてもよい。Ｒ[7]はシアノ基、フェニル基、ハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基であることが好ましく、シアノ基又はフェニル基であることがより好ましい。

[0052] 一般式１で表される化合物は、下記一般式３で表される化合物であることがより好ましい。

[0053]

[化10]



一般式3

[0054] 一般式３におけるR^3～R^5の定義及び好ましい範囲は、一般式１におけるR^3～R^5の定義及び好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式３におけるｑ、ｒ、及びｖの定義及び好ましい範囲は、一般式１におけるｑ、ｒ、及びｖの定義及び好ましい範囲とそれぞれ同様である。

一般式３中、R^8は置換基を表す。置換基としては、上記R^3～R^6が表す置換基として挙げた置換基が挙げられる。一般式３において、ｔは０～４の整数である。ｔが２～４の整数である場合、複数のR^8は同じであっても異なっていてもよい。ここで複数のR^8は互いに連結して環を形成しない。

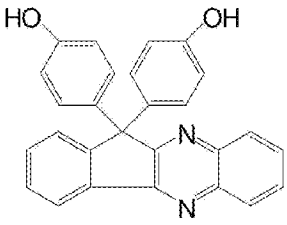
[0055] R^8はハロゲン原子、メトキシカルボニル基、メチル基又はメトキシ基であることが好ましく、ハロゲン原子、メチル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0056] ｔは０～２であることが好ましい。また、一般式３においては、ｖが０であり、かつｔが１又は２であることがより好ましく、ｖが０であり、かつｔが２であることがさらに好ましい。ｔが１であるときのR^8の置換位置は形成されているキノキサリン環の６位又は７位が好ましく、ｔが２であるときのR^8の置換位置は形成されているキノキサリン環の６位及び７位が好ましい。

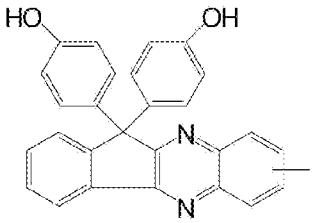
[0057] 以下において、本発明に好ましく用いられる一般式１で表される化合物の具体例を列挙するが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。なお、以下の化合物においてＭｅはメチル基を表す。

[0058]

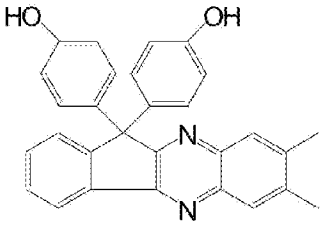
[化11]



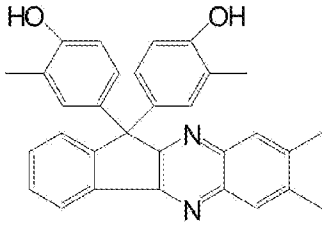
c1



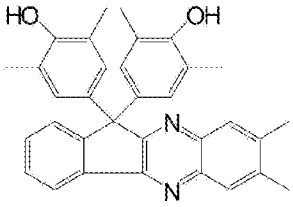
c2



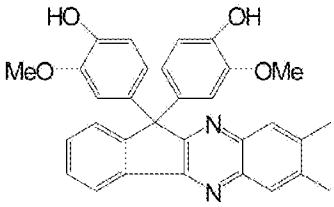
c3



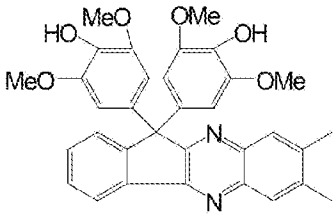
c4



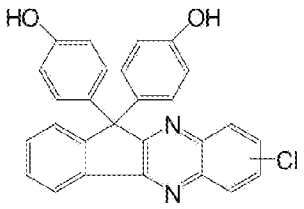
c5



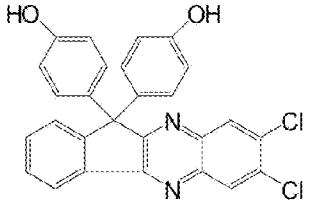
c6



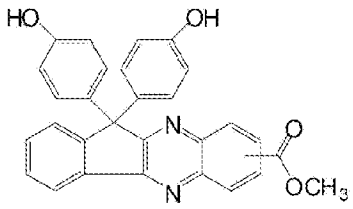
c7



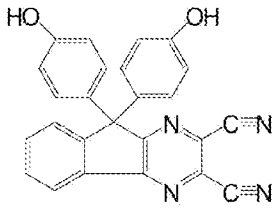
c8



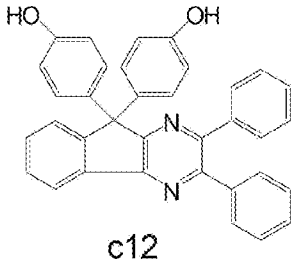
c9



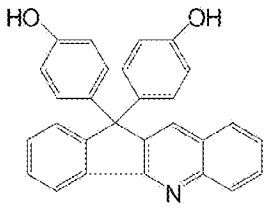
c10



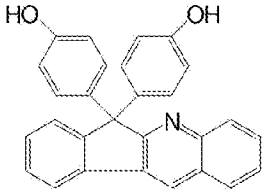
c11



c12



c13

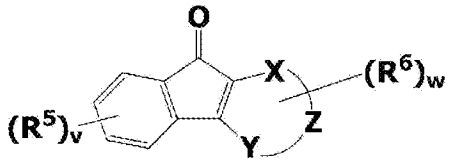


c14

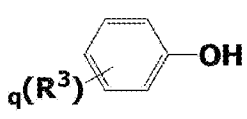
[0059] 上記化合物ｃ２、ｃ８、ｃ１０は、キノキサリン環の６位又は７位に置換基が結合している化合物の混合物である。

[0060] 一般式１で表される化合物は、例えば、ＷＯ２０１７／１１５６４９に記載の方法で製造することができる。すなわち、一般式４で表される化合物と一般式５及び／又は一般式６で表される化合物とを縮合させて製造することができる。上記の縮合反応は酸触媒及びチオール化合物を含む溶媒中で行うことが好ましい。

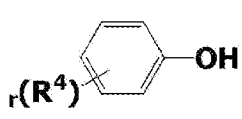
[0061] [化12]



一般式4



一般式5



一般式6

[0062] 一般式４、一般式５、一般式６中、Ｘ、Ｙ、Ｚ、R^3～R^6、ｑ、ｒ、ｖ、ｗの定義はそれぞれ一般式１における定義と同様である。

[0063] ［溶媒和物の合成方法］

本発明の溶媒和物は、一般式１で表される化合物を上記の分子量が２００以下である窒素原子含有有機化合物を含む溶媒、好ましくは窒素原子含有有機化合物からなる溶媒に溶解して晶析を行うことにより製造することができる。通常、一般式１で表される化合物を窒素原子含有有機化合物からなる溶媒に溶解させた後、貧溶媒を加えて本発明の溶媒和物を析出させることができる。貧溶媒の例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルが挙げられる。本発明の溶媒和物の製造に用いる一般式１で表される化合物としては、例えば、上述の一般式１で表される化合物の製造方法で得られた生成物の粗結晶をそのまま用いてもよい。

[0064] ［溶媒和物の用途］

一般式１で表される化合物はその構造中のヒドロキシ基を利用して重合性基を有する側鎖を有する化合物に誘導することができ、硬化性モノマーの製造中間体として有用である。ＷＯ２０１７／１１５６４９にも記載されているように、一般式１で表される化合物から誘導される硬化性モノマーを含む組成物の硬化物はレンズなどの光学部材に好ましく用いることができる。また、一般式１で表される化合物はそのままレンズなどの光学部材を製造するための硬化性組成物の一成分として用いることができる。上述のように、一般式１で表される化合物は上記の窒素原子含有有機化合物を含む溶媒との溶媒和物として純度の高い結晶を単離することができる。また、結晶として得られた溶媒和物はテトラヒドロフランなどの溶媒への溶解度が高く、製造中間体として用いた場合に均一系での反応が可能となり、高純度かつ高収率での硬化性モノマーを製造することができる。したがって、本発明の溶媒和物を用いて、光透過率の高いレンズなどの光学部材を容易に製造することができる。

実施例

[0065] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0066] ＜合成例＞

合成例１（化合物ｃ３）：

４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミン２６．６ｇ及びニンヒドリン３５．６ｇに対して、トルエン１５０ｍＬ、エタノール１２５ｍＬ、酢酸１００ｍＬを加えて７０℃で３時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却したのち、析出した結晶を濾取し、エタノールで洗浄、乾燥することで、中間体ｃ２Ａを４７ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ２．４９ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、２．５１ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、７．５２－７．５８ｐｐｍ（ｔ，１Ｈ）、７．７１－７．７６ｐｐｍ（ｔ，１Ｈ）、７．８５－７．９５ｐｐｍ（ｍ，３Ｈ）、８．０２－８．０８ｐｐｍ（ｄ，１Ｈ）

[0067] 中間体ｃ２Ａを２２ｇとフェノール３２ｇとをメタンスルホン酸２０ｍＬ及びアセトニトリル２０ｍＬに溶解させた。反応溶液を加温し、９０℃に保ちつつ、３－メルカプトプロピオン酸０．３ｍＬを滴下した。３時間攪拌後、アセトニトリル２００ｍＬ及び水１００ｍＬを添加し、反応溶液を４０℃で２時間撹拌した。析出した結晶を濾取し、アセトニトリル：水＝１ｖ：１ｖ混合液２００ｍＬで洗浄後、乾燥することで化合物ｃ３を２２ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）：δ２．４７ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、２．４９ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、６．６１－６．６７ｐｐｍ（ｄ，４Ｈ）、６．９５－７．０１ｐｐｍ（ｄ，４Ｈ）、７．５２－７．６２ｐｐｍ（ｍ，３Ｈ）、７．８４ｐｐｍ（ｓ，１Ｈ）、７．９３ｐｐｍ（ｓ，１Ｈ）、８．１２－８．１４ｐｐｍ（ｄ，１Ｈ）、９．４０ｐｐｍ（ｂｓ，２Ｈ）

[0068] 合成例２（化合物ｃ１）：

４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンをｏ－フェニレンジアミ

ンに変更した以外は化合物ｃ３の合成と同様の方法で化合物ｃ１を２８ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）：δ６．６１－６．６８ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、６．９５－７．０１ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、７．５０－７．７０ｐｐｍ（ｍ、３Ｈ）、７．７２－７．９０ｐｐｍ（ｍ、２Ｈ）、８．００－８．０８ｐｐｍ（ｄ、１Ｈ）、８．１２－８．２５ｐｐｍ（ｍ、２Ｈ）、９．４１ｐｐｍ（ｂｓ、２Ｈ）

[0069] 合成例３（化合物ｃ２）：

４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンを３，４－ジアミノトルエンに変更した以外は化合物ｃ３の合成と同様の方法で化合物ｃ２を２６ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）：δ２．５０ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、６．６１－６．６７ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、６．９５－７．０１ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、７．５２－７．６４ｐｐｍ（ｍ、４Ｈ）、７．８４－８．１４ｐｐｍ（ｍ、２Ｈ）、８．１４－８．２０ｐｐｍ（ｄ、１Ｈ）、９．４０ｐｐｍ（ｂｓ、２Ｈ）

[0070] 合成例４（化合物ｃ９）：

４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンを４，５－ジクロロ－１，２－フェニレンジアミンに変更した以外は化合物ｃ３の合成と同様の方法で化合物ｃ９を２１ｇ得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）：δ６．６１－６．６８ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、６．９５－７．０１ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、７．５２－７．７０ｐｐｍ（ｍ、３Ｈ）、８．１４－８．２０ｐｐｍ（ｄ、１Ｈ）、８．３９ｐｐｍ（ｓ、１Ｈ）、８．４５ｐｐｍ（ｓ、１Ｈ）、９．４４ｐｐｍ（ｂｓ、２Ｈ）

[0071] 合成例２（化合物ｃ１０）：

４，５－ジメチル－１，２－フェニレンジアミンを３，４－ジアミノ安息香酸メチルに変更した以外は化合物ｃ３の合成と同様の方法で化合物ｃ１０

を２１ｇ得た。

１Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）：δ３．９４ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、６．６１－６．６７ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、６．９５－７．０１ｐｐｍ（ｄ、４Ｈ）、７．５０－７．７５ｐｐｍ（ｍ、３Ｈ）、８．１９－８．３０ｐｐｍ（ｍ、３Ｈ）、８．５２－８．６０ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）、９．４３ｐｐｍ（ｂｓ、２Ｈ）

[0072] 実施例１

２ｇの化合物ｃ３にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを４ｍＬ加え、６０℃で１時間撹拌させることにより、化合物ｃ３を溶解させた。次いで、酢酸エチル８ｍＬ及びノルマルヘキサン８ｍＬを加え、５０℃で２時間撹拌した後、２５℃で１時間撹拌した。析出物を濾取し、酢酸エチル：ノルマルヘキサン＝１：１混合液１０ｍＬで洗浄後、６０℃で乾燥することで、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは１００モル％であった。

[0073] 実施例２

実施例１のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを Ｎ－メチルピロリドンに変更した以外は同様の方法で、Ｎ－メチルピロリドンが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、Ｎ－ジメチルピロリドンは１４０モル％であった。

[0074] 実施例３

実施例１のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを Ｎ－エチルピロリドンに変更した以外は同様の方法で、Ｎ－エチルピロリドンが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_6$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、Ｎ－エチルピロリドンは１７．５モル％であった。

[0075] 実施例４

実施例１のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドをピリジンに変更した以外は同様の方法で、ピリジン及び酢酸エチルが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、ピリジンは２６．５モル％、酢酸エチルは６．８モル％であった。

[0076] 実施例５

実施例１のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドをモルホリンに変更した以外は同様の方法で、モルホリン及び酢酸エチルが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、モルホリンは１００モル％、酢酸エチルは９０モル％であった。

[0077] 実施例６

実施例１の化合物ｃ３を化合物ｃ９に変更した以外は同様の方法で、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ９に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ９を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは１００モル％であった。

[0078] 実施例７

実施例１の化合物ｃ３を化合物ｃ２に変更した以外は同様の方法で、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ２に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ２を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは１００モル％であった。

[0079] 実施例８

実施例１の化合物ｃ３を化合物ｃ１０に変更した以外は同様の方法で、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ１０に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったとこ

ろ、化合物ｃ１０を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは１８５モル％であった。

[0080] 実施例９

実施例１の化合物ｃ３を化合物ｃ１に変更した以外は同様の方法で、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ１に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ１を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは１００モル％であった。

[0081] 実施例１０

２ｇの化合物ｃ３にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを４ｍＬ加え、６０℃で１時間撹拌することにより、化合物ｃ３を溶解させた。次いで、水１６ｍＬを加え、５０℃で２時間撹拌した後、２５℃で１時間撹拌した。析出物を濾取し、水１０ｍＬで洗浄後、６０℃で乾燥することで、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが化合物ｃ３に溶媒和した溶媒和物を得た。溶媒和物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドは６．８モル％であった。

[0082] 比較例１

２ｇの化合物ｃ３にメタンスルホン酸を４ｍＬ加え、６０℃で１時間撹拌することにより、化合物ｃ３を溶解させた。次いで、水６ｍＬ及びアセトニトリル１０ｍＬを加え、５０℃で２時間撹拌した後、２５℃で１時間撹拌した。析出物を濾取し、水：アセトニトリル＝１：１混合液１０ｍＬで洗浄後、６０℃で乾燥した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったところ、化合物ｃ３を１００モル％としたとき、メタンスルホン酸は０モル％であった。

[0083] 比較例２

２ｇの化合物ｃ３にＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルマロンアミドを４ｍＬ加え、６０℃で１時間撹拌させたが、化合物ｃ３がＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’

－テトラエチルマロンアミドに溶解しなかった。次いで、酢酸エチル８ｍＬ及びノルマルヘキサン８ｍＬを加え、５０℃で２時間撹拌した後、２５℃で１時間撹拌した。撹拌後の不溶物を濾取し、酢酸エチル：ノルマルヘキサン＝１：１混合液１０ｍＬで洗浄後、６０℃で乾燥することで得られた濾取物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったが、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルマロンアミドは観測されなかった。

[0084] 比較例３

Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルマロンアミドをＮ，Ｎ－ジメチルデカンアミドに変更した以外は比較例２と同様の方法で得られた濾取物について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったがＮ，Ｎ－ジメチルデカンアミドは観測されなかった。

[0085] 比較例４

Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルマロンアミドを１－メチルピペリジンに変更した以外は比較例２と同様の方法で得られた濾取物について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったが１－メチルピペリジンは観測されなかった。

[0086] 比較例５

Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルマロンアミドをトリエチルアミンに変更した以外は比較例２と同様の方法で得られた濾取物について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）を行ったがトリエチルアミンは観測されなかった。

[0087] 比較例６

合成例１で得られた化合物ｃ３をそのままで使用した。

[0088] （評価方法）

ＨＰＬＣ純度

島津製作所（株）製の高速液体クロマトグラフィー（ＳＰＤ－１０ＡＶＶＰ）を用い、下記条件にて結晶の純度を測定した。なお、結晶が溶媒和している場合は、溶媒由来のピークは差し引いてから、ＨＰＬＣ純度を算出し

た。

カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＯＤＳ－１００Ｚ　５μｍ（４．６ｍｍφ×１５０ｍｍ）（東ソー（株）製）

カラム温度：４０℃

溶離液：

アセトニトリル：純水：リン酸（体積比）

＝７００：３００：１

流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

検出波長：２５４ｎｍ

注入量：１０μＬ

サンプル濃度：５ｍｇ／５０ｍｌとなるように溶離液で希釈

[0089] 透過率測定

島津製作所（株）製の分光光度計（ＵＶ－２５５０）を用い、下記条件にて波長４５０ｎｍにおける結晶の透過率を測定した。４５０ｎｍにおける透過率が高いほど、結晶の黄色の着色が少ないことを示す。

セル：角型石英セル（光路長：１ｃｍ）

サンプル濃度：５０．０ｍｇ／５０ｍＬとなるように結晶をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液で希釈

ブランク：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液

[0090] テトラヒドロフラン溶解性：

実施例１～１０、比較例１～６の結晶５０ｍｇに対し、テトラヒドロフランを混合し、室温における結晶の溶解性を評価した。結晶中に含まれる溶媒量を差し引いた値をＷ（単位＝ｍｇ）としたとき、

Ａ：　Ｗに対し、２５ｍＬ未満のテトラヒドロフランで完全に溶解する。

Ｂ：　Ｗに対し、２５ｍＬ未満のテトラヒドロフランで完全に溶解しないが、２５ｍＬ以上、５０ｍＬ未満でテトラヒドロフランに溶解する。

Ｃ：　Ｗに対し、５０ｍＬのテトラヒドロフランで溶解しない。

[0091]

[表1]

	一般式1で表される化合物	溶媒和させる溶媒	溶媒和させる溶媒の分子量	溶媒和させる溶媒のa/(b+c)の値	一般式1で表される化合物100モル%に対する溶媒和した溶媒量/モル%	HPLC純度/%	透過率/%	テトラヒドロフラン溶解性
実施例1	c3	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	100	98.6	98.1	A
実施例2	c3	N-メチルピロリドン	99.13	2.5	140	98.5	97.4	A
実施例3	c3	N-エチルピロリドン	113.16	3	17.5	98.7	97.8	A
実施例4	c3	ピリジン(+酢酸エチル)	79.1	5	26.5(6.8)	98.4	94.8	A
実施例5	c3	モルホリン(+酢酸エチル)	87.12	2	100 (90)	97.5	98.1	A
実施例6	c9	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	100	98.1	97.3	A
実施例7	c2	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	100	97.5	98.5	A
実施例8	c10	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	185	98.5	97.7	A
実施例9	c1	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	100	98.9	98.9	A
実施例10	c3	N,N-ジメチルアセトアミド	87.12	2	6.8	96.3	92.1	B
比較例1	c3	メタンスルホン酸	-	-	0	95.1	76.5	C
比較例2	c3	N,N,N',N'-テトラエチルマロンアミド	214.3	2.75	0	95.2	75.5	C
比較例3	c3	N,N-ジメチルデカンアミド	199.3	5.5	0	95.4	74.3	C
比較例4	c3	1-メチルピペリジン	99.2	6	0	95.6	76.2	C
比較例5	c3	トリエチルアミン	101.19	6	0	94.9	75.5	C
比較例6	c3	-	-	-	0	94.9	75.8	C

[0092] ＜ＸＲＤの測定＞

株式会社リガク社製のＸ線回折装置（ＳｍａｒｔＬａｂ）を用いて、実施例及び比較例で得られた結晶の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。

管球：　ＣｕＫα

出力：　４０ｋＶ３０ｍＡ

測定範囲：　２θ＝３～８０°

サンプリング間隔：　０．０２°

測定速度：　５°／分

[0093] 溶媒和していない化合物ｃ３、ならびに溶媒和している実施例１，３，１

０，及び比較例１の化合物ｃ３のＸＲＤ測定結果を図１～５に示す。なお、図１～５のいずれにおいても特徴的なピークが見られる２１°までを示した。

[0094] 図１及び図２（実施例１）の比較により、溶媒和していない化合物ｃ３の粉末Ｘ線回折測定結果と異なるプロファイルを示し、結晶形が異なっていることがわかる。さらに図１及び図３（実施例３）を比較しても、溶媒和していない化合物ｃ３の粉末Ｘ線回折測定結果と比較し、２θ＝３．５°付近のピークが消失しており、異なる結晶形をとっていることがわかる。図１及び図４（実施例１０）を比較すると、溶媒和していない化合物ｃ３の粉末Ｘ線回折測定結果と比較し、同一の回折ピーク位置を有するが、ピーク強度比が異なり、異なる結晶形をとっていることがわかる。図１及び図５（比較例１）を比較すると、溶媒和していない化合物ｃ３の粉末Ｘ線回折測定結果と同様のプロファイルを示し、結晶形が同一であることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式１で表される化合物の溶媒和物であって、

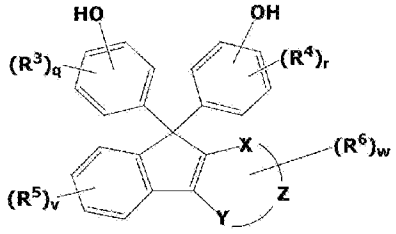
前記溶媒和物を構成する溶媒が、窒素原子含有有機化合物を含み、

前記窒素原子含有有機化合物は酸素原子を含んでいてもよく、

前記窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った値が５以下であり、

前記窒素原子含有有機化合物の分子量が２００以下である、前記溶媒和物；

[化1]



一般式１

一般式１中、Ｘ及びＹはそれぞれ独立に、酸素原子、イオウ原子、窒素原子又は炭素原子であり、ただし、Ｘ及びＹの少なくとも１つは窒素原子であり；

ＺはＸ－Ｃ＝Ｃ－Ｙとともに５～７員環を形成する原子群であって、炭素原子及びヘテロ原子から選択される少なくとも１種を含む原子群を表し；

R^3～R^6はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｗは０以上の整数であり、ｗの最大数は、Ｘ－Ｃ＝Ｃ－ＹとＺが形成する環に置換可能な置換基の最大数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のR^3は同じであっても異なっていてもよく、複数のR^3は互いに結合して環を形成してもよく；

ｒが２～４の整数である場合、複数のR^4は同じであっても異なって

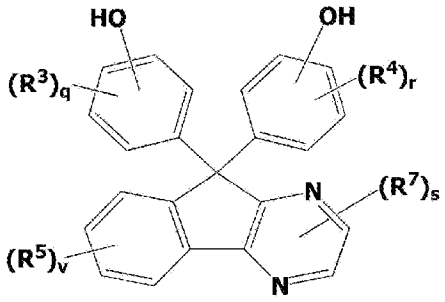
いてもよく、複数のＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよく；

ｖが２～４の整数である場合、複数のＲ[5]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[5]は互いに連結して環を形成せず；

ｗが２～５の整数である場合、複数のＲ[6]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[6]は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項2] 一般式１で表される化合物が一般式２で表される化合物である請求項１に記載の溶媒和物；

[化2]



一般式2

一般式２中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[7]はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｓは０～２の整数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のＲ[3]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[3]は互いに結合して環を形成してもよく；

ｒが２～４の整数である場合、複数のＲ[4]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよく；

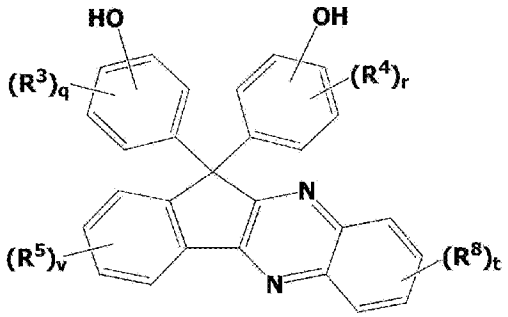
ｖが２～４の整数である場合、複数のＲ[5]は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ[5]は互いに連結して環を形成せず；

ｓが２である場合、２つのＲ[7]は同じであっても異なっていてもよく、２つのＲ[7]は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項3] 一般式１で表される化合物が一般式３で表される化合物である請求

項１又は２に記載の溶媒和物；

[化3]



一般式3

一般式３中、Ｒ^3、Ｒ^4、Ｒ^5、Ｒ^{8}はそれぞれ独立に、置換基を表し；

ｑ及びｒはそれぞれ独立に、０～４の整数であり；

ｖは０～４の整数であり、ｔは０～４の整数であり；

ｑが２～４の整数である場合、複数のＲ^{3}は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ^{3}は互いに結合して環を形成してもよく；

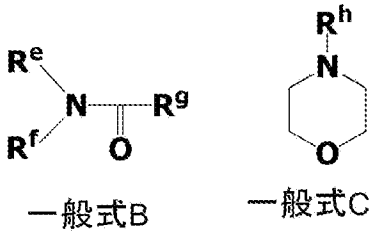
ｒが２～４の整数である場合、複数のＲ^{4}は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ^{4}は互いに結合して環を形成してもよく；

ｖが２～４の整数である場合、複数のＲ^{5}は同じであっても異なっていてもよく、複数のＲ^{5}は互いに連結して環を形成せず；

ｔが２～４の整数である場合、複数のＲ^{8}は同じであっても異なっていてもよい。

[請求項4] 前記窒素原子含有有機化合物がピリジン、ピリミジン、ピラジン、一般式Ｂで表される化合物、及び一般式Ｃで表される化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上である請求項１～３のいずれか一項に記載の溶媒和物。

[化4]



一般式B　　一般式C

一般式Ｂ中、Ｒ^{e}、Ｒ^{f}、Ｒ^{g}はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基であり、

Ｒ^{e}及びＲ^{g}、又はＲ^{e}及びＲ^{f}は互いに結合し、環構造を形成してもよく、

一般式Ｃ中、Ｒ^{h}は水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基である。

[請求項5] 前記窒素原子含有有機化合物中の炭素原子の数を窒素原子の数と酸素原子の数との和で割った前記値が５未満である請求項１～４のいずれか一項に記載の溶媒和物。

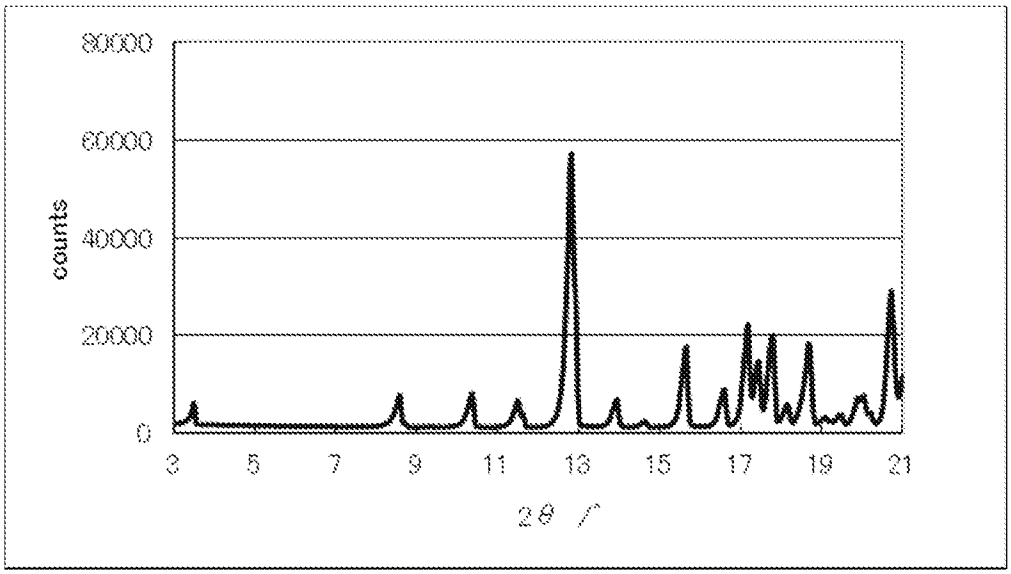
[請求項6] 前記窒素原子含有有機化合物が、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、及びＮ－エチルピロリドンからなる群より選択されるいずれか１種以上である請求項１～５のいずれか一項に記載の溶媒和物。

[請求項7] 窒素原子含有有機化合物の含有量が、一般式１で表される化合物１００モル％に対して、１０～２００モル％である請求項１～６のいずれか一項に記載の溶媒和物。

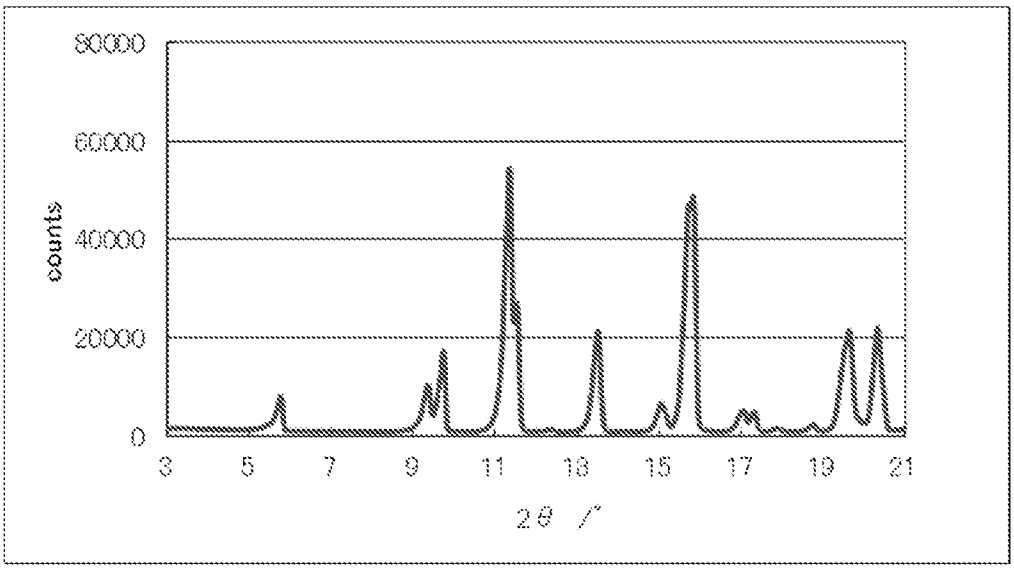
[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の溶媒和物の製造方法であって、前記窒素原子含有有機化合物を溶媒として一般式１で表される化合物を晶析することを含む製造方法。

[請求項9] 一般式１で表される化合物を前記窒素原子含有有機化合物からなる溶媒に溶解させた後、酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルからなる群より選択されるいずれか１種以上を含む溶媒を添加し、前記溶媒和物を析出させることを含む、請求項８に記載の製造方法。

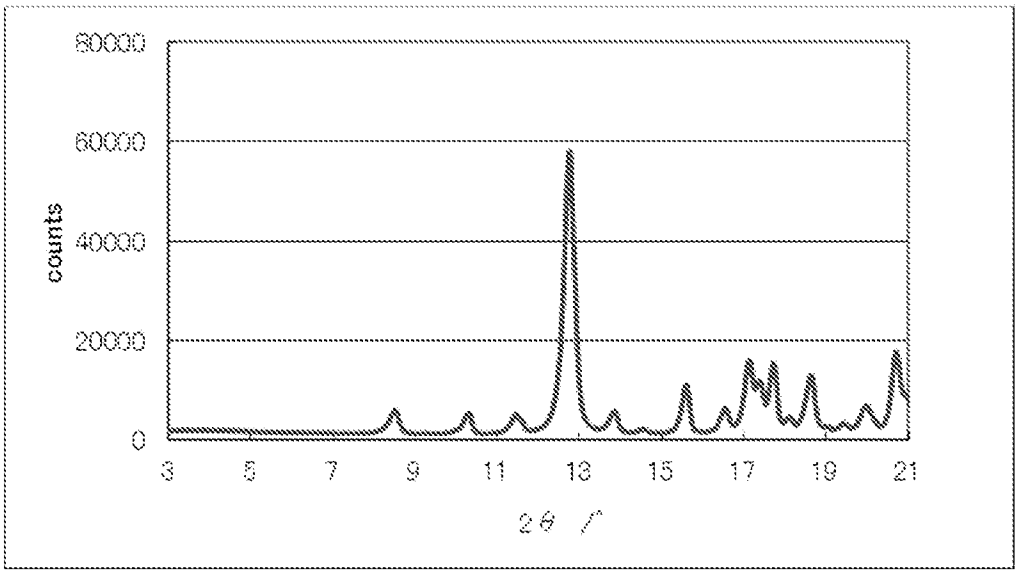
[図1]


80000
60000
40000
20000
0
counts
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
2θ /°

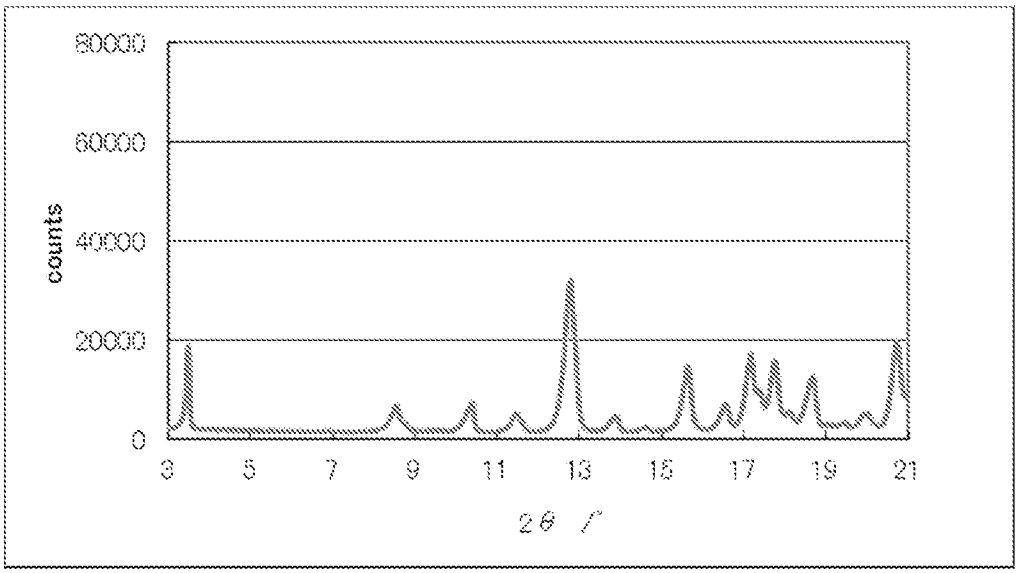
[図2]


80000
60000
40000
20000
0
counts
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
2θ /°

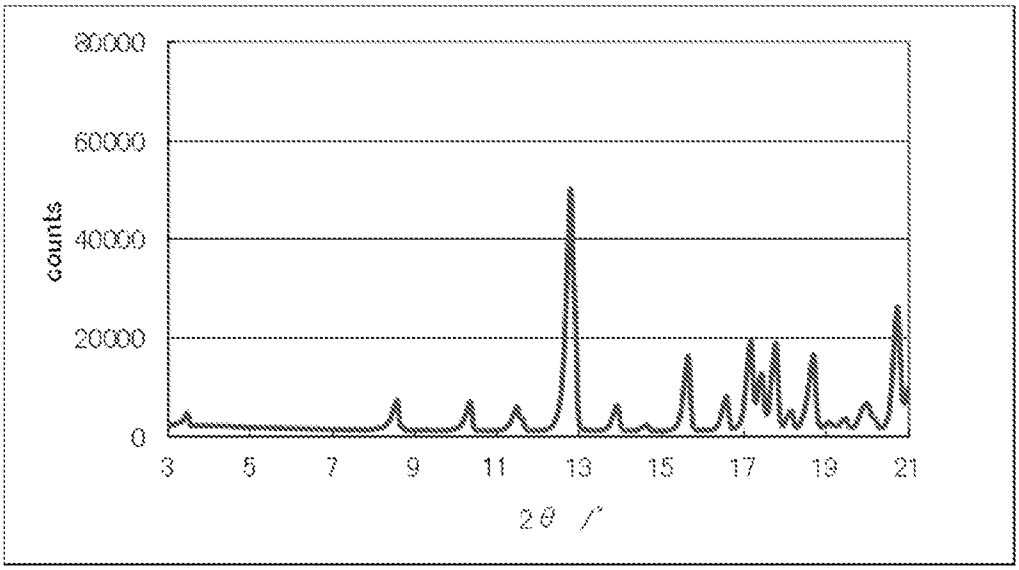
[図3]


80000
60000
40000
20000
0
counts
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
2θ /°

[図4]


80000
60000
40000
20000
0
counts
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
2θ /°

[図5]


80000
60000
40000
20000
0
counts
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
2θ /°

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/010725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07D221/18(2006.01)i, C07D241/38(2006.01)i
FI: C07D221/18CSP, C07D241/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C07D221/18, C07D241/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/115649 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06.07.2017 (2017-07-06), paragraphs [0133], [0135], [0145]	1-9
Y	WO 2018/168233 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 20.09.2018 (2018-09-20), paragraph [0120]	1-9
Y	WO 2017/146022 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 31.08.2017 (2017-08-31), paragraphs [0081], [0083], [0085]	1-9
Y	浅原 照三, 溶剤ハンドブック, 株式会社 講談社, 1985, pp. 47-51, p. 48, right column, l. 9 from the bottom to p. 49, left column, l. 8, table 3.4, (ASAHARA, Teruzo, KOUDANSHIYA KK), non-official translation (Solvent Handbook)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19.05.2020	02.06.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/010725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	社団法人日本化学会，実験化学ガイドブック，丸善株式会社，1992，pp. 130，131，p. 131，ll. 11-16，(THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, MARUZEN CO., LTD.)，non-official translation (Experimental Chemistry Guidebook)	1-9
Y	WO 2019/035461 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 21.02.2019 (2019-02-21)，paragraphs [0119]，[0133]	1-9
Y	社団法人 日本化学会，新実験化学講座 1 基本操作 I，丸善株式会社，1975，pp. 318-322，p. 320，ll. 5-16，(THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, MARUZEN CO., LTD.)，non-official translation (New Experimental Chemistry Course 1 Basic Operation I)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/010725

WO 2017/115649 A1	06.07.2017	US 2018/0305486 A1 paragraphs [0217], [0221], [0237] CN 108473436 A
WO 2018/168233 A1	20.09.2018	(Family: none)
WO 2017/146022 A1	31.08.2017	US 2018/0362709 A1 paragraphs [0148], [0153], [0159]
WO 2019/035461 A1	21.02.2019	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/010725

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07D 221/18(2006.01)i; C07D 241/38(2006.01)i
FI: C07D221/18 CSP; C07D241/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07D221/18; C07D241/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2017/115649 A1（富士フイルム株式会社）06.07.2017（2017-07-06） [0133][0135][0145]	1-9
Y	WO 2018/168233 A1（富士フイルム株式会社）20.09.2018（2018-09-20） [0120]	1-9
Y	WO 2017/146022 A1（富士フイルム株式会社）31.08.2017（2017-08-31） [0081][0083][0085]	1-9
Y	浅原　照三，溶剤ハンドブック，株式会社 講談社，1985，第47－51頁 第48頁右欄下から第9行－第49頁左欄第8行，表3.4	1-9
Y	社団法人日本化学会，実験化学ガイドブック，丸善株式会社，1992，第130－131頁 第131頁第11-16行	1-9
Y	WO 2019/035461 A1（富士フィルム株式会社）21.02.2019（2019-02-21） [0119][0133]	1-9
Y	社団法人　日本化学会，新実験化学講座１　基本操作Ｉ，丸善株式会社，1975，第318-322頁 第320頁第5－16行	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
19.05.2020	02.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松澤　優子 4P 3036
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/010725

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/115649 A1	06.07.2017	US 2018/0305486 A1 [0217][0221][0237] CN 108473436 A	
WO 2018/168233 A1	20.09.2018	（ファミリーなし）	
WO 2017/146022 A1	31.08.2017	US 2018/0362709 A1 [0148][0153][0159]	
WO 2019/035461 A1	21.02.2019	（ファミリーなし）	