



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938363 B

(45) 授权公告日 2013.01.23

(21) 申请号 200580010597.7
 (22) 申请日 2005.03.31
 (30) 优先权数据
 106189/2004 2004.03.31 JP
 240592/2004 2004.08.20 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2006.09.29
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2005/006399 2005.03.31
 (87) PCT申请的公布数据
 W02005/095490 JA 2005.10.13
 (73) 专利权人 三井化学株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 大辻淳夫 成濑洋 中村光雄
 (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
 11256
 代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.
 C08G 75/06 (2006.01)
 G02B 1/04 (2006.01)
 (56) 对比文件
 US 3903112 A, 1975.09.02, 说明书第 1 栏第 4 至 5 段第 7 栏第 4 段.
 JP 特开 2003-327583 A, 2003.11.19, 说明书全文.
 CN 1388823 A, 说明书全文.
 Donald C. Dittmer et al.. Carbon-13 Chemical Shifts of 3-Substituted Thietanes, Thietane 1-Oxides and Thietane 1,1-Dioxides. Organic Magnetic Resonance 18 2. 1982, 18(2), 82-86.

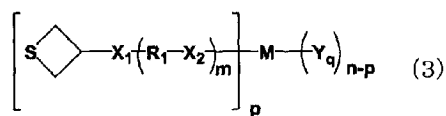
审查员 张金毅

权利要求书 1 页 说明书 27 页

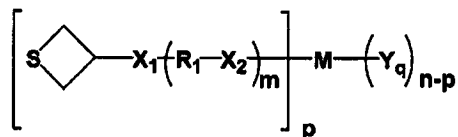
(54) 发明名称
 聚合性化合物及其用途

(57) 摘要
 本发明提供一种具有塑料透镜等光学部件要求的高透明性、良好的耐热性、机械强度、并且具有折射率 (nd) 超过 1.7 的高折射率的作为树脂原料的聚合性化合物、由该树脂构成的光学部件。通式 (3) 表示的化合物。[式中, M 表示金属原子, X₁ 及 X₂ 分别独立地表示硫原子或氧原子, R₁ 表示二价的有机基团, m 表示 0 或 1 以上的整数, p 表示 1 ~ n 的整数, q 表示 1 ~ (n-p) 的整数, n 表示金属原子 M 的价数, Y_q 分别独立地表示无机或有机残基, q 为 2 以上时, Y_q 也可以彼此键合, 与金属原子 M 一同形成环状结构]。

CN 1938363 B



1. 通式 (3) 表示的化合物,



(3)

式中, M 表示 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ge 原子、Ti 原子、Al 原子、Fe 原子、Cu 原子、Pt 原子、Pb 原子、Au 原子或 Ag 原子中的任一种金属原子, X_1 及 X_2 分别独立地表示硫原子或氧原子, R_1 表示二价的有机基团, m 表示 0 或 1 以上的整数, p 表示 1 ~ n 的整数, 但其中 $p \neq 1$, n 表示金属原子 M 的价数, Y_q 分别独立地表示无机或有机残基, $(n-p)$ 为 2 以上时, Y_q 分别独立, 或彼此键合, 与金属原子 M 一同形成环状结构。

2. 权利要求 1 所述的化合物, 其中, 金属原子为 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ti 原子、Ge 原子、Al 原子或 Pb 原子。

3. 聚合性组合物, 含有 1 种以上权利要求 1 或 2 所述的化合物。

4. 树脂, 是由权利要求 3 所述的聚合性组合物聚合得到的。

5. 光学部件, 是由权利要求 4 所述的树脂构成的。

聚合性化合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及具有非常高的折射率的作为透明树脂用原料单体有用的分子内含有硫杂环丁烷基及金属原子的聚合性化合物。还涉及含有该化合物的聚合性组合物、聚合该聚合性组合物得到的树脂以及由该树脂构成的光学部件。

背景技术

[0002] 由于无机玻璃的透明性优异,光学各向异性小等各物性优异,因此作为透明性材料应用在众多领域内。但是,存在质量重、容易破损、成型加工得到产品时的生产率差等缺点,作为替代无机玻璃的材料,使用透明性有机高分子材料(光学用树脂)。作为由该光学用树脂得到的光学部件,例如有视力矫正用眼镜透镜或数码相机等摄影机器用透镜等塑料透镜等,开始实用化,并尝试进行普及。特别是在视力矫正用眼镜透镜的用途中,与无机玻璃制透镜相比,有轻质且不易破裂、能够染色、富有时尚性等优点而被广泛使用。

[0003] 目前,作为眼镜透镜中使用的光学用树脂,在加热下使二甘醇双烯丙基碳酸酯进行浇铸聚合得到的交联型树脂(通称为 DAC 树脂)开始实用化,由于透明性、耐热性良好,色像差低的特征而被大量应用于常用的视力矫正用塑料眼镜透镜用途。但是,由于折射率低($n_d = 1.50$),因此存在塑料的中心厚度或周边厚度(边缘厚度)增加,使用感、时尚性差等问题,要求开发出能够解决上述问题的高折射率的塑料透镜用树脂。

[0004] 在该趋势中,使二异氰酸酯化合物和多硫醇化合物浇铸聚合得到的含有硫原子的聚硫氨酯具有优异的透明性、耐冲击性,能够实现高折射率($n_d = 1.6 \sim 1.7$)、且色像差也较低等极优异的特征,开始应用在厚度薄、轻质的高品质的视力矫正用塑料眼镜透镜的用途。

[0005] 另一方面,在要求具有更高折射率的光学用树脂的趋势中,提出了使具有环硫基团的化合物聚合得到的透明性树脂(专利文献 1、专利文献 2)或使含有 Se 等金属的化合物聚合得到的树脂(专利文献 3、专利文献 4)等几种方案。但是,使具有环硫基的化合物聚合得到的透明性树脂在机械物性方面存在问题,使含有 Se 的金属化合物聚合得到的树脂在安全性方面存在问题等,亟待进一步改善。最近,正在开发具有作为塑料透镜必要的各种特性(透明性、热特性、机械特性等)、且折射率(n_d)超过 1.7 的折射率更高的光学用树脂。

[0006] 专利文献 1:特开平 9-110979 号公报

[0007] 专利文献 2:特开平 11-322930 号公报

[0008] 专利文献 3:特开平 11-140046 号公报

[0009] 专利文献 4:特开 2001-296402 号公报

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种聚合性化合物、该聚合性化合物聚合得到的树脂及由该树脂构成的光学部件,该聚合性化合物具有塑料透镜等光学部件必须的各种特性(透明性、热特性、机械特性等)、且能够赋予折射率(n_d)超过 1.7 的非常高的折射率。

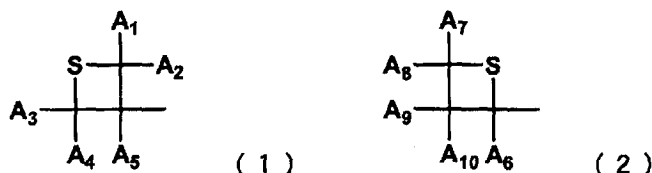
[0011] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明涉及:

[0013] (1) 分子内具有 1 个或 2 个以上硫杂环丁烷基、且含有金属原子的化合物,

[0014] (2) 具有 1 个或 2 个以上通式 (1) 及 / 或 (2) 表示的硫杂环丁烷基、且含有金属原子的化合物,

[0015]

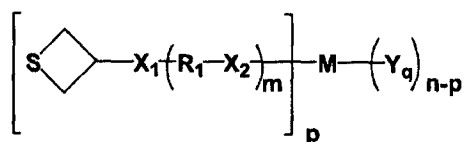


[0016] [式中, $A_1 \sim A_{10}$ 分别独立地表示氢原子或一价的无机或有机残基]

[0017] (3) 分子内具有 1 个或 2 个以上硫杂环丁烷基、且含有选自 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ge 原子、Ti 原子、Zn 原子、Al 原子、Fe 原子、Cu 原子、Pt 原子、Pb 原子、Au 原子或 Ag 原子的金属原子的化合物,

[0018] (4) 通式 (3) 表示的化合物,

[0019]



[0020] [式中, M 表示金属原子, X_1 及 X_2 分别独立地表示硫原子或氧原子, R_1 表示二价的有机基团, m 表示 0 或 1 以上的整数, p 表示 1 ~ n 的整数, q 表示 1 ~ (n-p) 的整数, n 表示金属原子 M 的价数, Y_q 分别独立地表示无机或有机残基, q 为 2 以上时, Y_q 也可以彼此键合与金属原子 M 一同形成环状结构]

[0021] (5) 含有上述化合物的聚合性组合物,

[0022] (6) 上述聚合性组合物聚合得到的树脂,

[0023] (7) 由该树脂构成的光学元件。

[0024] 本发明的聚合性化合物聚合得到的树脂具有高透明性、良好的耐热性和机械强度、且具有折射率 (nd) 超过 1.7 的高折射率,作为用于塑料透镜等光学元件的树脂是有用的。

具体实施方式

[0025] 下面详细说明本发明。

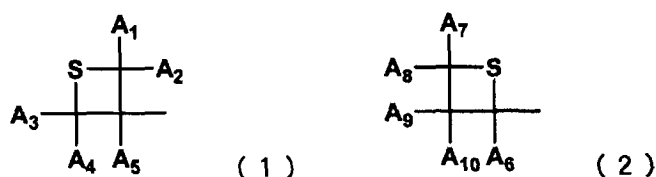
[0026] 本发明涉及分子内具有 1 个或 2 个以上硫杂环丁烷基、且含有金属原子的化合物。

[0027] 作为本发明的化合物中使用的金属原子,优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ge 原子、Ti 原子、Zn 原子、Al 原子、Fe 原子、Cu 原子、Pt 原子、Pb 原子、Au 原子或 Ag 原子,更优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ti 原子、Ge 原子、Al 原子、Pb 原子或 Zn 原子,进一步优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ti 原子、Ge 原子。

[0028] 作为本发明的化合物中含有的硫杂环丁烷基,优选通式 (1) 或 (2) 表示的硫杂环

丁烷基。

[0029]



[0030] [式中, $A_1 \sim A_{10}$ 分别独立地表示氢原子或一价的无机或有机残基]

[0031] 通式 (1) 或 (2) 中 $A_1 \sim A_{10}$ 分别独立地表示氢原子或一价的无机或有机残基。

[0032] 作为该一价的无机或有机残基, 表示卤素原子、羟基、硫醇基、取代或无取代的烷基、取代或无取代的芳基、取代或无取代的芳烷基、取代或无取代的烷氧基、取代或无取代的烷硫基、取代或无取代的芳氧基、取代或无取代的芳硫基。

[0033] 具体而言, 作为卤素原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子;

[0034] 作为取代或无取代的烷基, 可以举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基等总碳原子数为 1 ~ 10 的直链烷基,

[0035] 异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、1-正丙基丁基、1-异丙基丁基、1-异丙基-2-甲基丙基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、1-乙基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-正丙基戊基、2-正丙基戊基、1-异丙基戊基、2-异丙基戊基、1-正丁基丁基、1-异丁基丁基、1-仲丁基丁基、1-叔丁基丁基、2-叔丁基丁基、叔丁基、叔戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、1-乙基-1-甲基丁基、1-乙基-2-甲基丁基、1-乙基-3-甲基丁基、2-乙基-1-甲基丁基、2-乙基-3-甲基丁基、1,1-二甲基己基、1,2-二甲基己基、1,3-二甲基己基、1,4-二甲基己基、1,5-二甲基己基、2,2-二甲基己基、2,3-二甲基己基、2,4-二甲基己基、2,5-二甲基己基、3,3-二甲基己基、3,4-二甲基己基、3,5-二甲基己基、4,4-二甲基己基、4,5-二甲基己基、1-乙基-2-甲基戊基、1-乙基-3-甲基戊基、1-乙基-4-甲基戊基、2-乙基-1-甲基戊基、2-乙基-2-甲基戊基、2-乙基-3-甲基戊基、2-乙基-4-甲基戊基、3-乙基-1-甲基戊基、3-乙基-2-甲基戊基、3-乙基-3-甲基戊基、3-乙基-4-甲基戊基、1-正丙基-1-甲基丁基、1-正丙基-2-甲基丁基、1-正丙基-3-甲基丁基、1-异丙基-1-甲基丁基、1-异丙基-2-甲基丁基、1-异丙基-3-甲基丁基、1,1-二乙基丁基、1,2-二乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、1,2,3-三甲基丁基、1,2,2-三甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、1,1,2-三甲基戊基、1,1,3-三甲基戊基、1,1,4-三甲基戊基、1,2,2-三甲基戊基、1,2,3-三甲基戊基、1,2,4-三甲基戊基、1,3,4-三甲基戊基、2,2,3-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、2,3,4-三甲基戊基、1,3,3-三甲基戊基、2,3,3-三甲基戊基、3,3,4-三甲基戊基、1,4,4-三甲基戊基、2,4,4-三甲基戊基、3,4,4-三甲基戊基、1-乙基-1,2-二甲基丁基、1-乙基-1,3-二甲基丁基、1-乙基-2,3-二甲基丁基、2-乙基-1,1-二甲基丁基、2-乙

基-1,2-二甲基丁基、2-乙基-1,3-二甲基丁基、2-乙基-2,3-二甲基丁基等总碳原子数为 3~10 的支链烷基,

[0036] 环戊基、环己基、甲基环戊基、甲氧基环戊基、甲氧基环己基、甲基环己基、1,2-二甲基环己基、1,3-二甲基环己基、1,4-二甲基环己基、乙基环己基等总碳原子数为 5~10 的饱和环状烷基;

[0037] 作为取代或无取代的芳基,

[0038] 可以举出苯基、萘基、蒽基、环戊二烯基等总碳原子数为 20 以下的芳烃,

[0039] 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、己基苯基、环己基苯基、辛基苯基、2-甲基-1-萘基、3-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、5-甲基-1-萘基、6-甲基-1-萘基、7-甲基-1-萘基、8-甲基-1-萘基、1-甲基-2-萘基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-2-萘基、5-甲基-2-萘基、6-甲基-2-萘基、7-甲基-2-萘基、8-甲基-2-萘基、2-乙基-1-萘基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、3,6-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基等总碳原子数为 20 以下的烷基取代芳基,

[0040] 2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、丙氧基苯基、丁氧基苯基、己氧基苯基、环己氧基苯基、辛氧基苯基、2-甲氧基-1-萘基、3-甲氧基-1-萘基、4-甲氧基-1-萘基、5-甲氧基-1-萘基、6-甲氧基-1-萘基、7-甲氧基-1-萘基、8-甲氧基-1-萘基、1-甲氧基-2-萘基、3-甲氧基-2-萘基、4-甲氧基-2-萘基、5-甲氧基-2-萘基、6-甲氧基-2-萘基、7-甲氧基-2-萘基、8-甲氧基-2-萘基、2-乙氧基-1-萘基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的单烷氧基芳基,

[0041] 2,3-二甲氧基苯基、2,4-二甲氧基苯基、2,5-二甲氧基苯基、2,6-二甲氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,6-二甲氧基苯基、4,5-二甲氧基-1-萘基、4,7-二甲氧基-1-萘基、4,8-二甲氧基-1-萘基、5,8-二甲氧基-1-萘基、5,8-二甲氧基-2-萘基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的二烷氧基芳基,

[0042] 2,3,4-三甲氧基苯基、2,3,5-三甲氧基苯基、2,3,6-三甲氧基苯基、2,4,5-三甲氧基苯基、2,4,6-三甲氧基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的三烷氧基芳基,

[0043] 氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、溴苯基、二溴苯基、碘苯基、氟苯基、氯萘基、溴萘基、二氟萘基、三氟萘基、四氟萘基、五氟萘基等被卤素原子取代的总碳原子数为 20 以下的芳基;

[0044] 作为取代或无取代的芳烷基,

[0045] 可以举出苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基乙基、侧链具有作为取代或无取代芳基的具体例列举的芳基的甲基、乙基、丙基;

[0046] 作为取代或无取代的烷氧基,

[0047] 可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基、2-乙基己氧基、3,5,5-三甲基己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基等总碳原子数为 1~10 的直链或支链烷氧基,

[0048] 环戊氧基、环己氧基等总碳原子数为 5 ~ 10 的环烷氧基，

[0049] 甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基甲氧基、异丙氧基甲氧基、正丙氧基乙氧基、异丙氧基乙氧基、正丁氧基乙氧基、异丁氧基乙氧基、叔丁氧基乙氧基、正戊氧基乙氧基、异戊氧基乙氧基、正己氧基乙氧基、异己氧基乙氧基、正庚氧基乙氧基等总碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基烷氧基，

[0050] 苄氧基等芳烷氧基；

[0051] 作为取代或无取代的烷硫基，

[0052] 可以举出甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、异戊硫基、正己硫基、异己硫基、2-乙基己硫基、3,5,5-三甲基己硫基、正庚硫基、正辛硫基、正壬硫基等总碳原子数为 1 ~ 10 的直链或支链烷硫基，

[0053] 环戊硫基、环己硫基等总碳原子数为 5 ~ 10 的环烷硫基，

[0054] 甲氧基乙硫基、乙氧基乙硫基、正丙氧基乙硫基、异丙氧基乙硫基、正丁氧基乙硫基、异丁氧基乙硫基、叔丁氧基乙硫基、正戊氧基乙硫基、异戊氧基乙硫基、正己氧基乙硫基、异己氧基乙硫基、正庚氧基乙硫基等总碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基烷硫基，

[0055] 苄硫基等芳烷硫基，

[0056] 甲硫基乙硫基、乙硫基乙硫基、正丙硫基乙硫基、异丙硫基乙硫基、正丁硫基乙硫基、异丁硫基乙硫基、叔丁硫基乙硫基、正戊硫基乙硫基、异戊硫基乙硫基、正己硫基乙硫基、异己硫基乙硫基、正庚硫基乙硫基等总碳原子数为 1 ~ 10 的烷硫基烷硫基；

[0057] 作为取代或无取代的芳氧基，

[0058] 可以举出苯氧基、萘氧基、蒽氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、丙基苯氧基、丁基苯氧基、己基苯氧基、环己基苯氧基、辛基苯氧基、2-甲基-1-萘氧基、3-甲基-1-萘氧基、4-甲基-1-萘氧基、5-甲基-1-萘氧基、6-甲基-1-萘氧基、7-甲基-1-萘氧基、8-甲基-1-萘氧基、1-甲基-2-萘氧基、3-甲基-2-萘氧基、4-甲基-2-萘氧基、5-甲基-2-萘氧基、6-甲基-2-萘氧基、7-甲基-2-萘氧基、8-甲基-2-萘氧基、2-乙基-1-萘氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、3,6-二甲基苯氧基、2,3,4-三甲基苯氧基、2,3,5-三甲基苯氧基、2,3,6-三甲基苯氧基、2,4,5-三甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、3,4,5-三甲基苯氧基等总碳原子数为 20 以下的无取代或烷基取代的芳氧基，

[0059] 2-甲氧基苯氧基、3-甲氧基苯氧基、4-甲氧基苯氧基、2-乙氧基苯氧基、丙氧基苯氧基、丁氧基苯氧基、己氧基苯氧基、环己氧基苯氧基、辛氧基苯氧基、2-甲氧基-1-萘氧基、3-甲氧基-1-萘氧基、4-甲氧基-1-萘氧基、5-甲氧基-1-萘氧基、6-甲氧基-1-萘氧基、7-甲氧基-1-萘氧基、8-甲氧基-1-萘氧基、1-甲氧基-2-萘氧基、3-甲氧基-2-萘氧基、4-甲氧基-2-萘氧基、5-甲氧基-2-萘氧基、6-甲氧基-2-萘氧基、7-甲氧基-2-萘氧基、8-甲氧基-2-萘氧基、2-乙氧基-1-萘氧基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的单烷氧基芳氧基，

[0060] 2,3-二甲氧基苯氧基、2,4-二甲氧基苯氧基、2,5-二甲氧基苯氧基、2,6-二甲氧基苯氧基、3,4-二甲氧基苯氧基、3,5-二甲氧基苯氧基、3,6-二甲氧基苯氧基、4,5-二甲氧基-1-萘氧基、4,7-二甲氧基-1-萘氧基、4,8-二甲氧基-1-萘氧基、5,8-二甲氧基-1-萘氧基、5,8-二甲氧基-2-萘氧基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳

原子数为 20 以下的二烷氧基芳氧基，

[0061] 2,3,4-三甲氧基苯氧基、2,3,5-三甲氧基苯氧基、2,3,6-三甲氧基苯氧基、2,4,5-三甲氧基苯氧基、2,4,6-三甲氧基苯氧基、3,4,5-三甲氧基苯氧基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的三烷氧基芳氧基，

[0062] 氯苯氧基、二氯苯氧基、三氯苯氧基、溴苯氧基、二溴苯氧基、碘苯氧基、氟苯氧基、氯萘氧基、溴萘氧基、二氟苯氧基、三氟苯氧基、四氟苯氧基、五氟苯氧基等被卤素原子取代的总碳原子数为 20 以下的芳氧基；

[0063] 作为取代或无取代的芳硫基，

[0064] 可以举出苯硫基、萘硫基、蒽硫基、2-甲基苯硫基、3-甲基苯硫基、4-甲基苯硫基、2-乙基苯硫基、丙基苯硫基、丁基苯硫基、己基苯硫基、环己基苯硫基、辛基苯硫基、2-甲基-1-萘硫基、3-甲基-1-萘硫基、4-甲基-1-萘硫基、5-甲基-1-萘硫基、6-甲基-1-萘硫基、7-甲基-1-萘硫基、8-甲基-1-萘硫基、1-甲基-2-萘硫基、3-甲基-2-萘硫基、4-甲基-2-萘硫基、5-甲基-2-萘硫基、6-甲基-2-萘硫基、7-甲基-2-萘硫基、8-甲基-2-萘硫基、2-乙基-1-萘硫基、2,3-二甲基苯硫基、2,4-二甲基苯硫基、2,5-二甲基苯硫基、2,6-二甲基苯硫基、3,4-二甲基苯硫基、3,5-二甲基苯硫基、3,6-二甲基苯硫基、2,3,4-三甲基苯硫基、2,3,5-三甲基苯硫基、2,3,6-三甲基苯硫基、2,4,5-三甲基苯硫基、2,4,6-三甲基苯硫基、3,4,5-三甲基苯硫基等总碳原子数为 20 以下的无取代或被烷基取代的芳硫基，

[0065] 2-甲氧基苯硫基、3-甲氧基苯硫基、4-甲氧基苯硫基、2-乙氧基苯硫基、丙氧基苯硫基、丁氧基苯硫基、己氧基苯硫基、环己氧基苯硫基、辛氧基苯硫基、2-甲氧基-1-萘硫基、3-甲氧基-1-萘硫基、4-甲氧基-1-萘硫基、5-甲氧基-1-萘硫基、6-甲氧基-1-萘硫基、7-甲氧基-1-萘硫基、8-甲氧基-1-萘硫基、1-甲氧基-2-萘硫基、3-甲氧基-2-萘硫基、4-甲氧基-2-萘硫基、5-甲氧基-2-萘硫基、6-甲氧基-2-萘硫基、7-甲氧基-2-萘硫基、8-甲氧基-2-萘硫基、2-乙氧基-1-萘硫基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的单烷氧基芳硫基，

[0066] 2,3-二甲氧基苯硫基、2,4-二甲氧基苯硫基、2,5-二甲氧基苯硫基、2,6-二甲氧基苯硫基、3,4-二甲氧基苯硫基、3,5-二甲氧基苯硫基、3,6-二甲氧基苯硫基、4,5-二甲氧基-1-萘硫基、4,7-二甲氧基-1-萘硫基、4,8-二甲氧基-1-萘硫基、5,8-二甲氧基-1-萘硫基、5,8-二甲氧基-2-萘硫基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的二烷氧基芳硫基，

[0067] 2,3,4-三甲氧基苯硫基、2,3,5-三甲氧基苯硫基、2,3,6-三甲氧基苯硫基、2,4,5-三甲氧基苯硫基、2,4,6-三甲氧基苯硫基、3,4,5-三甲氧基苯硫基等被碳原子数为 10 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 20 以下的三烷氧基芳硫基，

[0068] 氯苯硫基、二氯苯硫基、三氯苯硫基、溴苯硫基、二溴苯硫基、碘苯硫基、氟苯硫基、氯萘硫基、溴萘硫基、二氟苯硫基、三氟苯硫基、四氟苯硫基、五氟苯硫基等被卤素原子取代的总碳原子数为 20 以下的芳硫基等，但是并不限于此。

[0069] 上述 $A_1 \sim A_{10}$ 中，优选氢原子，

[0070] 作为卤素原子，优选为氯原子、溴原子、碘原子；

[0071] 作为取代或无取代的烷基，优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基等总碳原子数为 1 ~ 6 的直链烷基，

[0072] 异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、叔丁基、叔戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基等总碳原子数为 3~6 的支链烷基，

[0073] 环戊基、环己基等总碳原子数为 5~6 的饱和环状烷基；

[0074] 作为取代或无取代的芳基，优选为苯基、萘基、环戊二烯基等总碳原子数为 12 以下的芳基，

[0075] 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、3,6-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,5-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基等总碳原子数为 12 以下的被烷基取代的芳基，

[0076] 2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、丙氧基苯基、丁氧基苯基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的单烷氧基芳基，

[0077] 2,3-二甲氧基苯基、2,4-二甲氧基苯基、2,5-二甲氧基苯基、2,6-二甲氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,6-二甲氧基苯基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的二烷氧基芳基，

[0078] 氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、溴苯基、二溴苯基、碘苯基、氟苯基、氯萘基、溴萘基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基、五氟苯基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳基；

[0079] 作为取代或无取代的芳烷基，优选为苄基、苯乙基、苯基丙基等总碳原子数为 12 以下的芳烷基，

[0080] 作为取代或无取代的烷氧基，优选为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基等总碳原子数为 1~6 的直链或支链烷氧基，

[0081] 环戊氧基、环己氧基等总碳原子数为 5~6 的环烷氧基，

[0082] 甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、正丙氧基甲氧基、异丙氧基甲氧基、正丙氧基乙氧基、异丙氧基乙氧基、正丁氧基乙氧基、异丁氧基乙氧基、叔丁氧基乙氧基等总碳原子数为 1~6 的烷氧基烷氧基；

[0083] 作为取代或无取代的烷硫基，优选为甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、异戊硫基、正己硫基、异己硫基等总碳原子数为 1~6 的直链或支链烷硫基，

[0084] 环戊硫基、环己硫基等总碳原子数为 5~6 的环烷硫基，

[0085] 甲氧基乙硫基、乙氧基乙硫基、正丙氧基乙硫基、异丙氧基乙硫基、正丁氧基乙硫基、异丁氧基乙硫基、叔丁氧基乙硫基等总碳原子数为 1~6 的烷氧基烷硫基，

[0086] 甲硫基乙硫基、乙硫基乙硫基、正丙硫基乙硫基、异丙硫基乙硫基、正丁硫基乙硫基、异丁硫基乙硫基、叔丁硫基乙硫基等总碳原子数为 1~6 的烷硫基烷硫基；

[0087] 作为取代或无取代的芳氧基，优选为苯氧基、萘氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、丙基苯氧基、丁基苯氧基、己基苯氧基、环己基苯氧基、

2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、3,6-二甲基苯氧基、2,3,4-三甲基苯氧基、2,3,5-三甲基苯氧基、2,3,6-三甲基苯氧基、2,4,5-三甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、3,4,5-三甲基苯氧基等总碳原子数为 12 以下的无取代或被烷基取代的芳氧基,

[0088] 2-甲氧基苯氧基、3-甲氧基苯氧基、4-甲氧基苯氧基、2-乙氧基苯氧基、丙氧基苯氧基、丁氧基苯氧基、己氧基苯氧基、环己氧基苯氧基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的单烷氧基芳氧基,

[0089] 2,3-二甲氧基苯氧基、2,4-二甲氧基苯氧基、2,5-二甲氧基苯氧基、2,6-二甲氧基苯氧基、3,4-二甲氧基苯氧基、3,5-二甲氧基苯氧基、3,6-二甲氧基苯氧基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的二烷氧基芳氧基,

[0090] 氯苯氧基、二氯苯氧基、三氯苯氧基、溴苯氧基、二溴苯氧基、碘苯氧基、氟苯氧基、氯萘氧基、溴萘氧基、二氟苯氧基、三氟苯氧基、四氟苯氧基、五氟苯氧基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳氧基;

[0091] 作为取代或无取代的芳硫基,优选为苯硫基、萘硫基、2-甲基苯硫基、3-甲基苯硫基、4-甲基苯硫基、2-乙基苯硫基、丙基苯硫基、丁基苯硫基、己基苯硫基、环己基苯硫基、2,4-二甲基苯硫基、2,5-二甲基苯硫基、2,6-二甲基苯硫基、3,4-二甲基苯硫基、3,5-二甲基苯硫基、3,6-二甲基苯硫基、2,3,4-三甲基苯硫基、2,3,5-三甲基苯硫基、2,3,6-三甲基苯硫基、2,4,5-三甲基苯硫基、2,4,6-三甲基苯硫基、3,4,5-三甲基苯硫基等总碳原子数为 12 以下的无取代或被烷基取代的芳硫基,

[0092] 2-甲氧基苯硫基、3-甲氧基苯硫基、4-甲氧基苯硫基、2-乙氧基苯硫基、丙氧基苯硫基、丁氧基苯硫基、己氧基苯硫基、环己氧基苯硫基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的单烷氧基芳硫基,

[0093] 2,3-二甲氧基苯硫基、2,4-二甲氧基苯硫基、2,5-二甲氧基苯硫基、2,6-二甲氧基苯硫基、3,4-二甲氧基苯硫基、3,5-二甲氧基苯硫基、3,6-二甲氧基苯硫基、4,5-二甲氧基-1-萘硫基、4,7-二甲氧基-1-萘硫基、4,8-二甲氧基-1-萘硫基、5,8-二甲氧基-1-萘硫基、5,8-二甲氧基-2-萘硫基等被碳原子数为 6 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 12 以下的二烷氧基芳硫基,

[0094] 氯苯硫基、二氯苯硫基、三氯苯硫基、溴苯硫基、二溴苯硫基、碘苯硫基、氟苯硫基、氯萘硫基、溴萘硫基、二氟苯硫基、三氟苯硫基、四氟苯硫基、五氟苯硫基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳硫基;

[0095] 更优选、

[0096] 氢原子;

[0097] 卤素原子为氯原子、溴原子;

[0098] 取代或无取代的烷基为甲基、乙基、异丙基等总碳原子数为 1~3 的直链或支链烷基;

[0099] 取代或无取代的芳基为苯基、萘基、环戊二烯基等总碳原子数为 12 以下的芳烃,

[0100] 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、丙基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、3,6-二甲基苯基等总碳原子数为 9 以下的烷基取代芳基,

[0101] 2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、丙氧基苯基等被碳原子数为 3 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 9 以下的单烷氧基芳基，

[0102] 氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、溴苯基、二溴苯基、氯萘基、溴萘基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳基；

[0103] 取代或无取代的芳烷基为苄基、苯乙基、苯基丙基等总碳原子数为 9 以下的芳烷基；

[0104] 取代或无取代的烷氧基为甲氧基、乙氧基、异丙氧基等总碳原子数为 1~3 的直链或支链烷氧基，环戊氧基、环己氧基等总碳原子数为 5~6 的环烷氧基；

[0105] 取代或无取代的烷硫基为甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基等总碳原子数为 1~3 的直链或支链烷硫基，

[0106] 环戊硫基、环己硫基等总碳原子数为 5~6 的环烷硫基，

[0107] 甲硫基乙硫基、乙硫基乙硫基、正丙硫基乙硫基、异丙硫基乙硫基、正丁硫基乙硫基、异丁硫基乙硫基、叔丁硫基乙硫基等总碳原子数为 1~6 的烷硫基烷硫基；

[0108] 取代或无取代的芳氧基为苯氧基、萘氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、丙基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、3,6-二甲基苯氧基等总碳原子数为 9 以下的无取代或被烷基取代的芳氧基，

[0109] 2-甲氧基苯氧基、3-甲氧基苯氧基、4-甲氧基苯氧基、2-乙氧基苯氧基、丙氧基苯氧基等被碳原子数为 3 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 9 以下的单烷氧基芳氧基，

[0110] 氯苯氧基、二氯苯氧基、三氯苯氧基、溴苯氧基、二溴苯氧基、氯萘氧基、溴萘氧基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳氧基；

[0111] 取代或无取代的芳硫基为苯硫基、2-甲基苯硫基、3-甲基苯硫基、4-甲基苯硫基、2-乙基苯硫基、丙基苯硫基、2,4-二甲基苯硫基、2,5-二甲基苯硫基、2,6-二甲基苯硫基、3,4-二甲基苯硫基、3,5-二甲基苯硫基、3,6-二甲基苯硫基等总碳原子数为 9 以下的无取代或被烷基取代的芳硫基，

[0112] 2-甲氧基苯硫基、3-甲氧基苯硫基、4-甲氧基苯硫基、2-乙氧基苯硫基、丙氧基苯硫基等被碳原子数为 3 以下的取代或无取代烷氧基取代的总碳原子数为 9 以下的单烷氧基芳硫基，

[0113] 氯苯硫基、二氯苯硫基、三氯苯硫基、溴苯硫基、二溴苯硫基、氯萘硫基、溴萘硫基等被卤素原子取代的总碳原子数为 12 以下的芳硫基。

[0114] 作为通式 (1) 或 (2) 表示的硫杂环丁烷基，可以举出表 1 及表 2 中具体列举的基团，但是并不限于此。

[0115] [表 1 通式 (1) 表示的硫杂环丁烷基的具体例]

[0116]

硫杂环丁烷基 NO	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
1-1	H	H	H	H	H
1-2	Cl	H	H	H	H
1-3	H	H	H	H	Cl
1-4	CH ₃	H	H	H	H

1-5	H	H	H	H	CH ₃
1-6	C ₂ H ₅	H	H	H	H
1-7	H	H	H	H	C ₂ H ₅
1-8	C ₆ H ₅	H	H	H	H
1-9	H	H	H	H	C ₆ H ₅
1-10	CH ₃ S	H	H	H	H
1-11	H	H	H	H	CH ₃ S
1-12	C ₆ H ₅ S	H	H	H	H
1-13	H	H	H	H	C ₆ H ₅ S
1-14	CH ₃ O	H	H	H	H
1-15	H	H	H	H	CH ₃ O
1-16	C ₆ H ₅ O	H	H	H	H
1-17	H	H	H	H	C ₆ H ₅ O
1-18	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	H
1-19	H	H	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
1-20	CH ₃	CH ₃	H	H	H
1-21	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H
1-22	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H
1-23	CH ₃ S	CH ₃ S	H	H	H
1-24	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ S	H	H	H
1-25	CH ₃ O	CH ₃ O	H	H	H
1-26	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	H	H	H
1-27	CH ₃	H	CH ₃	H	H
1-28	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	H
1-29	CH ₃ S	H	CH ₃ S	H	H
1-30	C ₆ H ₅ S	H	C ₆ H ₅ S	H	H
1-31	CH ₃	H	H	H	CH ₃
1-32	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅
1-33	CH ₃ S	H	H	H	CH ₃ S
1-34	C ₆ H ₅ S	H	H	H	C ₆ H ₅ S
1-35	CH ₃ O	H	H	H	CH ₃ O
1-36	C ₆ H ₅ O	H	H	H	C ₆ H ₅ O

[0117] [表 2 通式 (2) 表示的硫杂环丁烷基的具体例]

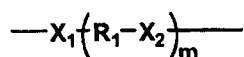
[0118]

硫杂环丁烷基 No	A6	A7	A8	A9	A10
2-1	H	H	H	H	H
2-2	Cl	H	H	H	H
2-3	H	Cl	H	H	H
2-4	H	H	H	Cl	H
2-5	CH ₃	H	H	H	H
2-6	H	CH ₃	H	H	H
2-7	H	H	H	CH ₃	H
2-8	C ₆ H ₅	H	H	H	H
2-9	H	C ₆ H ₅	H	H	H
2-10	H	H	H	C ₆ H ₅	H
2-11	CH ₃ S	H	H	H	H
2-12	H	CH ₃ S	H	H	H
2-13	H	H	H	CH ₃ S	H
2-14	C ₆ H ₅ S	H	H	H	H
2-15	H	C ₆ H ₅ S	H	H	H
2-16	H	H	H	C ₆ H ₅ S	H
2-17	CH ₃ O	H	H	H	H

2-18	H	CH ₃ O	H	H	H
2-19	H	H	H	CH ₃ O	H
2-20	C ₆ H ₅ O	H	H	H	H
2-21	H	C ₆ H ₅ O	H	H	H
2-22	H	H	H	C ₆ H ₅ O	H
2-23	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	H
2-24	H	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H
2-25	H	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂	H
2-26	H	CH ₃	CH ₃	H	H
2-27	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H
2-28	H	CH ₃ S	CH ₃ S	H	H
2-29	H	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ S	H	H
2-30	H	CH ₃ O	CH ₃ O	H	H
2-31	H	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	H	H
2-32	H	H	H	CH ₃	CH ₃
2-33	H	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2-34	H	H	H	CH ₃ S	CH ₃ S
2-35	H	H	H	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ S
2-36	H	H	H	CH ₃ O	CH ₃ O
2-37	H	H	H	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O
2-38	CH ₃	CH ₃	H	H	H
2-39	CH ₃	H	H	CH ₃	H
2-40	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H
2-41	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H
2-42	CH ₃ S	CH ₃ S	H	H	H
2-43	CH ₃ S	H	H	CH ₃ S	H
2-44	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ S	H	H	H
2-45	C ₆ H ₅ S	H	H	C ₆ H ₅ S	H
2-46	CH ₃ O	CH ₃ O	H	H	H
2-47	CH ₃ O	H	H	CH ₃ O	H
2-48	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	H	H	H
2-49	C ₆ H ₅ O	H	H	C ₆ H ₅ O	H
2-50	H	CH ₃	H	CH ₃	H
2-51	H	C ₆ H ₆	H	C ₆ H ₅	H
2-52	H	CH ₃ S	H	CH ₃ S	H
2-53	H	C ₆ H ₅ S	H	C ₆ H ₅ S	H
2-54	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
2-55	H	C ₆ H ₅ O	H	C ₆ H ₅ O	H

[0119] 本发明的化合物中,对通式(1)或(2)表示的硫杂环丁烷基与金属原子间的键没有特别限定。即,可以直接与金属原子成键,也可以通过适当的连接基团成键。作为该连接基团,可以举出链状或环状脂肪族基团、芳香族基团或芳香族-脂肪族基团、通式(4)表示的基团,并不限于于此。

[0120]



(4)

[0121] [式中, X₁、X₂、R₁及m与通式(3)中的X₁、X₂、R₁及m的定义相同]

[0122] 作为该连接基团,具体而言,

[0123] 作为链状或环状脂肪族基团,可以举出亚甲基、亚乙基、1,2-二氯亚乙基、三亚甲

基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基、1,11-亚十一烷基、1,12-亚十二烷基、1,13-亚十三烷基、1,14-亚十四烷基、1,15-亚十五烷基等碳原子数为 1 ~ 20 的取代或无取代的链状或环状脂肪族基团；

[0124] 作为芳香族基团或芳香族-脂肪族基团,可以举出亚苯基、氯亚苯基、亚萘基、亚茛基、亚蒽基、亚芴基等取代或无取代的碳原子数为 5 ~ 20 的芳香族基团, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等取代或无取代的碳原子数为 6 ~ 20 的芳香族-脂肪族基团；

[0125] 作为通式 (4) 表示的基团,可以举出与后述的通式 (3) 中的 X_1 、 X_2 、 R_1 及 m 的具体例及其组合相同的基团。

[0126] 该连接基团也可以在基团中含有碳原子、氢原子以外的杂原子。作为该杂原子,可以举出氧原子或硫原子,考虑到本发明所希望的效果,优选硫原子。

[0127] 作为通式 (1) 或 (2) 表示的硫杂环丁烷基与金属原子间的键,优选直接键合、

[0128] 作为链状或环状脂肪族基团,优选为亚甲基、亚乙基、1,2-二氯亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基等碳原子数为 1 ~ 6 的取代或无取代的链状或环状脂肪族基团,

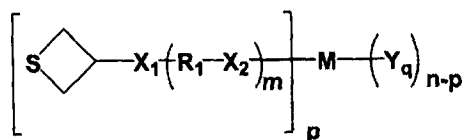
[0129] 作为芳香族基团或芳香族-脂肪族基团,优选为亚苯基、氯亚苯基、亚萘基、亚茛基、亚蒽基、亚芴基等取代或无取代的碳原子数为 5 ~ 15 的芳香族基团、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等取代或无取代的碳原子数为 6 ~ 15 的芳香族-脂肪族基团；

[0130] 作为通式 (4) 表示的基团的优选方案可以举出与后述通式 (3) 中的 X_1 、 X_2 、 R_1 及 m 的具体例及其组合中的优选例相同的基团。

[0131] 另外,用通式 (1) 或 (2) 表示的硫杂环丁烷基,在同一分子内也可以含有多个不同的用通式 (1) 或 (2) 表示的硫杂环丁烷基。

[0132] 本发明的化合物优选通式 (3) 表示的化合物。

[0133]



(3)

[0134] [式中, M 表示金属原子, X_1 及 X_2 分别独立地表示硫原子或氧原子, R_1 表示二价的有机基团, m 表示 0 或 1 以上的整数, p 表示 1 ~ n 的整数, q 表示 1 ~ ($n-p$) 的整数, n 表示金属原子 M 的价数, Y_q 分别独立地表示无机或有机残基, q 为 2 以上时, Y_q 也可以彼此键合、与金属原子 M 一同形成环状结构]

[0135] 通式 (3) 中, M 表示金属原子, 优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ge 原子、Ti 原子、Zn 原子、Al 原子、Fe 原子、Cu 原子、Pt 原子、Pb 原子、Au 原子或 Ag 原子, 更优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ti 原子、Ge 原子、Al 原子、Pb 原子或 Zn 原子, 进一步优选 Sn 原子、Si 原子、Zr 原子、Ti 原子、Ge 原子。

[0136] 通式 (3) 中, X_1 及 X_2 分别独立地表示硫原子或氧原子。鉴于本发明所希望的效果的高折射率, X_1 及 X_2 更优选为硫原子。

[0137] 通式 (3) 中, R_1 表示二价的有机基团。

[0138] 该二价的有机基团为链状或环状脂肪族基团、芳香族基团或芳香族-脂肪族基团, 优选碳原子数为 1~20 的链状脂肪族基团、碳原子数为 3~20 的环状脂肪族基团、碳原子数为 5~20 的芳香族基团、碳原子数为 6~20 的芳香族-脂肪族基团。

[0139] 更具体而言, 该二价的有机基团为链状或环状脂肪族基团、芳香族基团或芳香族-脂肪族基团, 优选亚甲基、亚乙基、1,2-二氯亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基、1,11-亚十一烷基、1,12-亚十二烷基、1,13-亚十三烷基、1,14-亚十四烷基、1,15-亚十五烷基等碳原子数为 1~20 的取代或无取代的链状或环状脂肪族基团, 亚苯基、氯亚苯基、亚萘基、亚茛基、亚蒽基、亚芴基等取代或无取代的碳原子数为 5~20 的芳香族基团, $-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_5(C1)-CH_2-$ 基、 $-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-$ 基等取代或无取代的碳原子数为 6~20 的芳香族-脂肪族基团, 更优选亚甲基、亚乙基、1,2-二氯亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基等碳原子数为 1~6 的取代或无取代的链状或环状脂肪族基团, 亚苯基、氯亚苯基、亚萘基、亚茛基、亚蒽基、亚芴基等取代或无取代的碳原子数为 5~15 的芳香族基团, $-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_5(C1)-CH_2-$ 基、 $-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-$ 基等取代或无取代的碳原子数为 6~15 的芳香族-脂肪族基团。

[0140] 该二价的有机基团的基团中可以包含碳原子、氢原子以外的杂原子。作为该杂原子, 可以举出氧原子或硫原子, 考虑到本发明所希望的效果, 优选硫原子。

[0141] 通式 (3) 中, m 表示 0 或 1 以上的整数。

[0142] 上述 m 优选为 0~4 的整数, 更优选为 0~2 的整数, 进一步优选为整数 0 或 1。

[0143] 通式 (3) 中, n 表示金属原子 M 的价数。

[0144] 通式 (3) 中, p 表示 1~ n 的整数。

[0145] 上述 p 优选为 n 、 $n-1$ 或 $n-2$, 更优选为 n 或 $n-1$ 。

[0146] 通式 (3) 中, q 表示 1~($n-p$) 的整数。

[0147] 通式 (3) 中, Y 分别独立地表示无机或有机残基。

























[0148] 作为该残基, 例如可以举出卤素原子、羟基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基, 其中, 关于卤素原子、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基, 具体而言与通式 (1) 及通式 (2) 中的 $A_1 \sim A_{10}$ 中的卤素原子、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基相同。另外, q 为 2 以上的整数时, Y 可以彼此键合、与金属原子 M 一同形成环状结构。

[0149] 作为通式 (3) 表示的化合物可以举出下表 3 中具体列举的化合物, 但是并不限定于此。

[0150] [表 3 通式 (3) 表示的化合物的具体例 (之一)]

[0151] [表 3-1]

















[0152]

化合物No	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-1	Sn	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-2	Sn	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-3	Sn	4	4	0	1	S	S	CH ₂	-	-	-
3-4	Sn	4	4	0	1	O	S	CH ₂	-	-	-
3-5	Sn	4	4	0	1	S	O	CH ₂	-	-	-
3-6	Sn	4	4	0	1	O	O	CH ₂	-	-	-
3-7	Sn	4	4	0	1	S	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-8	Sn	4	4	0	1	O	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-9	Sn	4	4	0	1	S	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-10	Sn	4	4	0	1	O	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-11	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-12	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-13	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-14	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-15	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-16	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-17	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-18	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-19	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-20	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-21	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-22	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-23	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-24	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-25	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-26	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-27	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-28	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-29	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-30	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-31	Sn	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-32	Sn	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-33	Sn	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-34	Sn	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-35	Sn	4	3	1	0	S	-	-	CH ₃	-	-
3-36	Sn	4	3	1	0	O	-	-	CH ₃	-	-
3-37	Sn	4	3	1	0	S	-	-	C ₂ H ₅	-	-
3-38	Sn	4	3	1	0	O	-	-	C ₂ H ₅	-	-
3-39	Sn	4	3	1	0	S	-	-	C ₃ H ₇	-	-
3-40	Sn	4	3	1	0	O	-	-	C ₃ H ₇	-	-
3-41	Sn	4	3	1	0	S	-	-	C ₄ H ₉	-	-
3-42	Sn	4	3	1	0	O	-	-	C ₄ H ₉	-	-
3-43	Sn	4	3	1	0	S	-	-	C ₆ H ₅	-	-
3-44	Sn	4	3	1	0	O	-	-	C ₆ H ₅	-	-
3-45	Sn	4	2	2	0	S	-	-	CH ₃	CH ₃	-
3-46	Sn	4	2	2	0	O	-	-	CH ₃	CH ₃	-
3-47	Sn	4	2	2	0	S	-	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-
3-48	Sn	4	2	2	0	O	-	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-
3-49	Sn	4	2	2	0	S	-	-	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-
3-50	Sn	4	2	2	0	O	-	-	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-

[0153] [表3通式(3)表示的化合物的具体例(之二)]

[0154] [表3-2]

[0155]

化合物No	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-51	Sn	4	2	2	0	S	-	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-
3-52	Sn	4	2	2	0	O	-	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-
3-53	Sn	4	2	2	0	S	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-54	Sn	4	2	2	0	O	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-55	Sn	4	1	3	0	S	-	-	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3-56	Sn	4	1	3	0	O	-	-	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3-57	Sn	4	1	3	0	S	-	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3-58	Sn	4	1	3	0	O	-	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3-59	Sn	4	1	3	0	S	-	-	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
3-60	Sn	4	1	3	0	O	-	-	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
3-61	Sn	4	1	3	0	S	-	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
3-62	Sn	4	1	3	0	O	-	-	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
3-63	Sn	4	1	3	0	S	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3-64	Sn	4	1	3	0	O	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3-65	Sn	4	3	1	0	S	-	-	SCH ₃	-	-
3-66	Sn	4	3	1	0	O	-	-	SCH ₃	-	-
3-67	Sn	4	3	1	0	S	-	-	SC ₂ H ₅	-	-
3-68	Sn	4	3	1	0	O	-	-	SC ₂ H ₅	-	-
3-69	Sn	4	3	1	0	S	-	-	SC ₆ H ₅	-	-
3-70	Sn	4	3	1	0	O	-	-	SC ₆ H ₅	-	-
3-71	Sn	4	2	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-72	Sn	4	2	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-73	Sn	4	2	2	0	S	-	-	SC ₃ H ₆ S	-	-
3-74	Sn	4	2	2	0	O	-	-	SC ₃ H ₆ S	-	-
3-75	Sn	4	2	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-
3-76	Sn	4	2	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-
3-77	Sn	4	3	1	1	S	S	CH ₂	CH ₃	-	-
3-78	Sn	4	3	1	1	O	S	CH ₂	CH ₃	-	-
3-79	Sn	4	3	1	1	S	O	CH ₂	CH ₃	-	-
3-80	Sn	4	3	1	1	O	O	CH ₂	CH ₃	-	-
3-81	Sn	4	3	1	1	S	S	C ₂ H ₄	CH ₃	-	-
3-82	Sn	4	3	1	1	O	S	C ₂ H ₄	CH ₃	-	-
3-83	Sn	4	3	1	1	S	O	C ₂ H ₄	CH ₃	-	-
3-84	Sn	4	3	1	1	O	O	C ₂ H ₄	CH ₃	-	-
3-85	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-86	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-87	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-88	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-
3-89	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-90	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-91	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-92	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-
3-93	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-94	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-95	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-96	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-
3-97	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-98	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-99	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-100	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-

[0156] [表3通式(3)表示的化合物的具体例(之三)]

[0157] [表3-3]

























[0158]

化合物No	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-101	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-102	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-103	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-104	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-
3-105	Sn	4	3	1	1	S	S		CH ₃	-	-
3-106	Sn	4	3	1	1	O	S		CH ₃	-	-
3-107	Sn	4	3	1	1	S	O		CH ₃	-	-
3-108	Sn	4	3	1	1	O	O		CH ₃	-	-
3-109	Sn	4	3	1	1	S	S	CH ₂	C ₆ H ₅	-	-
3-110	Sn	4	3	1	1	O	S	CH ₂	C ₆ H ₅	-	-
3-111	Sn	4	3	1	1	S	O	CH ₂	C ₆ H ₅	-	-
3-112	Sn	4	3	1	1	O	O	CH ₂	C ₆ H ₅	-	-
3-113	Sn	4	3	1	1	S	S	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	-	-
3-114	Sn	4	3	1	1	O	S	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	-	-
3-115	Sn	4	3	1	1	S	O	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	-	-
3-116	Sn	4	3	1	1	O	O	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	-	-
3-117	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-118	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-119	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-120	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-121	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-122	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-123	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-124	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-125	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-126	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-127	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-128	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-129	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-130	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-131	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-132	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-133	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-134	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-135	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-136	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-137	Sn	4	3	1	1	S	S		C ₆ H ₅	-	-
3-138	Sn	4	3	1	1	O	S		C ₆ H ₅	-	-
3-139	Sn	4	3	1	1	S	O		C ₆ H ₅	-	-
3-140	Sn	4	3	1	1	O	O		C ₆ H ₅	-	-
3-141	Si	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-142	Si	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-143	Si	4	4	0	1	S	S	CH ₂	-	-	-
3-144	Si	4	4	0	1	O	S	CH ₂	-	-	-
3-145	Si	4	4	0	1	S	O	CH ₂	-	-	-
3-146	Si	4	4	0	1	O	O	CH ₂	-	-	-

[0159] [表 3 通式 (3) 表示的化合物的具体例 (之四)]

[0160] [表 3-4]

[0161]

化合物No	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-147	Si	4	4	0	1	S	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-148	Si	4	4	0	1	O	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-149	Si	4	4	0	1	S	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-150	Si	4	4	0	1	O	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-151	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-152	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-153	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-154	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-155	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-156	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-157	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-158	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-159	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-160	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-161	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-162	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-163	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-164	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-165	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-166	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-167	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-168	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-169	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-170	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-171	Si	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-172	Si	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-173	Si	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-174	Si	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-175	Si	4	3	1	0	S	-	-	CH ₃	-	-
3-176	Si	4	3	1	0	O	-	-	CH ₃	-	-
3-177	Si	4	3	1	0	S	-	-	C ₂ H ₅	-	-
3-178	Si	4	3	1	0	O	-	-	C ₂ H ₅	-	-
3-179	Si	4	3	1	0	S	-	-	C ₆ H ₅	-	-
3-180	Si	4	3	1	0	O	-	-	C ₆ H ₅	-	-
3-181	Si	4	2	2	0	S	-	-	CH ₃	CH ₃	-
3-182	Si	4	2	2	0	O	-	-	CH ₃	CH ₃	-
3-183	Si	4	2	2	0	S	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-184	Si	4	2	2	0	O	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-185	Si	4	1	3	0	S	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3-186	Si	4	1	3	0	O	-	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3-187	Si	4	2	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-188	Si	4	2	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-189	Si	4	2	2	0	S	-	-	SC ₃ H ₆ S	-	-
3-190	Si	4	2	2	0	O	-	-	SC ₃ H ₆ S	-	-
3-191	Si	4	2	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-
3-192	Si	4	2	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-
3-193	Ge	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-194	Ge	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-195	Ge	4	4	0	1	S	S	CH ₂	-	-	-
3-196	Ge	4	4	0	1	O	S	CH ₂	-	-	-
3-197	Ge	4	4	0	1	S	O	CH ₂	-	-	-
3-198	Ge	4	4	0	1	O	O	CH ₂	-	-	-
3-199	Ge	4	4	0	1	S	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-200	Ge	4	4	0	1	O	S	C ₂ H ₄	-	-	-

[0162] [表 3 通式 (3) 表示的化合物的具体例 (之五)]

[0163] [表 3-5]

[0164]

化合物No.	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-201	Ge	4	4	0	1	S	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-202	Ge	4	4	0	1	O	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-203	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-204	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-205	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-206	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-207	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-208	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-209	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-210	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-211	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-212	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-213	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-214	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-215	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-216	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-217	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-218	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-219	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-220	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-221	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-222	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-223	Ge	4	4	0	1	S	S		-	-	-
3-224	Ge	4	4	0	1	O	S		-	-	-
3-225	Ge	4	4	0	1	S	O		-	-	-
3-226	Ge	4	4	0	1	O	O		-	-	-
3-227	Ge	4	3	1	0	S	-	CH ₃	-	-	-
3-228	Ge	4	3	1	0	O	-	CH ₃	-	-	-
3-229	Ge	4	3	1	0	S	-	C ₂ H ₅	-	-	-
3-230	Ge	4	3	1	0	O	-	C ₂ H ₅	-	-	-
3-231	Ge	4	3	1	0	S	-	C ₆ H ₅	-	-	-
3-232	Ge	4	3	1	0	O	-	C ₆ H ₅	-	-	-
3-233	Ge	4	2	2	0	S	-	CH ₃	CH ₃	-	-
3-234	Ge	4	2	2	0	O	-	CH ₃	CH ₃	-	-
3-235	Ge	4	2	2	0	S	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	-
3-236	Ge	4	2	2	0	O	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	-
3-237	Ge	4	1	3	0	S	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-238	Ge	4	1	3	0	O	-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-
3-239	Ge	4	2	2	0	S	-	SC ₂ H ₄ S	-	-	-
3-240	Ge	4	2	2	0	O	-	SC ₂ H ₄ S	-	-	-
3-241	Ge	4	2	2	0	S	-	SC ₃ H ₆ S	-	-	-
3-242	Ge	4	2	2	0	O	-	SC ₃ H ₆ S	-	-	-
3-243	Ge	4	2	2	0	S	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-	-
3-244	Ge	4	2	2	0	O	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-	-
3-245	Zn	2	2	0	0	S	-	-	-	-	-
3-246	Zn	2	2	0	0	O	-	-	-	-	-
3-247	Zr	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-248	Zr	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-249	Zr	4	2	2	0	S	-	-	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-250	Zr	4	2	2	0	O	-	-	环戊二烯基	环戊二烯基	-

[0165] [表 3 通式 (3) 表示的化合物的具体例 (之六)]

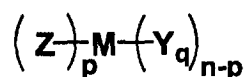
[0166] [表 3-6]

[0167]

化合物No	M	n	p	q	m	X1	X2	R1	Y1	Y2	Y3
3-251	Zr	4	4	0	1	S	S	CH ₂	-	-	-
3-252	Zr	4	4	0	1	O	S	CH ₂	-	-	-
3-253	Zr	4	4	0	1	S	O	CH ₂	-	-	-
3-254	Zr	4	4	0	1	O	O	CH ₂	-	-	-
3-255	Zr	4	4	0	1	S	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-256	Zr	4	4	0	1	O	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-257	Zr	4	4	0	1	S	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-258	Zr	4	4	0	1	O	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-259	Zr	4	2	2	1	S	S	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-260	Zr	4	2	2	1	O	S	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-261	Zr	4	2	2	1	S	O	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-262	Zr	4	2	2	1	O	O	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-263	Zr	4	2	2	1	S	S	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-264	Zr	4	2	2	1	O	S	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-265	Zr	4	2	2	1	S	O	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-266	Zr	4	2	2	1	O	O	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-267	Ti	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-268	Ti	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-269	Ti	4	2	2	0	S	-	-	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-270	Ti	4	2	2	0	O	-	-	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-271	Ti	4	4	0	1	S	S	CH ₂	-	-	-
3-272	Ti	4	4	0	1	O	S	CH ₂	-	-	-
3-273	Ti	4	4	0	1	S	O	CH ₂	-	-	-
3-274	Ti	4	4	0	1	O	O	CH ₂	-	-	-
3-275	Ti	4	4	0	1	S	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-276	Ti	4	4	0	1	O	S	C ₂ H ₄	-	-	-
3-277	Ti	4	4	0	1	S	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-278	Ti	4	4	0	1	O	O	C ₂ H ₄	-	-	-
3-279	Ti	4	2	2	1	S	S	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-280	Ti	4	2	2	1	O	S	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-281	Ti	4	2	2	1	S	O	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-282	Ti	4	2	2	1	O	O	CH ₂	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-283	Ti	4	2	2	1	S	S	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-284	Ti	4	2	2	1	O	S	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-285	Ti	4	2	2	1	S	O	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-286	Ti	4	2	2	1	O	O	C ₂ H ₄	环戊二烯基	环戊二烯基	-
3-287	Pb	4	4	0	0	S	-	-	-	-	-
3-288	Pb	4	4	0	0	O	-	-	-	-	-
3-289	Al	3	3	0	0	S	-	-	-	-	-
3-290	Al	3	3	0	0	O	-	-	-	-	-
3-291	Al	3	2	1	0	S	-	-	SCH ₃	-	-
3-292	Al	3	2	1	0	O	-	-	SCH ₃	-	-
3-293	Al	3	2	1	0	S	-	-	SC ₂ H ₅	-	-
3-294	Al	3	2	1	0	O	-	-	SC ₂ H ₅	-	-
3-295	Al	3	2	1	0	S	-	-	SC ₆ H ₅	-	-
3-296	Al	3	2	1	0	O	-	-	SC ₆ H ₅	-	-
3-297	Al	3	1	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-298	Al	3	1	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ S	-	-
3-299	Al	3	1	2	0	S	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-
3-300	Al	3	1	2	0	O	-	-	SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ S	-	-

[0168] 本发明的通式 (3) 表示的化合物的代表性制备方法为使通式 (5) 表示的金属原子 M 的卤化物与通式 (6) 表示的具有硫杂环丁烷基的羟基化合物或硫醇化合物反应而制成。

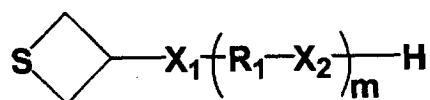
[0169]



(5)

[0170] [式中, M、n、p 及 Y_q 表示与通式 (3) 中的 M、n、p 及 Y_q 相同的含义, Z 表示卤素原子]

[0171]



(6)

[0172] [式中, X_1 、 X_2 、 R_1 及 m 表示与通式 (3) 中的 X_1 、 X_2 、 R_1 及 m 相同的含义]

[0173] 通式 (5) 表示的化合物可以作为工业原料或研究试剂购入。

[0174] 通式 (6) 表示的化合物为公知化合物, 例如按照特开 2003-327583 号公报中记载的方法制备。

[0175] 反应可以在无溶剂的条件下进行, 或者也可以在惰性溶剂的存在下进行反应。

[0176] 作为该溶剂, 只要是对反应为惰性的溶剂即可, 没有特别限定, 可以举出石油醚、己烷、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯等烃类溶剂, 乙醚、四氢呋喃、二甘醇二甲醚等醚类溶剂; 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂, 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等酯类溶剂, 二氯甲烷、氯仿、氯苯、二氯苯等含氯溶剂, N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺、 N,N -二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂及水等。

[0177] 对反应温度没有特别限定, 通常为 $-78^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的范围, 优选 $-78^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0178] 反应时间受反应温度的影响, 通常为数分钟 \sim 100 小时。

[0179] 对反应中的通式 (5) 表示的化合物和通式 (6) 表示的化合物的使用量没有特别限定, 通常相对于通式 (5) 表示的化合物中含有的卤素原子 1 摩尔, 通式 (6) 表示的化合物的使用量为 0.01 \sim 100 摩尔。优选为 0.1 摩尔 \sim 50 摩尔, 更优选为 0.5 摩尔 \sim 20 摩尔。

[0180] 实施反应时, 为了有效率地进行反应, 优选使用碱性化合物作为生成的卤化氢的捕捉剂。作为该碱性化合物, 例如可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、氢氧化镁、氢氧化钙等无机碱, 吡啶、三乙基胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、1,8-二氮杂双环 [5,4,0]-7-十一碳烯等有机碱。

[0181] 本发明的聚合性组合物含有以通式 (3) 表示的化合物为代表的分子内具有 1 个或 2 个以上硫杂环丁烷基、且含有金属原子的化合物 (以下称为含金属的硫杂环丁烷化合物) 作为聚合性化合物, 根据需要含有聚合催化剂而构成。

[0182] 此时, 作为含金属的硫杂环丁烷化合物, 可以单独使用上述化合物, 或者也可以并用多种不同的含金属的硫杂环丁烷化合物。

[0183] 对本发明的聚合性组合物中包含的聚合性化合物的总重量中, 含金属的硫杂环丁烷化合物的含量没有特别限定, 通常为 10 重量%以上, 优选为 30 重量%以上, 更优选为 50 重量%以上, 进一步优选为 70 重量%以上。

[0184] 对本发明的聚合性组合物中根据需要使用的聚合催化剂没有特别限定, 例如可以使用特开 2003-327583 号公报等中记载的公知聚合催化剂等。作为该聚合催化剂, 例如使用胺化合物、膦化合物、有机酸及其衍生物 (盐、酯或酸酐等)、无机酸、季铵盐化合物、季磷盐化合物、叔铈盐化合物、仲碘鎓盐等鎓盐化合物, 路易斯酸化合物、自由基聚合催化剂、阳离子聚合催化剂等。

[0185] 该聚合催化剂的使用量受聚合性组合物的组成、聚合条件等影响, 因此没有特别限定, 相对于聚合性组合物中包含的全部聚合性化合物 100 重量份, 上述使用量为 0.0001 \sim 10 重量份、优选为 0.001 \sim 5 重量份、更优选为 0.005 \sim 3 重量份。

[0186] 本发明的聚合性组合物还可以在不影响本发明所希望的效果的范围内含有含金属的硫杂环丁烷化合物以外的其他聚合性化合物。

[0187] 作为该聚合性化合物,可以举出公知的各种聚合性单体或聚合性低聚物,例如可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物、乙烯类化合物、环氧化合物、环硫化物、氧杂环丁烷化合物、硫杂环丁烷化合物等。

[0188] 对本发明的聚合性组合物中包含的聚合性化合物的总重量中上述其他聚合性化合物的含量没有特别限定,通常为 90 重量%以下,优选为 70 重量%以下,更优选为 50 重量%以下,进一步优选为 30 重量%以下。

[0189] 作为本发明的聚合性组合物的制备方法,可以举出下述代表性的方法等:将含金属的硫杂环丁烷化合物和根据需要使用的上述公知的各种聚合性化合物并用,再根据需要添加上述聚合催化剂,然后,使其混合、溶解的方法。优选进一步根据需要在减压下对该聚合性组合物进行充分的脱气处理(消泡),聚合前过滤除去不溶物或异物等后,用于聚合。

[0190] 制备聚合性组合物时,可以在不影响本发明效果的范围内根据需要添加内部脱模剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、着色颜料(例如酞菁绿、酞菁蓝等)、染料、流动调节剂、填充剂等公知的各种添加剂。

[0191] 本发明的树脂及由该树脂构成的光学元件是使上述聚合性组合物聚合得到的。作为该方法,优选实施目前公知的制备塑料透镜时采用的各种方法,作为代表性的方法可以举出浇铸聚合。

[0192] 即,根据需要对利用前述方法制备的本发明的聚合性组合物进行减压下的消泡处理或过滤器过滤后,将该聚合性组合物注入成型用铸模内,根据需要进行加热聚合而实施。此时,优选缓慢从低温加热到高温进行聚合。

[0193] 该成型用铸模例如由间隔由聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯等制成的垫片的实施了镜面研磨的二个铸模构成。作为铸模,代表性的铸模为玻璃与玻璃的组合,除此之外还可以举出玻璃和塑料板、玻璃和金属板等组合形成的铸模,但是并不限于此。另外,成型用铸模可以为将 2 个铸模用聚酯粘接带等带等固定而成的铸模。根据需要对铸模实施脱模处理等公知的处理方法。

[0194] 进行浇铸聚合时,聚合温度受聚合引发剂的种类等聚合条件的影响,因此没有特别限定,通常为 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $-20 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0195] 聚合时间受聚合温度影响,通常为 0.01 ~ 200 小时,优选为 0.05 ~ 100 小时。也可以根据需要在低温或进行升温、降温等组合几个温度的条件下进行聚合。

[0196] 另外,本发明的聚合性组合物也可以通过照射电子射线、紫外线或可见光线等活性能量射线来进行聚合。此时,根据需要使用在活性能量射线的作用下引发聚合的自由基聚合催化剂或阳离子聚合催化剂。

[0197] 得到的光学透镜可以在固化后根据需要进行退火处理。再根据需要为了防反射、赋予高硬度、提高耐磨性、赋予防雾性或者赋予时尚性而实施表面研磨、防带电处理、镀膜处理、无反射涂层处理、染色处理、调光处理(例如光致变色透镜化处理等)等公知的各种物理性或化学性处理。

[0198] 本发明的聚合性组合物聚合得到的树脂固化物及光学元件具有高透明性、良好的耐热性和机械强度、且具有折射率(nd)超过 1.7 的高折射率。

[0199] 作为本发明的光学元件,例如可以举出视力矫正用眼镜透镜、摄像机器用透镜、液晶投影仪用菲涅耳透镜、双凸透镜、隐形透镜等各种塑料透镜、发光二极管(LED)用密封材料、光导波路、光学透镜或光导波路的接合中使用的光学用粘结剂、光学透镜等中使用的防反射膜、液晶显示装置元件(基板、导光板、膜、片材等)中使用的透明涂层或透明基板等。

[0200] 以下通过制备例及实施例更具体地说明本发明,但是本发明并不限于下述实施例。

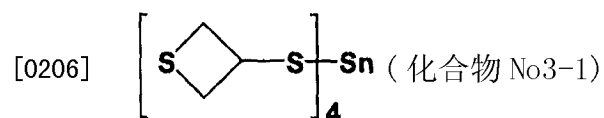
[0201] [参考制备例 1]

[0202] 按照特开 2003-327583 号中记载的方法合成 3- 硫杂环丁醇。使用得到的 3- 硫杂环丁醇,合成 3- 巯基硫杂环丁烷。即,在装备有搅拌装置和温度计的反应容器中放入硫脲 190g、35% 盐酸水溶液 253g 及水 250g,搅拌形成反应液,用 1 小时在其中滴加 3- 硫杂环丁醇 156g。30℃ 下搅拌 24 小时进行反应后,用 1 小时滴加 24% 氨水 177g。再在 30℃ 下反应 15 小时,然后静置,取出有机层(下层),得到粗产物 134g。在减压下蒸馏得到的粗产物,收集沸点为 40℃ /106Pa 的馏分,得到无色透明液状作为目标物的 3- 巯基硫杂环丁烷。

[0203] 实施例 1

[0204] [表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物的制备]

[0205] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 11.04g (0.104 摩尔) 放入干燥后的二氯甲烷 150g 中,冷却至 -30℃,同温度下加入干燥的吡啶 11.87g (0.15 摩尔),搅拌 5 分钟。然后,在 -30℃ 下用 2 小时滴入 1N 四氯化锡的二氯甲烷溶液 25ml (相当于四氯化锡 0.025 摩尔)。滴加结束后,升温至 -20℃,在该温度下再搅拌 4 小时。在该反应混合物中加入 50ml 的 2N HCl,使其分层为有机层和水层。水层用甲苯 30ml 萃取 2 次,加入到有机层中。将加入甲苯的有机层用 50ml 的 2N HCl、及 50ml 的纯水分别洗涤 2 次后,用无水硫酸镁干燥。将从该萃取物中蒸馏除去二氯甲烷及甲苯得到的粗产物用以己烷为展开液的硅胶柱色谱提纯,得到表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物 10.10g (收率 75%)。以下给出 ¹H-NMR 数据(溶剂:CDCl₃、内标物:TMS); δ 3.43 (16H)、δ 4.70 (4H)。



[0207] 实施例 2

[0208] [表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物的制备(其他方法)]

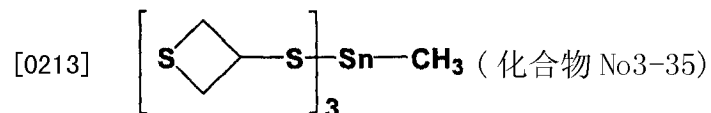
[0209] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 11.15g (0.105 摩尔) 放入纯水 50g 中,然后,在室温下用 40 分钟滴入 10% NaOH 水溶液 41.2g (0.103 摩尔)。然后,将反应液升温至 30℃,在相同温度下用 4 小时滴入 10% 四氯化锡的水溶液 65.2g (相当于四氯化锡 0.025 摩尔)。滴加结束后,同温度下再搅拌 2 小时。在该反应混合物中加入氯仿 100ml,使其分层为有机层和水层。将有机层用 100ml 的纯水洗涤 2 次后,使用无水硫酸钠进行干燥。从该萃取物中蒸馏除去溶剂,得到表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物 13.40g (收率 99%)。

[0210] 实施例 3

[0211] [表 3 中化合物 No3-35 表示的化合物的制备]

[0212] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 6.69g (0.063 摩尔) 放入到纯水 30g 中,然后,室温下用 40 分钟滴入 10% NaOH 水溶液 24.8g (0.062 摩尔)。然后,将反应液升温至 30℃,相同温度下用

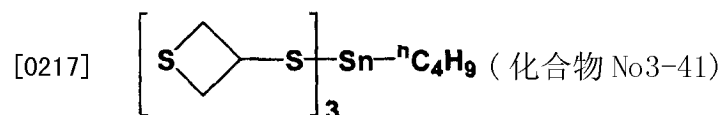
4 小时滴入 10% 甲基三氯化锡的水溶液 48.0g (相当于甲基三氯化锡 0.020 摩尔)。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 2 小时。在该反应混合物中加入氯仿 100ml,使其分层为有机层和水层。将有机层用 100ml 的纯水洗涤 2 次后,使用无水硫酸钠进行干燥。从萃取物中蒸馏除去溶剂,得到表 3 中化合物 No3-35 表示的化合物 8.90g (收率 99%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (溶剂: CDCl_3 、内标物: TMS); δ 1.12 (3H)、 δ 3.38 (6H)、 δ 3.46 (6H)、 δ 4.62 (3H)。



[0214] 实施例 4

[0215] [表 3 中化合物 No3-41 表示的化合物的制备]

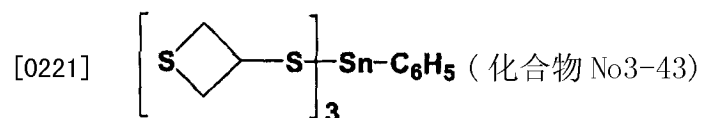
[0216] 实施例 3 中代替甲基三氯化锡使用丁基三氯化锡,除此之外,进行同样的操作,得到表 3 中化合物 No3-41 表示的化合物 9.80g (收率 100%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (溶剂: CDCl_3 、内标物: TMS); δ 0.93 (3H)、 δ 1.39 (2H)、 δ 1.75 (4H)、 δ 3.39 (12H)、 δ 4.64 (3H)。



[0218] 实施例 5

[0219] [表 3 中、化合物 No3-43 表示的化合物的制备]

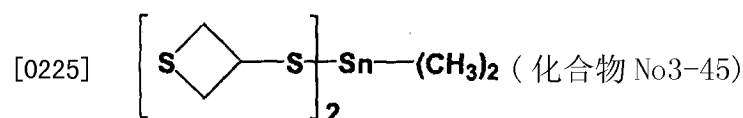
[0220] 在实施例 3 中代替甲基三氯化锡使用苯基三氯化锡,除此之外进行同样的操作,得到表 3 中化合物 No3-43 表示的化合物 8.28g (收率 81%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (溶剂: DMSO-d_6 、内标物: TMS); δ 3.14 (6H)、 δ 3.34 (6H)、 δ 4.55 (3H)、 δ 7.48 (3H)、 δ 7.60 (2H)。



[0222] 实施例 6

[0223] [表 3 中化合物 No3-45 表示的化合物的制备]

[0224] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 11.15g (0.105 摩尔) 放入纯水 50g 中,然后,室温下、用 40 分钟滴入 10% NaOH 水溶液 41.2g (0.103 摩尔)。然后,将反应液升温至 30°C ,在相同温度下用 4 小时滴入 10% 二甲基二氯化锡的水溶液 109.8g (相当于二甲基二氯化锡 0.050 摩尔)。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 2 小时。在该反应混合物中加入氯仿 100ml,使其分层为有机层和水层。将有机层用 100ml 的纯水洗涤 2 次后,使用无水硫酸钠进行干燥。从该萃取物中蒸馏除去溶剂,得到表 3 中化合物 No3-45 表示的化合物 17.42g (收率 97%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据 (溶剂: CDCl_3 、内标物: TMS); δ 0.78 (6H)、 δ 3.24 (4H)、 δ 3.44 (4H)、 δ 4.55 (2H)。

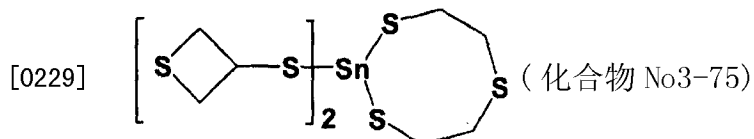


[0226] 实施例 7

[0227] [表 3 中化合物 No3-75 表示的化合物的制备]

[0228] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 5.42g (0.051 摩尔) 及巯基乙基硫 4.01g (0.026 摩尔) 放

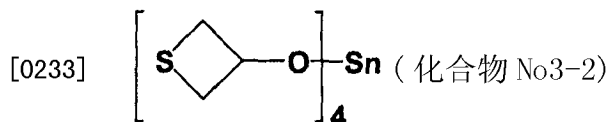
入纯水 50g 中,然后,室温下、用 40 分钟滴入 10% NaOH 水溶液 41.2g(0.10 摩尔)。然后,将反应液升温至 30°C,在相同温度下用 4 小时滴入 10% 四氯化锡的水溶液 65.2g(相当于四氯化锡 0.025 摩尔)。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 2 小时。在该反应混合物中加入氯仿 100ml,使其分层为有机层和水层。将有机层用 100ml 的纯水洗涤 2 次后,使用无水硫酸钠干燥。将从该萃取物中蒸馏除去溶剂得到的粗产物用以氯仿为展开液的硅胶柱色谱提纯,得到表 3 中化合物 No3-75 表示的化合物 8.42g(收率 70%)。以下给出 ¹H-NMR 数据(溶剂:CDCl₃、内标物:TMS); δ 2.91(4H)、δ 3.11(4H)、δ 3.28 ~ 3.56(8H)、δ 4.79(2H)。



[0230] 实施例 8

[0231] [表 3 中化合物 No3-2 表示的化合物的制备]

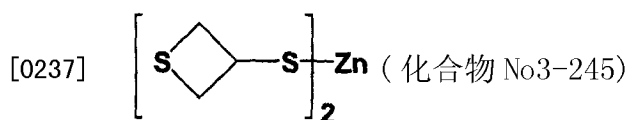
[0232] 在实施例 1 中代替 3-巯基硫杂环丁烷使用 3-硫杂环丁醇,除此之外,进行同样的操作,得到表 3 中化合物 No3-2 表示的化合物 7.71g(收率 65%)。以下给出 ¹H-NMR 数据(溶剂:DMSO-d₆、内标物:TMS); δ 3.22(16H)、δ 4.96(4H)。



[0234] 实施例 9

[0235] [表 3 中化合物 No3-245 表示的化合物的制备]

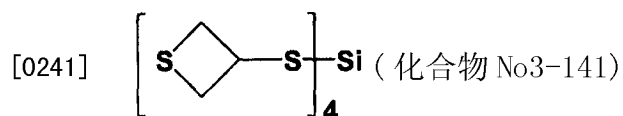
[0236] 将 3-巯基硫杂环丁烷 11.15g(0.105 摩尔)放入纯水 50g 中,然后,室温下、用 40 分钟滴入 10% NaOH 水溶液 41.2g(0.103 摩尔)。然后,在相同温度下用 4 小时滴入 10% 氯化锌水溶液 68.2g(相当于氯化锌 0.050 摩尔)。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 2 小时。滤出产物后,用 30ml 的甲醇洗涤 2 次,室温下减压干燥,得到表 3 中化合物 No3-245 表示的化合物 13.13g(收率 95%)。以下给出 ¹H-NMR 数据(溶剂:DMSO-d₆、内标物:TMS); δ 3.22(8H)、δ 4.50(2H)。



[0238] 实施例 10

[0239] [表 3 中化合物 No3-141 表示的化合物的制备]

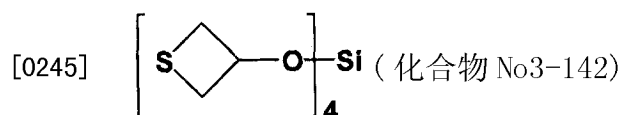
[0240] 将 3-巯基硫杂环丁烷 10.62g(0.100 摩尔)放入干燥的己烷 65g 中,在相同温度下加入在 20 ~ 25°C 下干燥后的三乙基胺 10.12g(0.100 摩尔),搅拌 5 分钟。在 20 ~ 25°C 下用 40 分钟在得到的混合物中滴加将四氯化硅 4.25g(0.025 摩尔)溶解在己烷 18g 中得到的溶液。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 6 小时。滤出副生成的三乙基胺盐酸盐和析出的产物。将该粗产物用 50ml 的纯水洗涤 2 次、然后用 50ml 的甲醇洗涤 2 次,室温下减压干燥,得到表 3 中化合物 No3-141 表示的化合物 7.86g(收率 70%)。以下给出 ¹H-NMR 数据(溶剂:CDCl₃、内标物:TMS); δ 3.24(8H)、δ 3.55(8H)、δ 4.65(4H)。



[0242] 实施例 11

[0243] [表 3 中化合物 No3-142 表示的化合物的制备]

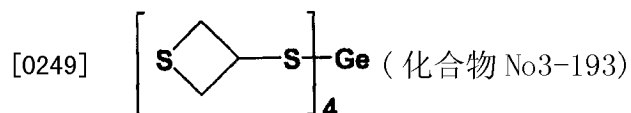
[0244] 实施例 10 中,代替 3- 巯基硫杂环丁烷使用 3- 硫杂环丁醇,除此之外进行同样的操作,得到表 3 中化合物 No3-142 表示的化合物 7.21g(收率 75%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据(溶剂:DMSO- d_6 、内标物:TMS); δ 3.03(8H)、 δ 3.30(8H)、 δ 4.89(4H)。



[0246] 实施例 12

[0247] [表 3 中化合物 No3-193 表示的化合物的制备]

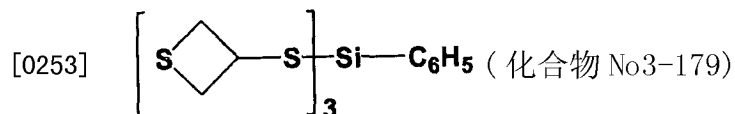
[0248] 实施例 10 中,代替四氯化硅使用四氯化锗,除此之外进行同样的操作,得到表 3 中化合物 No3-193 表示的化合物 8.74g(收率 71%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据(溶剂: CDCl_3 、内标物:TMS); δ 3.26(8H)、 δ 3.55(8H)、 δ 4.68(4H)。



[0250] 实施例 13

[0251] [表 3 中化合物 No3-179 表示的化合物的制备]

[0252] 将 3- 巯基硫杂环丁烷 6.37g(0.060 摩尔)放入干燥后的己烷 50g 中,在相同温度下加入在 20 ~ 25°C 下干燥的三乙基胺 6.07g(0.060 摩尔),搅拌 5 分钟。在 20 ~ 25°C 下用 40 分钟在得到的混合物中滴加将苯基三氯硅烷 4.23g(0.020 摩尔)溶解在己烷 18g 中得到的溶液。滴加结束后,在相同温度下再搅拌 6 小时。在该反应混合物中放入己烷 100g,使副生成的三乙基胺盐酸盐析出。滤出三乙基胺盐酸盐,从得到的滤液中蒸馏除去溶剂,得到表 3 中化合物 No3-179 表示的化合物 2.52g(收率 30%)。以下给出 $^1\text{H-NMR}$ 数据(溶剂: CDCl_3 、内标物:TMS); δ 3.06(6H)、 δ 3.52(6H)、 δ 4.54(3H)、 δ 7.44(3H)、 δ 7.68(2H)。



[0254] < 本发明的聚合性组合物的调制和由其聚合得到的树脂固化物的制备 >

[0255] 按下述方法进行实施例中制备的树脂或光学部件(透镜)的物性评价。

[0256] • 外观:目测及通过显微镜观察有无色味、透明性、光学形变

[0257] • 折射率:使用普尔弗里奇折射计在 20°C 下测定。

[0258] 实施例 14

[0259] 在室温(25°C)下,在玻璃烧杯中称取实施例 2 中制备的表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物 30g,不添加聚合催化剂,用特氟龙(注册商标)制过滤器进行过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 30 ~ 120°C,进行 20 小时聚合。

[0260] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变,外观良好。

[0261] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $n_d = 1.790$ 。

[0262] 实施例 15

[0263] 室温 (25℃) 下,在玻璃烧杯中称取实施例 3 中制备的表 3 中化合物 No3-35 表示的化合物 30g,加入巯基丙酸 0.15g 作为聚合催化剂后,搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 80 ~ 120℃,进行 30 小时聚合。

[0264] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变,外观良好。

[0265] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $n_d = 1.755$ 。

[0266] 实施例 16

[0267] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 4 中制备的表 3 中化合物 No3-41 表示的化合物 30g,加入三氟乙酸 0.15g 作为聚合催化剂后,搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 80 ~ 120℃,聚合 30 小时。

[0268] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变、外观良好。

[0269] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $n_d = 1.720$ 。

[0270] 实施例 17

[0271] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 6 中制备的表 3 中化合物 No3-45 表示的化合物 30g,加入三氟乙酸 0.15g 及巯基丙酸 0.15g 作为聚合催化剂后,搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 80 ~ 120℃,聚合 80 小时。

[0272] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变、外观良好。

[0273] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $n_d = 1.711$ 。

[0274] 实施例 18

[0275] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 6 中制备的表 3 中化合物 No3-45 表示的化合物 24g 及实施例 2 中制备的表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物 6g,不添加聚合催化剂,用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 80 ~ 120℃,聚合 60 小时。

[0276] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变、外观良好。

[0277] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $n_d = 1.729$ 。

[0278] 实施例 19

[0279] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 7 中制备的表 3 中化合物 No3-75 表示的化合物 30g,不添加聚合催化剂,用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后,在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后,放入加热箱中,缓慢升至 80 ~ 120℃,聚合 20 小时。

[0280] 得到的树脂的成型片透明性良好,无形变、外观良好。

[0281] 测定得到的树脂的折射率时,折射率 $nd = 1.776$ 。

[0282] 实施例 20

[0283] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 8 中制备的表 3 中化合物 No3-2 表示的化合物 30g, 加入三氟甲磺酸 0.15g 作为聚合催化剂后, 搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后, 在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后, 放入加热箱中, 缓慢升温至 30 ~ 120℃, 聚合 20 小时。

[0284] 得到的树脂的成型片透明性良好, 无形变、外观良好。

[0285] 测定得到的树脂的折射率时, 折射率 $nd = 1.760$ 。

[0286] 实施例 21

[0287] 30℃下在玻璃烧杯中称取实施例 10 中制备的表 3 中化合物 No3-141 表示的化合物 30g, 加入三氟甲磺酸 0.15g 作为聚合催化剂后, 搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后, 在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后, 放入加热箱中, 缓慢升 30 ~ 120℃, 聚合 20 小时。

[0288] 得到的树脂的成型片透明性良好, 无形变、外观良好。

[0289] 测定得到的树脂的折射率时, 折射率 $nd = 1.754$ 。

[0290] 实施例 22

[0291] 40℃下在玻璃烧杯中称取实施例 12 中制备的表 3 中化合物 No3-193 表示的化合物 30g, 加入三氟乙酸 0.30g 作为聚合催化剂后, 搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后, 在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后, 放入加热箱中, 缓慢升至 80 ~ 120℃, 聚合 70 小时。

[0292] 得到的树脂的成型片透明性良好, 无形变、外观良好。

[0293] 测定得到的树脂的折射率时, 折射率 $nd = 1.752$ 。

[0294] 实施例 23

[0295] 室温 (25℃) 下在玻璃烧杯中称取实施例 12 中制备的表 3 中化合物 No3-193 表示的化合物 24g 及实施例 2 中制备的表 3 中化合物 No3-1 表示的化合物 6g, 加入巯基丙酸 0.30g 作为聚合催化剂后, 搅拌、充分混合。将得到的混合液用特氟龙 (注册商标) 制过滤器过滤后, 在 1.3kPa 以下的减压下充分脱气至确认发泡消失。在由玻璃铸模和带构成的铸模中注入该聚合性组合物后, 放入加热箱中, 缓慢升至 80 ~ 120℃, 聚合 70 小时。

[0296] 得到的树脂的成型片透明性良好, 无形变、外观良好。

[0297] 测定得到的树脂的折射率时, 折射率 $nd = 1.762$ 。

[0298] 产业上的可利用性

[0299] 本发明的聚合性化合物聚合得到的树脂具有高透明性、良好的耐热性和机械强度、且具有折射率 (nd) 超过 1.7 的高折射率, 可用作塑料透镜等光学元件中使用的树脂。