



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107428672 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 201680017704.7

(22) 申请日 2016.03.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107428672 A

(43) 申请公布日 2017.12.01

(30) 优先权数据  
2015-072950 2015.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.22

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/060580 2016.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/159193 JA 2016.10.06

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 坂本圭 奥山久美 佐贯加奈子

(54) 发明名称

聚合性化合物的混合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明为混合物和上述混合物的制造方法等,该混合物为含有化合物(I)和聚合性化合物(II)的混合物,上述化合物(I)的含量为混合物全体的50摩尔%以上并且1,4-环己烷二羧酸的含量不到5摩尔%,该混合物的制造方法具有在与水不混溶的有机溶剂中使1,4-环己烷二羧酰氯与化合物(IV)在碱存在下反应的工序和将得到的反应液用弱酸性的缓冲溶液进行清洗的工序。根据本发明,提供可用于廉价地制造聚合性化合物的混合物及该混合物的制造方法,该聚合性化合物具有实用的低熔点,对于通用溶剂的溶解性优异,能够得到可以以低成本制造并且在宽波长范围中可进行一样的偏振光变换的光学膜(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

代理人 邵秋雨 赵曦

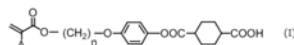
(51) Int.Cl.  
C07C 69/75 (2006.01)  
C07C 67/14 (2006.01)  
C07C 67/58 (2006.01)  
C07C 69/017 (2006.01)  
C07D 277/82 (2006.01)  
G02B 5/30 (2006.01)

(56) 对比文件

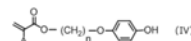
WO 2015025793 A1,2015.02.26  
CN 101470212 A,2009.07.01  
WO 2015025793 A1,2015.02.26  
WO 2014010325 A1,2014.01.16  
WO 2014010325 A1,2014.01.16

审查员 张茹

权利要求书4页 说明书60页

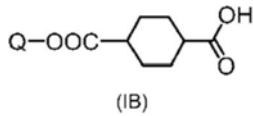


的整数)。 CC(=O)OC(C)OC(O)C1=CC=C(C=C1)OCC2=CC=CC=C2C(=O)OC3=CC=C(C=C3)OCC4=CC=C(C=C4)OC(C)OC(O)C5=CC=C(C=C5)C(=O)O (II)



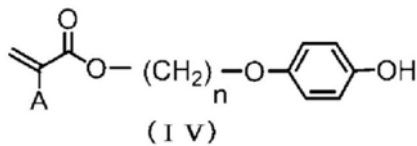
1. 一种方法,通过在有机溶剂中使式:Q-OH所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸反应,从而得到包含式(II)所示的单酯化合物以及1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸的反应溶液,然后通过将得到的反应溶液用pH为5.0~6.0的缓冲溶液进行清洗,从而从所述反应溶液中将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去,

式:Q-OH中,Q表示能够具有取代基的有机基团,



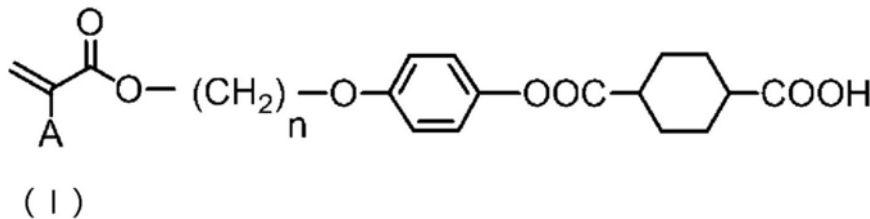
式(II)中,Q表示与上述相同的含义。

2. 一种混合物的制造方法,其具有:在与水不混溶的有机溶剂中使1,4-环己烷二羧酰氯与下述式(III)所示的化合物在碱存在下反应的工序;和将得到的反应液用pH为5.0~6.0的缓冲溶液进行清洗的工序,

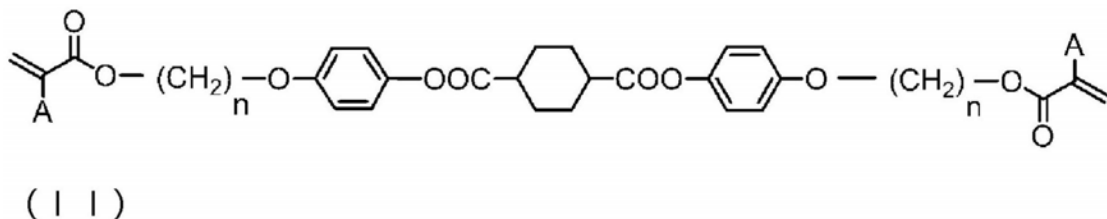


式(III)中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数,

所述混合物是含有下述式(I)所示的化合物(I)和下述式(II)所示的聚合性化合物(II)的混合物,所述化合物(I)的含量为混合物全体的50摩尔%以上,并且作为杂质的1,4-环己烷二羧酸的含量不到混合物全体的5摩尔%,

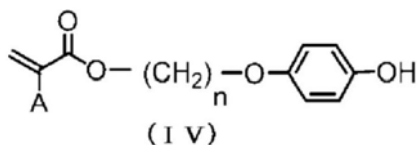


式(I)中,A表示与上述相同的含义,



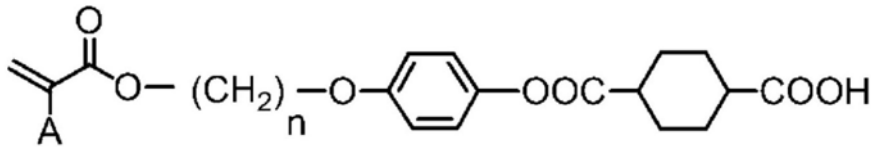
式(II)中,A、n表示与上述相同的含义。

3. 一种混合物的制造方法,其具有:在与水不混溶的有机溶剂中使1,4-环己烷二羧酰氯与下述式(III)所示的化合物在碱存在下反应的工序;将得到的反应液用水进行清洗的工序;和将清洗后的反应液用pH为5.0~6.0的缓冲溶液进行清洗的工序,



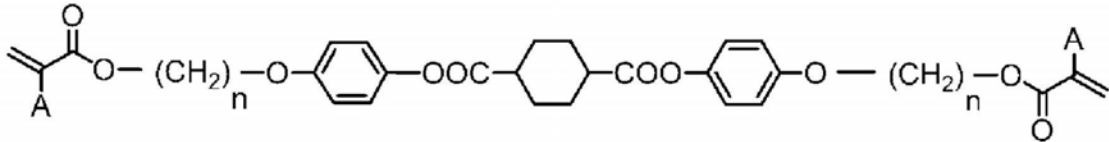
式(III)中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数,

所述混合物是含有下述式 (I) 所示的化合物 (I) 和下述式 (II) 所示的聚合性化合物 (II) 的混合物, 所述化合物 (I) 的含量为混合物全体的 50 摩尔% 以上, 并且作为杂质的 1,4-环己烷二羧酸的含量不到混合物全体的 5 摩尔%,



(I)

式 (I) 中, A 表示与上述相同的含义,



(II)

式 (II) 中, A、n 表示与上述相同的含义。

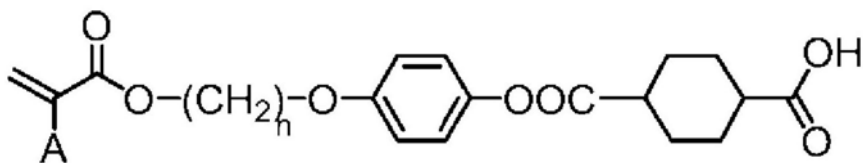
4. 根据权利要求 2 或 3 所述的混合物的制造方法, 其中, 所述缓冲溶液为醋酸与醋酸钠的混合体系的缓冲溶液、或者邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠的混合体系的缓冲溶液。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的混合物的制造方法, 其中, 所述与水不混溶的有机溶剂是希尔布莱德的溶解度参数为 14.0~22.0 (MPa<sup>1/2</sup>) 的有机溶剂。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的混合物的制造方法, 其中, 在所述用 pH 为 5.0~6.0 的缓冲溶液进行清洗的工序后, 还具有如下工序: 将得到的有机层冷却到 5℃ 以下, 使所述聚合性化合物 (II) 析出, 将析出物除去。

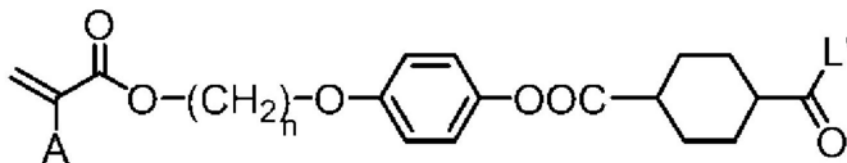
7. 一种下述式 (2) 所示的化合物的制造方法, 其特征在于, 采用权利要求 2~6 中任一项所述的制造方法得到混合物,

在溶剂中, 将所得到的混合物中所含的式 (I) 所示的化合物 (I)、或者由所述混合物中所含的所述化合物 (I) 衍生的式 (IA) 所示的化合物与下述式 (1) 所示的苯甲醛化合物 (1), 以所述混合物中所含的所述化合物 (I) 与所述苯甲醛化合物 (1) 的摩尔比为 1:0.3~1:0.5 的比例进行反应,



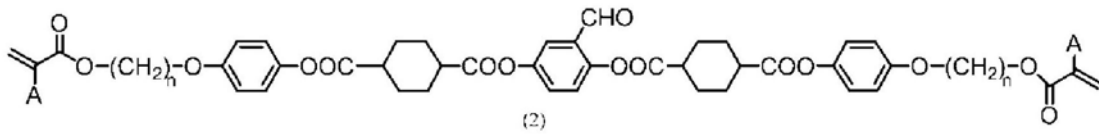
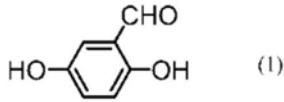
(I)

式 (I) 中, A 表示氢原子、甲基或氯原子, n 表示 1~20 的整数,



(IA)

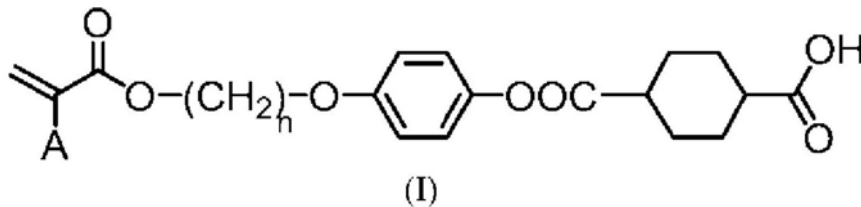
式 (IA) 中, A、n 表示与上述相同的含义, L' 表示不为羟基的离去基团,



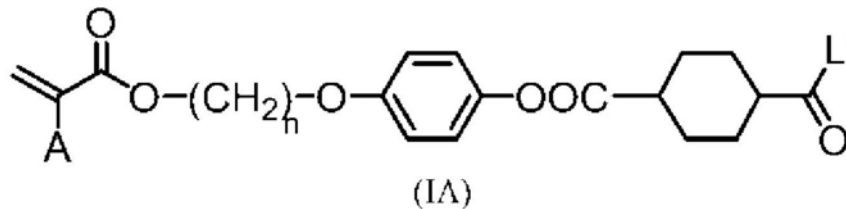
式 (2) 中, A、n 表示与上述相同的含义。

8. 一种下述式 (III) 所示的聚合性化合物的制造方法, 其中, 将下述式 (2) 所示的化合物与下述式 (3) 所示的胍化合物进行反应,

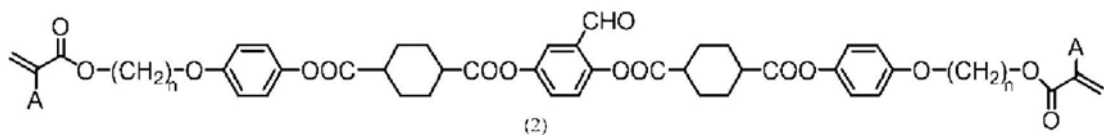
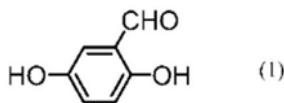
所述以式 (2) 所示的化合物是通过如下反应而得到: 采用权利要求 2~6 中任一项所述的制造方法得到混合物, 在溶剂中, 将所得到的混合物中所含的式 (I) 所示的化合物 (I)、或由所述混合物中所含的所述化合物 (I) 衍生的式 (IA) 所示的化合物, 与下述式 (1) 所示的苯甲醛化合物 (1) 以所述混合物中所含的所述化合物 (I) 与所述苯甲醛化合物 (1) 的摩尔比为 1:0.3~1:0.5 的比例进行反应来得到,



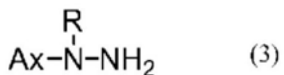
式 (I) 中, A 表示氢原子、甲基或氯原子, n 表示 1~20 的整数,



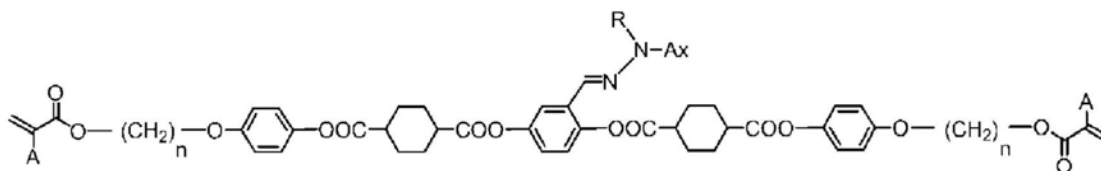
式 (IA) 中, A、n 表示与上述相同的含义, L' 表示不为羟基的离去基团,



式 (2) 中, A、n 表示与上述相同的含义,



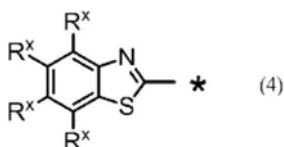
式 (3) 中, R 表示氢原子或者碳原子数为 1~20 的有机基团, Ax 表示能够具有取代基的芳香族基团,



( I I I )

式(III)中,A、R、Ax、n表示与上述相同的含义。

9. 根据权利要求8所述的聚合性化合物的制造方法,其中,Ax由下述式(4)表示:



式(4)中, $R^x$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为1~6的烷基、氰基、硝基、碳原子数为1~6的氟烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的烷硫基、二取代氨基、或者 $-C(=O)-O-R^1$ ,其中, $R^1$ 表示氢原子或能够具有取代基的碳原子数为1~10的烷基,构成环的 $C-R^x$ 能够被替换为氮原子。

10. 根据权利要求8或9所述的聚合性化合物的制造方法,其中,作为所述式(3)所示的胍化合物,使用下述化合物:式中,R为能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的烯基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的炔基、能够具有取代基的碳原子数为3~12的环烷基、或者具有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为1~20的有机基团。

## 聚合性化合物的混合物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可用于廉价地制造聚合性化合物的混合物及该混合物的制造方法,该聚合性化合物具有实用的低熔点,对于通用溶剂的溶解性优异,能够得到可以以低成本制造并且在宽波长范围中可进行一样的偏振光变换的光学膜。

### 背景技术

[0002] 在相位差板中有将线性偏振光变换为圆偏振光的1/4波片、对直线偏振光的偏振光振动面进行90度变换的1/2波片等。这些相位差板对于某特定的单色光可正确地变换为光线波长的 $1/4\lambda$ 或 $1/2\lambda$ 的相位差。

[0003] 但是,现有的相位差板具有如下问题:将通过相位差板而输出的偏振光变换为有色的偏振光。其起因于:构成相位差板的材料对于相位差具有波长色散性,对于作为可见光范围的光线混在一起的合成波白色光,在各个波长的偏振光状态上产生分布,因此不可能在全部的波长范围中调整为正确的 $1/4\lambda$ 或 $1/2\lambda$ 的相位差。

[0004] 为了解决这样的问题,研究了各种对于宽波长范围的光可给予均一的相位差的宽频带相位差板、具有所谓的反常波长色散性的相位差板(例如,专利文献1~6)。

[0005] 另一方面,随着移动个人电脑、移动电话等携带型信息终端的高功能化和普及,逐渐要求极力地将平板显示装置的厚度控制得薄。其结果是,也要求作为构成构件的相位差板的薄层化。

[0006] 作为薄层化的方法,通过将含有低分子聚合性化合物的聚合性组合物涂布于膜基材而制作相位差板的方法认为是近年来最有效的方法。正在大量地进行着具有优异的波长色散性的低分子聚合性化合物或使用了其的聚合性组合物的开发(例如,专利文献7~24)。

[0007] 但是,这些文献中记载的低分子聚合性化合物等的反常波长色散性不充分,或者具有不适合工业工艺中的加工的高熔点,因此涂布于膜困难、显示液晶性的温度范围极窄、在工业工艺中一般所使用的溶剂中的溶解度低等,在性能方面具有大量的课题。另外,这些低分子聚合性化合物等运用使用价格非常高的试剂的合成法,采用多阶段来合成,因此在成本方面也具有课题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平10-68816号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平10-90521号公报

[0012] 专利文献3:日本特开平11-52131号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2000-284126号公报(US20020159005A1)

[0014] 专利文献5:日本特开2001-4837号公报

[0015] 专利文献6:国际公开第2000/026705号

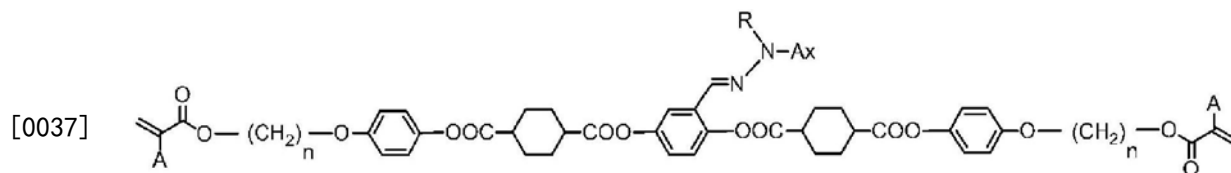
[0016] 专利文献7:日本特开2002-267838号公报

[0017] 专利文献8:日本特开2003-160540号公报(US20030102458A1)

- [0018] 专利文献9:日本特开2005-208414号公报  
 [0019] 专利文献10:日本特开2005-208415号公报  
 [0020] 专利文献11:日本特开2005-208416号公报  
 [0021] 专利文献12:日本特开2005-289980号公报 (US20070176145A1)  
 [0022] 专利文献13:日本特开2006-330710号公报 (US20090072194A1)  
 [0023] 专利文献14:日本特开2009-179563号公报 (US20090189120A1)  
 [0024] 专利文献15:日本特开2010-31223号公报  
 [0025] 专利文献16:日本特开2011-6360号公报  
 [0026] 专利文献17:日本特开2011-6361号公报  
 [0027] 专利文献18:日本特开2011-42606号公报  
 [0028] 专利文献19:日本特表2010-537954号公报 (US20100201920A1)  
 [0029] 专利文献20:日本特表2010-537955号公报 (US20100301271A1)  
 [0030] 专利文献21:国际公开第2006/052001号 (US20070298191A1)  
 [0031] 专利文献22:美国专利第6139771号  
 [0032] 专利文献23:美国专利第6203724号  
 [0033] 专利文献24:美国专利第5567349号

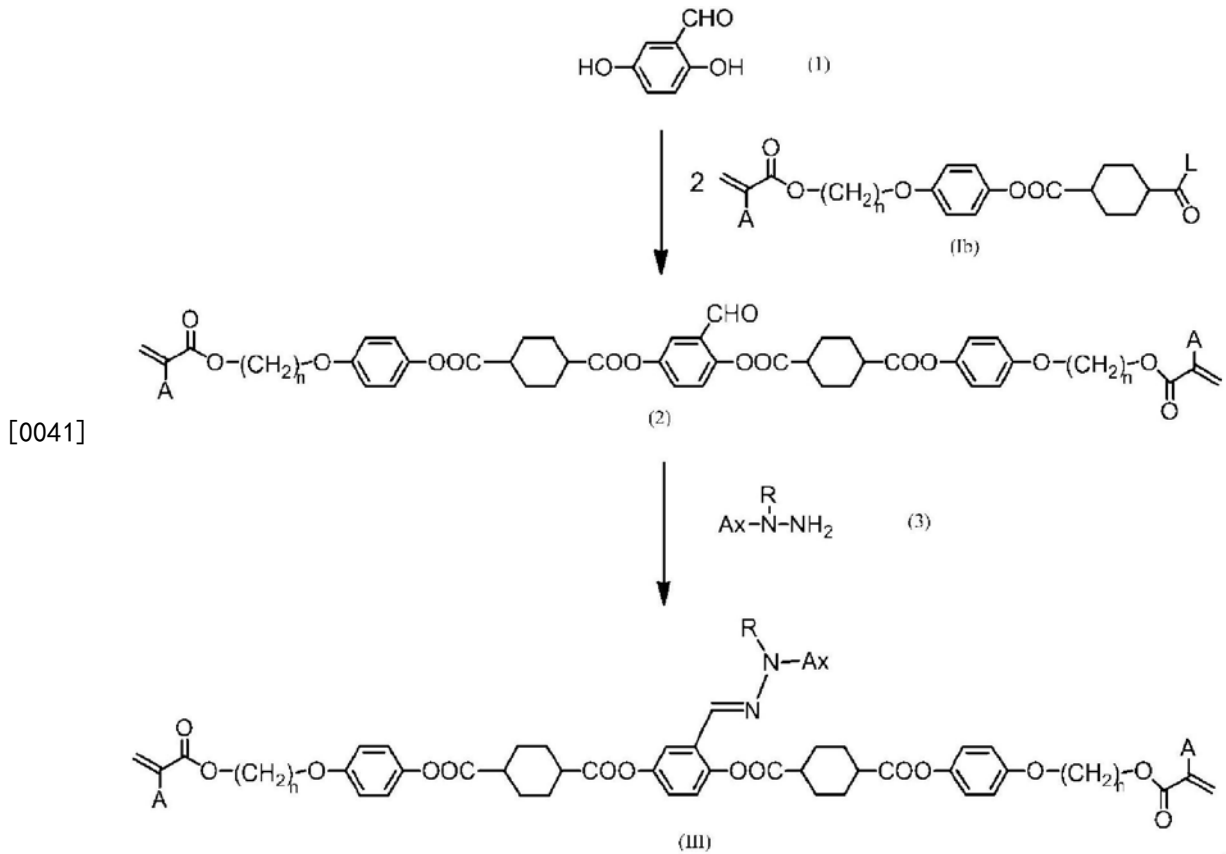
### 发明内容

- [0034] 发明要解决的课题  
 [0035] 作为能够解决上述的课题的化合物,本发明人首先提出了下述式(III)  
 [0036] [化学式1]



(III)

- [0038] (式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,R表示氢原子或碳原子数为1~20的有机基团,Ax表示能够具有取代基的芳香族基团.n表示1~20的整数。)所示的聚合性化合物(以下,有时称为“聚合性化合物(III)”。)(国际公开第2014/010325号)。  
 [0039] 该聚合性化合物(III)能够通过以下的工序制造。  
 [0040] [化学式2]



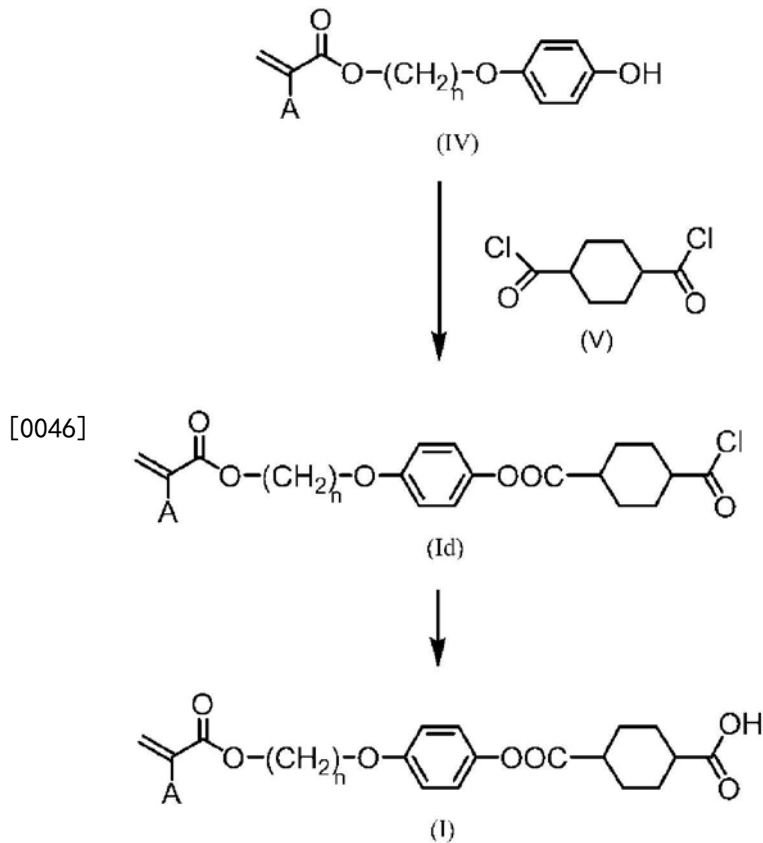
[0042] (式中,A、R、Ax、n表示与上述相同的含义。L表示羟基、卤素原子、烷基磺酰氧基、芳基磺酰氧基等离去基团。)

[0043] 即,通过使式(1)所示的苯甲醛化合物与式(Ib)所示的羧酸或羧酸衍生物反应,从而得到式(2)所示的化合物(以下,有时称为“化合物(2)”),进而,通过使该化合物(2)与式(3)所示的胍化合物(以下,有时称为“化合物(3)”)反应,从而能够得到目标的聚合性化合物(III)。

[0044] 另外,上述制造方法中使用的式(Ib)所示的化合物(式中,L为羟基的化合物)例如能够通过以下的工序制造。

[0045] [化学式3]

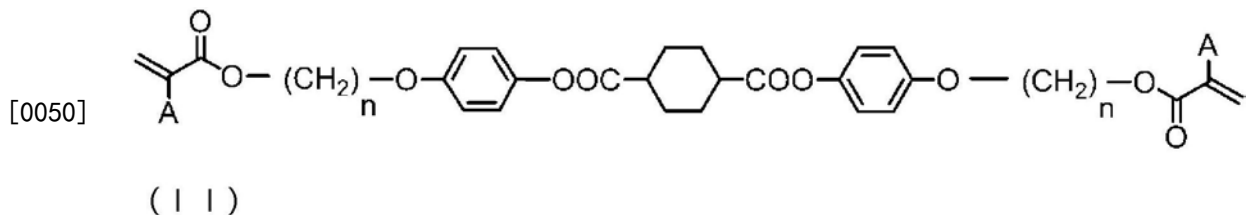




[0047] 即,通过使式(V)所示的1,4-环己烷二羧酰氯与式(IV)所示的化合物(以下,有时称为“化合物(IV)”.)反应,从而得到式(Id)所示的酰氯,将其水解(其被水解),得到式(I)所示的化合物(以下,有时称为“化合物(I)”.)。

[0048] 但是,该制造方法具有1,4-环己烷二羧酰氯与2分子的化合物(IV)反应而副产下述式(II)所示的化合物(以下,有时称为“化合物(II)”.)的问题。

[0049] [化学式4]



[0051] 由于副产化合物(II),因此作为原料的1,4-环己烷二羧酸作为未反应物质在反应液中残存。其结果是,环己烷二羧酸的羧基与化合物(I)的羧基不能区别,因此结果是下一工序中的反应(得到化合物(2)的反应)的收率降低。

[0052] 本发明是基于该实际情况而完成的,其目的在于提供可用于在工业上有利地制造聚合性化合物(III)的混合物(制造中间体)及其制造方法,该聚合性化合物(III)具有实用的低熔点,对于通用溶剂的溶解性优异,并且能够得到在宽波长范围中可进行一样的偏振光变换的光学膜。

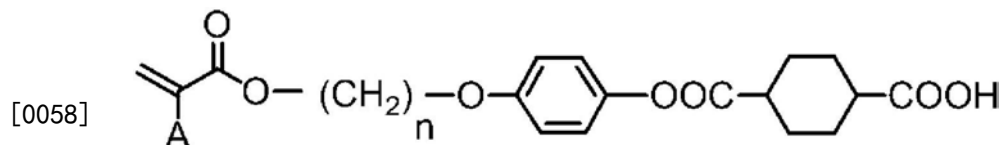
[0053] 用于解决课题的手段

[0054] 本发明人为了解决上述课题,对于工业上有利地制造聚合性化合物(III)的方法进行了深入研究,以至完成了本发明。

[0055] 于是,根据本发明,提供(1)的混合物、(2)~(7)的混合物的制造方法、(8)的化合物(2)的制造方法以及(9)、(10)的聚合性化合物(III)的制造方法。

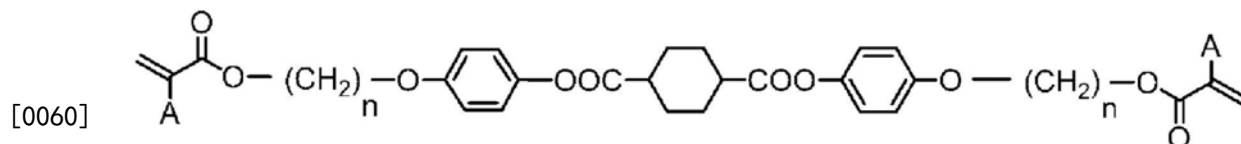
[0056] (1)一种混合物,其是含有下述式(I)(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数。)所示的化合物(I)和下述式(II)(式中,A、n表示与上述相同的含义。)所示的化合物(II)的混合物,上述化合物(I)的含量为混合物全体的50摩尔%以上,并且作为杂质的1,4-环己烷二羧酸的含量不到混合物全体的5摩尔%。

[0057] [化学式5]



(I)

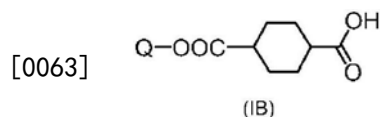
[0059] [化学式6]



(I I)

[0061] (2)一种方法,通过在有机溶剂中使式:Q-OH(式中,Q表示能够具有取代基的有机基团。)所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸反应从而得到了包含式(II B)(式中,Q表示与上述相同的含义。)所示的单酯化合物以及1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸的反应溶液后,通过将得到的反应溶液用弱酸性的缓冲溶液进行清洗,从而从上述反应溶液中将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去。

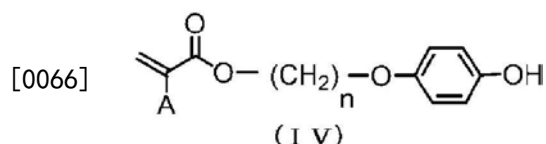
[0062] [化学式7]



(II B)

[0064] (3)一种(1)所述的混合物的制造方法,其具有:在与水不混溶的有机溶剂中使1,4-环己烷二羧酰氯与下述式(IV)(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数。)所示的化合物在碱存在下反应的工序;和将得到的反应液用弱酸性的缓冲溶液进行清洗的工序。

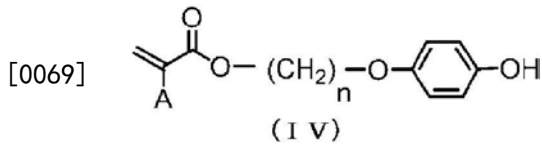
[0065] [化学式8]



(IV)

[0067] (4)根据(1)所述的混合物的制造方法,其具有:在与水不混溶的有机溶剂中使1,4-环己烷二羧酰氯与下述式(IV)(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数。)所示的化合物在碱存在下反应的工序;将得到的反应液用水进行清洗的工序;和将清洗后的反应液用弱酸性的缓冲溶液进行清洗的工序。

[0068] [化学式9]



[0070] (5) 根据(3)或(4)所述的混合物的制造方法,其中,上述缓冲溶液是pH为5.0~6.0的缓冲溶液。

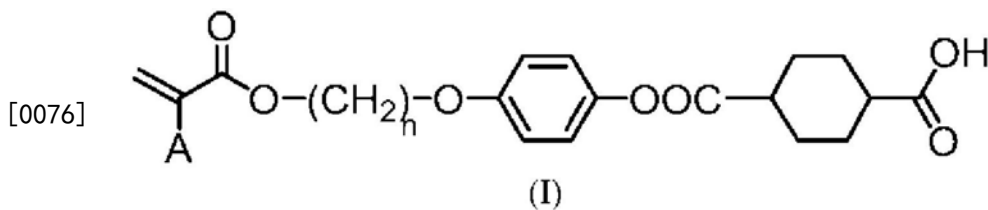
[0071] (6) 根据(3)~(5)中任一项所述的混合物的制造方法,其中,上述缓冲溶液为醋酸与醋酸钠的混合体系的缓冲溶液、或者邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠的混合体系的缓冲溶液。

[0072] (7) 根据(3)~(6)中任一项所述的混合物的制造方法,其中,上述与水不混溶的有机溶剂是希尔布莱德的溶解度参数为14.0~22.0(MPa<sup>1/2</sup>)的有机溶剂。

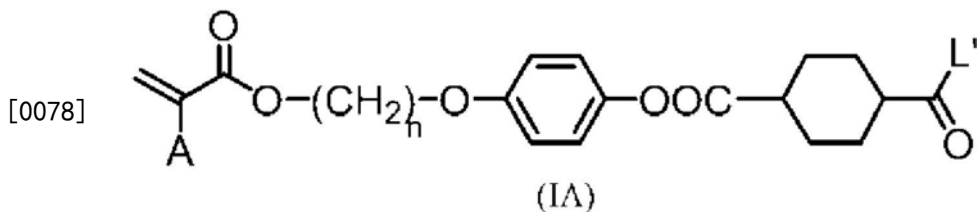
[0073] (8) 根据(3)~(7)中任一项所述的混合物的制造方法,其中,在上述用弱酸性的缓冲溶液进行清洗的工序后,还具有如下工序:将得到的有机层冷却到5℃以下,使上述化合物(II)析出,将析出物除去。

[0074] (9) 一种下述式(2)所示的化合物的制造方法,其特征在于,在溶剂中使(1)所述的混合物或者采用(3)~(8)中任一项所述的制造方法得到的混合物中所含的式(I)(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数。)所示的化合物或者由上述混合物中所含的式(I)所示的化合物衍生的式(IA)(式中,A、n表示与上述相同的含义,L'表示不为羟基的离去基团。)所示的化合物与下述式(1)所示的苯甲醛化合物(1)以上述混合物中所含的化合物(I)与苯甲醛化合物(1)的摩尔比成为1:0.3~1:0.5的比例进行反应。

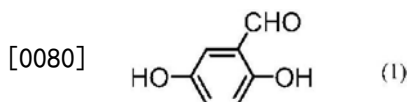
[0075] [化学式10]



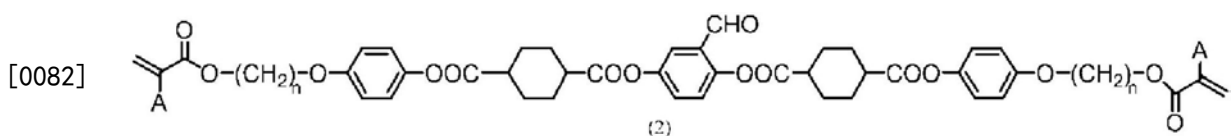
[0077] [化学式11]



[0079] [化学式12]



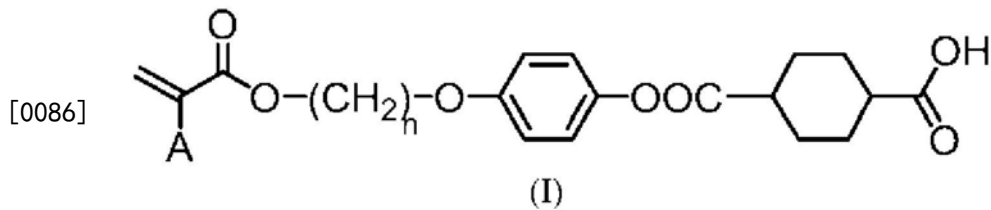
[0081] [化学式13]



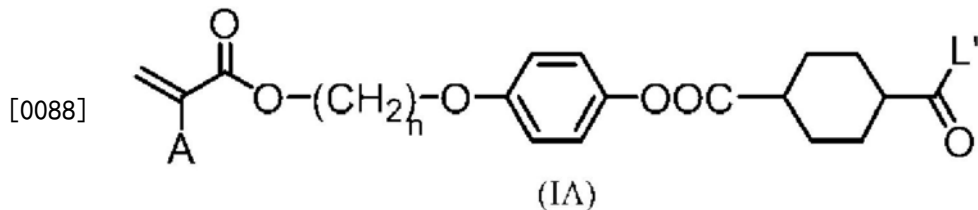
[0083] (式(2)中,A、n表示与上述相同的含义。)

[0084] (10)一种下述式(III)所示的聚合性化合物的制造方法,其特征在于,通过在溶剂中使(1)所述的混合物或者采用(3)~(9)中任一项所述的制造方法得到的混合物中所含的式(I)(式中,A表示氢原子、甲基或氯原子,n表示1~20的整数。)所示的化合物(I)或者由上述混合物中所含的化合物(I)衍生的式(IA)(式中,A、n表示与上述相同的含义,L'表示不为羟基的离去基团。)所示的化合物与下述式(1)所示的苯甲醛化合物(1)以上述混合物中所含的化合物(I)与苯甲醛化合物(1)的摩尔比成为1:0.3~1:0.5的比例进行反应,从而得到下述式(2)(式中,A、n表示与上述相同的含义。)所示的化合物,使该式(2)所示的化合物与下述式(3)(式中,R表示氢原子或者碳原子数为1~20的有机基团,Ax表示能够具有取代基的芳香族基团。)所示的胍化合物反应。

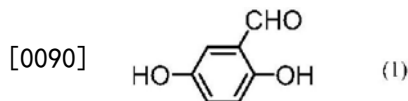
[0085] [化学式14]



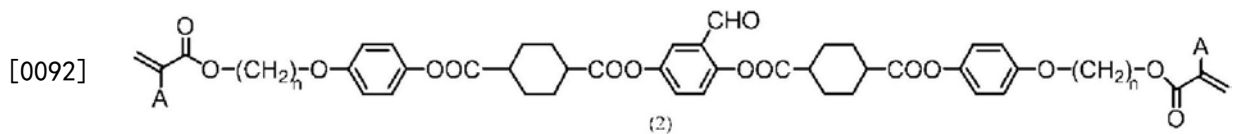
[0087] [化学式15]



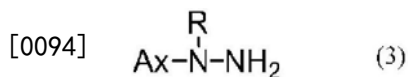
[0089] [化学式16]



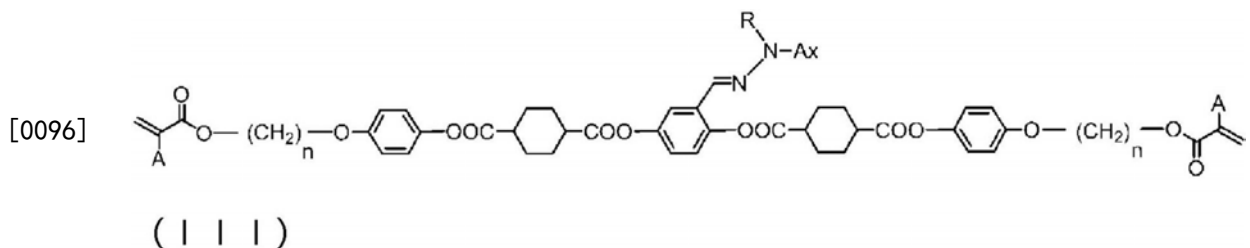
[0091] [化学式17]



[0093] [化学式18]



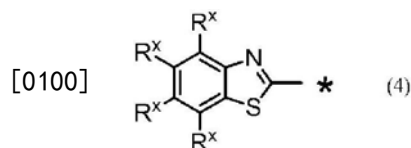
[0095] [化学式19]



[0097] (式(III)中,A、R、Ax、n表示与上述相同的含义。)

[0098] (11) 根据 (10) 所述的聚合性化合物的制造方法, 其中,  $A_x$  为下述式 (4) 所示的基团。

[0099] [化学式20]



[0101] (式中,  $R^x$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为1~6的烷基、氰基、硝基、碳原子数为1~6的氟烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~6的烷硫基、二取代氨基、或者  $-C(=O)-O-R^1$ 。其中,  $R^1$  表示氢原子或能够具有取代基的碳原子数为1~10的烷基。构成环的  $C-R^x$  能够被替换为氮原子。)

[0102] (12) 根据 (10) 或 (11) 所述的聚合性化合物的制造方法, 其中, 作为上述式 (3) 所示的胍化合物, 使用下述化合物: 式 (3) 中,  $R$  为能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的烯基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的炔基、能够具有取代基的碳原子数为3~12的环烷基、或者具有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为1~20的有机基团。

[0103] 发明的效果

[0104] 采用本发明的混合物, 能够在工业上有利地 (收率良好地、廉价地) 制造聚合性化合物 (III), 该聚合性化合物 (III) 具有实用的低熔点, 对于通用溶剂的溶解性优异, 并且能够得到在宽波长范围中可进行一样的偏振光变换的光学膜。

[0105] 采用本发明的制造方法, 能够简便地得到本发明的混合物。

## 具体实施方式

[0106] 以下, 将本发明分为1) 混合物、2) 除去的方法、3) 混合物的制造方法、4) 式 (2) 所示的化合物的制造方法、和5) 式 (III) 所示的聚合性化合物的制造方法的项目详细地说明。

[0107] 应予说明, 本发明中, “能够具有取代基” 是 “未取代或具有取代基” 的含义。

[0108] 1) 混合物

[0109] 本发明的混合物是含有上述化合物 (I) 和化合物 (II) 的混合物, 其特征在于, 上述化合物 (I) 的含量为混合物全体的50摩尔%以上, 并且作为杂质的1,4-环己烷二羧酸的含量不到混合物全体的5摩尔%。

[0110] 上述式 (I)、(II) 中,  $A$  表示氢原子、甲基或氯原子, 优选为氢原子或甲基。

[0111]  $n$  表示1~20的整数, 优选为2~10的整数。

[0112] 本发明的混合物中, 化合物 (I) 的含量为混合物全体的50摩尔%以上, 优选为58摩尔%以上, 更优选为61摩尔%以上。

[0113] 进而, 本发明的混合物中, 1,4-环己烷二羧酸的含量不到混合物全体的5摩尔%, 优选不到3摩尔%, 更优选不到1摩尔%。

[0114] 本发明的混合物如后述那样, 作为上述聚合性化合物 (III) 的制造中间体即化合物 (2) 的制造原料特别有用。

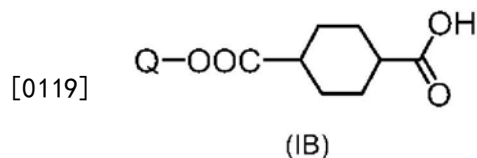
[0115] 对本发明的混合物的制造方法并无特别限定。可列举出例如使上述式 (1) 所示的苯甲醛化合物与上述式 (V) 所示的1,4-环己烷二羧酰氯反应的方法。其中, 优选后述的本发

明的混合物的制造方法。

[0116] 2) 将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去的方法

[0117] 本发明的进行除去的方法是如下方法:通过在有机溶剂中使式:Q-OH(式中,Q表示能够具有取代基的有机基团。)所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸反应从而得到了包含式(1B)(式中,Q表示与上述相同的含义。)所示的单酯化合物以及1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸的反应溶液后,通过将得到的反应溶液用弱酸性的缓冲液进行清洗,从而从上述反应溶液中将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去。

[0118] [化学式21]



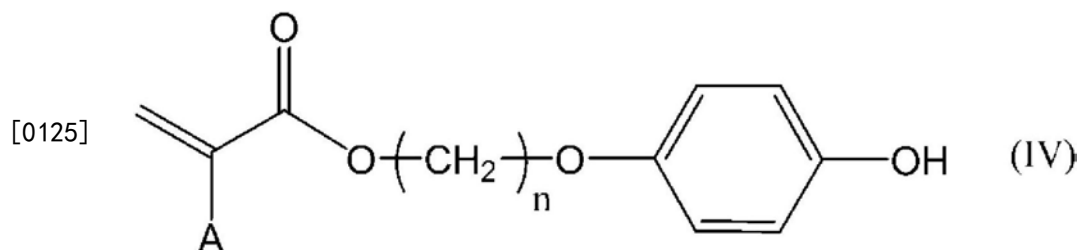
[0120] 本发明中使用的式:Q-OH所示的羟基化合物中,Q表示能够具有取代基的有机基团。Q的有机基团是用碳原子与羟基结合的基团。

[0121] 对Q的有机基团的碳原子数并无特别限定,但优选1~30。

[0122] 作为有机基团,可列举出例如:未取代或具有取代基的碳原子数为1~30的烷基、未取代或具有取代基的碳原子数为2~30的烯基、未取代或具有取代基的碳原子数为2~30的炔基、未取代或具有取代基的碳原子数为3~30的环烷基等未取代或具有取代基的脂肪族基团;未取代或具有取代基的碳原子数为6~30的芳香族烃基;未取代或具有取代基的碳原子数为1~30的芳香族杂环基。

[0123] 作为本发明中使用的、式:Q-OH所示的羟基化合物,可以是Q为未取代或具有取代基的脂肪族基团的醇化合物,也可以是Q为未取代或具有取代基的碳原子数为6~30的芳香族烃基、未取代或具有取代基的碳原子数为1~30的芳香族杂环基的酚系化合物。本发明中,从作为聚合性液晶化合物的制造中间体等的有用性的观点出发,优选为酚系化合物,更优选为Q是未取代或具有取代基的碳原子数为6~30的芳香族烃基的酚化合物,进一步优选为Q是未取代或具有取代基的苯基的酚化合物,特别优选下述式(IV)所示的化合物。

[0124] [化学式22]



[0126] 上述式中,A表示氢原子或甲基。

[0127] n表示1~20的整数,优选1~12的整数,更优选2~10的整数。

[0128] 式(IV)所示的化合物为公知物质,能够采用以往公知的方法制造、获得(参照例如国际公开第2014/010325号等)。

[0129] 本发明中使用的1,4-环己烷二羧酰氯和1,4-环己烷二羧酸可以是反式体,也可以是顺式体,还可以是异构体混合物,但从获得希望的目标物的观点出发,优选为反式体。

[0130] 1,4-环己烷二羧酰氯、1,4-环己烷二羧酸和化合物(IV)能够分别采用以往公知的方法制造(国际公开2014/010325号等)。另外,也能够直接使用市售品。

[0131] 作为反应中使用的有机溶剂,可列举出:环戊基甲基醚、甲基-叔丁基醚、二乙醚、二丁醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷等醚类;2-丁酮、甲基异丁基酮等酮类;二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤代烃类;醋酸乙酯、醋酸丙酯等酯类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;环戊烷、环己烷等脂环式烃类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类;乙腈、丙腈等腈类;以及这些的混合溶剂等。

[0132] 这些中,使用1,4-环己烷二羧酰氯的情况下,作为反应溶剂,优选使用与水不混溶的有机溶剂。与水不混溶的有机溶剂是具有即使与水混合也不相容地两相分离的性质的有机溶剂。与水不混溶的有机溶剂在水中的溶解度为10g(有机溶剂)/100mL(水)以下,优选为1g(有机溶剂)/100mL(水)以下,更优选为0.1g(有机溶剂)/100mL(水)以下。

[0133] 具体地,可列举出:环戊基甲基醚、甲基-叔丁基醚、二乙醚、二丁醚、二异丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、2-丁酮等醚类;二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤代烃类;醋酸乙酯、醋酸丙酯等酯类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;环戊烷、环己烷等脂环式烃类;以及这些的混合溶剂等。

[0134] 相对于1,4-环己烷二羧酰氯10g,有机溶剂的使用量通常为1~1000ml,优选为5~500ml。

[0135] 本发明中,作为设为采用弱酸性的缓冲液的清洗的对象的反应溶液,可列举出例如以下的反应溶液。

[0136] (a) 在使用1,4-环己烷二羧酰氯作为与上述式:Q-OH所示的羟基化合物反应的物质的情况下,可列举出:通过在有机溶剂中使式:Q-OH(式中,Q表示能够具有取代基的有机基团。)所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酰氯在碱的存在下反应而得到的、包含上述式(IB)所示的单酯化合物、上述式(V)所示的二酯化合物以及1,4-环己烷二羧酰氯和/或1,4-环己烷二羧酸的反应溶液。

[0137] (b) 在使用1,4-环己烷二羧酸作为与上述式:Q-OH所示的羟基化合物反应的物质的情况下,可列举出:通过在有机溶剂中使式:Q-OH(式中,Q表示能够具有取代基的有机基团。)所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酸在脱水缩合剂的存在下反应而得到的、得到包含上述式(IB)所示的单酯化合物和1,4-环己烷二羧酸的反应溶液后得到的包含单酯化合物的反应溶液。

[0138] 作为上述(a)的情况下使用的碱,可列举出三乙胺、二异丙基乙基胺、苯基二甲基胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、4-(二甲基氨基)吡啶等有机碱;氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁、碳酸钠、碳酸钾等无机碱。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0139] 这些中,作为碱,从收率良好地得到目标物的观点出发,优选有机碱,更优选三乙胺、二异丙基乙基胺等叔胺,特别优选三乙胺。

[0140] 相对于1,4-环己烷二羧酰氯,碱的使用量通常为1~3倍摩尔,优选为1~2倍摩尔。

[0141] 作为上述(b)的情况下使用的脱水缩合剂,可列举出N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、N,N'-二异丙基碳二亚胺(DIC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)、1H-苯并三唑-1-基氧三(二甲基

氨基)磷六氟磷酸盐(BOP)、1H-苯并三唑-1-基氧三吡咯烷基磷六氟磷酸盐(PyBOP)、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓六氟磷酸盐(HBTU)、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓四氟硼酸盐(TBTU)、O-(7-氮杂苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓六氟磷酸盐(HATU)、O-(7-氮杂苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓四氟硼酸盐(TATU)、1,1'-羰基双-1H-咪唑(CDI)。

[0142] 相对于1,4-环己烷二羧酸,脱水缩合剂的使用量通常为1~3倍摩尔,优选为1~1.5倍摩尔。

[0143] 反应例如能够通过向1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸的有机溶剂溶液中加入式Q-OH(Q表示与上述相同的含义。)所示的羟基化合物,在得到的反应混合物中添加碱或脱水缩合剂,对全部内容物进行搅拌而进行。

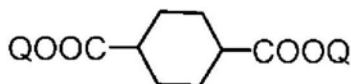
[0144] 反应温度通常为0~80℃,优选为0~50℃,更优选为0~30℃。

[0145] 反应时间取决于反应规模等,通常为数分钟至数小时。

[0146] 如以上那样进行能够得到包含单酯化合物的反应溶液。

[0147] 在所有的情况下,在得到的反应溶液中除了上述式(1B)所示的单酯化合物以外,都包含下述式(1C)所示的二酯化合物作为副产物。

[0148] [化学式23]



[0149]

(1C)

[0150] 就式Q-OH所示的羟基化合物与1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸的使用比例而言,理论上,相对于式Q-OH所示的羟基化合物1摩尔,为1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸成为1摩尔的量。因此,如果副产上述式(1C)所示的二酯化合物,则在反应液中残存未反应的1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸。

[0151] 本发明是从这样的、包含单酯化合物、1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸、以及二酯化合物的反应溶液中将1,4-环己烷二羧酰氯或1,4-环己烷二羧酸除去的方法。

[0152] 通过用弱酸性的缓冲液对得到的反应溶液进行清洗,从而能够从上述反应溶液中将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去。

[0153] 本发明中,在用弱酸性的缓冲液对得到的反应溶液进行清洗之前,可用水(或食盐水)对上述反应溶液进行清洗。通过用水进行清洗,从而二氯化环己烷的水解反应进行。另外,也可在得到的反应溶液中添加与水不混溶的有机溶剂后,用弱酸性的缓冲液进行清洗。

[0154] 对采用水(或食盐水)的清洗方法并无特别限制,可列举出例如在反应溶液中添加蒸馏水(或食盐水)、搅拌后将水层除去的方法。搅拌温度通常为10~60℃,优选为20~60℃,搅拌时间通常为数分钟至数小时。清洗操作可分多次进行。

[0155] 通过设置用弱酸性水溶液、优选pH为5.0~6.0的水溶液、更优选pH为5.0~6.0的缓冲溶液对得到的反应溶液进行清洗的工序,从而能够降低反应溶液中的来自作为原料的1,4-环己烷二羧酰氯的物质即1,4-环己烷二羧酸的含量,提高混合物中的单酯化合物的含有比例,并且防止后面的工序的反应中的1,4-环己烷二羧酸产生的不良影响。

[0156] 缓冲溶液为具有对氢离子浓度的缓冲作用的水溶液,一般地,将弱酸与其共轭碱、



弱碱与其共轭酸混合而得到。

[0157] 作为本发明中使用的缓冲溶液,可列举出例如醋酸与醋酸钠、邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠、磷酸二氢钾与氢氧化钠、柠檬酸钠与氢氧化钠、磷酸二氢钾与柠檬酸等混合体系的缓冲溶液。

[0158] 这些中,从更容易获得本发明的效果的观点出发,优选为醋酸与醋酸钠的混合体系的缓冲溶液、或者邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠的混合体系的缓冲溶液。

[0159] 缓冲溶液能够采用以往公知的方法制备。例如,pH为5.6(18℃)的、醋酸与醋酸钠的混合体系的缓冲溶液能够通过将0.2N醋酸与0.2M醋酸钠水溶液以0.2N醋酸1.9ml、0.2M醋酸钠水溶液18.1ml的比例进行混合而制备。另外,pH为5.8(20℃)的、邻苯二甲酸氢钾与氢氧化钠的混合体系的缓冲溶液能够通过将0.2M的邻苯二甲酸氢钾水溶液、0.2N氢氧化钠水溶液和水以0.2M邻苯二甲酸钾水溶液50.0ml、0.2N氢氧化钠水溶液43.0ml和水107.0ml的比例进行混合而制备。

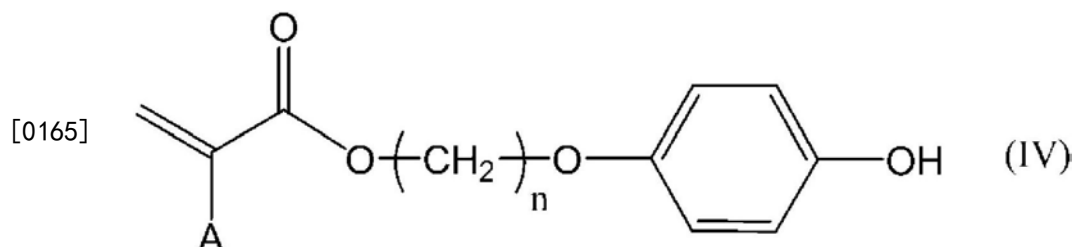
[0160] 对采用缓冲溶液的清洗次数并无特别限制,但通常为1~5次。采用缓冲溶液的清洗可以在水洗后进行。缓冲溶液的浓度优选0.1~2.0M,更优选0.5~1.5M。

[0161] 采用本发明的将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去的方法,能够简便地、高效率地得到单酯化合物的含量为混合物全体的50.0摩尔%以上、优选为58.0%以上、更优选为62.5摩尔%以上、并且1,4-环己烷二羧酸的含量为混合物全体的不到5摩尔%、优选为不到3摩尔%、更优选为不到1摩尔%的混合物。

[0162] 3) 混合物的制造方法

[0163] 本发明的混合物的制造方法具有:在与水不混溶的有机溶剂中,在碱存在下使1,4-环己烷二羧酰氯与下述式(IV)所示的化合物(IV)反应的工序1;和用弱酸性的缓冲溶液对得到的反应液进行清洗的工序2。

[0164] [化学式24]



[0166] (式中,A、n表示与上述相同的含义。)

[0167] 本发明中,优选在上述工序1之后、工序2之前还设置用水对工序1中得到的反应液进行清洗的工序2a。

[0168] 采用本发明的制造方法,可抑制化合物(II)的副产,能够更为简便地且收率良好地得到化合物(I)的含量为混合物全体的50.0摩尔%以上、优选为58.0%以上、更优选为62.5摩尔%以上并且1,4-环己烷二羧酸的含量为混合物全体的不到5摩尔%、优选为不到3摩尔%、更优选为不到1摩尔%的本发明的混合物。

[0169] [工序1]

[0170] 工序1为在与水不混溶的有机溶剂中、在碱存在下使1,4-环己烷二羧酰氯与化合物(IV)反应的工序。

[0171] 1,4-环己烷二羧酰氯能够使用作为在上述的将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷

二羧酰氯除去的方法中能够使用的1,4-环己烷二羧酰氯记载的1,4-环己烷二羧酰氯。

[0172] 与水不混溶的有机溶剂能够使用与作为在上述的将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去的方法中能够使用的与水不混溶的有机溶剂记载的与水不混溶的有机溶剂同样的与水不混溶的有机溶剂。

[0173] 另外,作为本发明中使用的与水不混溶的有机溶剂,特别是优选希尔布莱德的溶解度参数优选为 $14.0\sim 22.0$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )的有机溶剂,更优选希尔布莱德的溶解度参数为 $14.0\sim 18.9$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )的有机溶剂。另外,特别优选希尔布莱德的溶解度参数为 $14.0\sim 18.0$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )的有机溶剂。

[0174] 希尔布莱德的溶解度参数是由希尔布莱德引入的、由正规溶液论定义的、提供材料间的相互作用的程度的数值预测的值( $\delta$ )。通过使用这样的有机溶剂,从而后面的清洗工序的操作变得更为容易,能够更高效地得到目标的本发明的混合物。

[0175] 作为希尔布莱德的溶解度参数优选为 $14.0\sim 22.0$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )的有机溶剂,能够优选地例示环戊基甲基醚(希尔布莱德的溶解度参数( $\delta$ ): $17.2\text{MPa}^{1/2}$ )、四氢呋喃( $\delta$ ): $18.6\text{MPa}^{1/2}$ )、甲基-叔丁基醚( $\delta$ ): $15.6\text{MPa}^{1/2}$ )、二乙醚( $\delta$ ): $15.1\text{MPa}^{1/2}$ )、二丁醚( $\delta$ ): $14.9\text{MPa}^{1/2}$ )、二异丙醚( $\delta$ ): $14.1\text{MPa}^{1/2}$ )、1,2-二甲氧基乙烷( $\delta$ ): $19.2\text{MPa}^{1/2}$ )、2-丁酮( $\delta$ ): $19.0\text{MPa}^{1/2}$ )等醚类;氯仿( $\delta$ ): $19.0\text{MPa}^{1/2}$ )等卤代烃类;醋酸乙酯( $\delta$ ): $18.6\text{MPa}^{1/2}$ )等酯类;甲苯( $\delta$ ): $18.2\text{MPa}^{1/2}$ )等芳香族烃类;环己烷( $\delta$ ): $16.7\text{MPa}^{1/2}$ )等脂环式烃类;以及这些的混合溶剂等。使用混合溶剂的情况下,其溶解度参数能够采用加成法则计算。

[0176] 相对于1,4-环己烷二羧酰氯10g,与水不混溶的有机溶剂的使用量通常为1~1000ml,优选为5~500ml。

[0177] 作为使用的碱,能够使用作为上述的将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去的方法中能够使用的碱记载的碱。

[0178] 这些中,作为碱,从收率良好地得到目标物的观点出发,优选有机碱,更优选三乙胺、二异丙基乙基胺等叔胺,特别优选三乙胺。

[0179] 相对于1,4-环己烷二羧酰氯,碱的使用量通常为1~3倍摩尔,优选为1~1.5倍摩尔。

[0180] 1,4-环己烷二羧酰氯与化合物(IV)的使用比例以1,4-环己烷二羧酰氯与化合物(IV)的摩尔比计通常为(1,4-环己烷二羧酰氯):(化合物(IV))=1:1.1~2:1。

[0181] 反应例如能够通过向1,4-环己烷二羧酰氯的与水不混溶的有机溶剂溶液中加入化合物(IV),在得到的反应混合物中添加碱,对全部内容物进行搅拌而进行。

[0182] 反应温度通常为 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $5^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0183] 反应时间取决于反应规模等,通常为数分钟至数小时。

[0184] [工序2a]

[0185] 工序2a为在上述工序1之后、工序2之前用水对工序1中得到的反应液进行清洗的工序。通过用水进行清洗,从而进行酰卤的水解反应。

[0186] 对清洗方法并无特别限制,可列举出如下方法:在工序1中得到的反应液中添加蒸馏水,搅拌后将水层除去。搅拌温度通常为 $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,搅拌时间通常为数分钟至数小时。清洗操作可分多次进行。

[0187] [工序2]

[0188] 工序2为用弱酸性水溶液、优选pH为5.0~6.0的水溶液、更优选pH为5.0~6.0的缓冲溶液对上述工序1或工序2a中得到的反应液进行清洗的工序。

[0189] 通过设置该工序,从而能够降低混合物中的来自作为原料的1,4-环己烷二羧酰氯的物质即1,4-环己烷二羧酸的含量,提高混合物中的化合物(I)的含有比例,并且防止后面的工序的反应中的1,4-环己烷二羧酸产生的不良影响。

[0190] 缓冲溶液能够使用作为上述的将1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二羧酰氯除去的方法中能够使用的缓冲溶液记载的缓冲溶液。

[0191] [工序3]

[0192] 本发明的混合物的制造方法中,优选还具有如下的工序3:将工序2中得到的有机层冷却到5℃以下,使上述化合物(II)析出,将析出物(化合物(II))除去。通过进行该操作,从而能够进一步提高混合物中的化合物(I)的含有比例。

[0193] 在工序2(或工序3)之后,进行有机化学中的通常的后处理操作,由此能够得到本发明的混合物。

[0194] 具体地,通过在得到的有机层中加入正己烷等不良溶剂而使结晶析出,滤取析出的结晶,将过滤物用不良溶剂清洗,然后,进行干燥,从而能够作为固体得到本发明的混合物。

[0195] 得到的混合物中的、化合物(I)、化合物(II)和来自原料的1,4-环己烷二羧酸的含量能够采用<sup>13</sup>C-NMR(测定溶剂:N,N-二甲基甲酰胺-d7)波谱、气相色谱、HPLC高速液相色谱等通常的分析手段测定而求出。

[0196] 采用本发明的混合物的制造方法,能够简便地、高效率地得到化合物(I)的含量为混合物全体的50摩尔%以上并且1,4-环己烷二羧酸的含量不到5摩尔%的混合物。

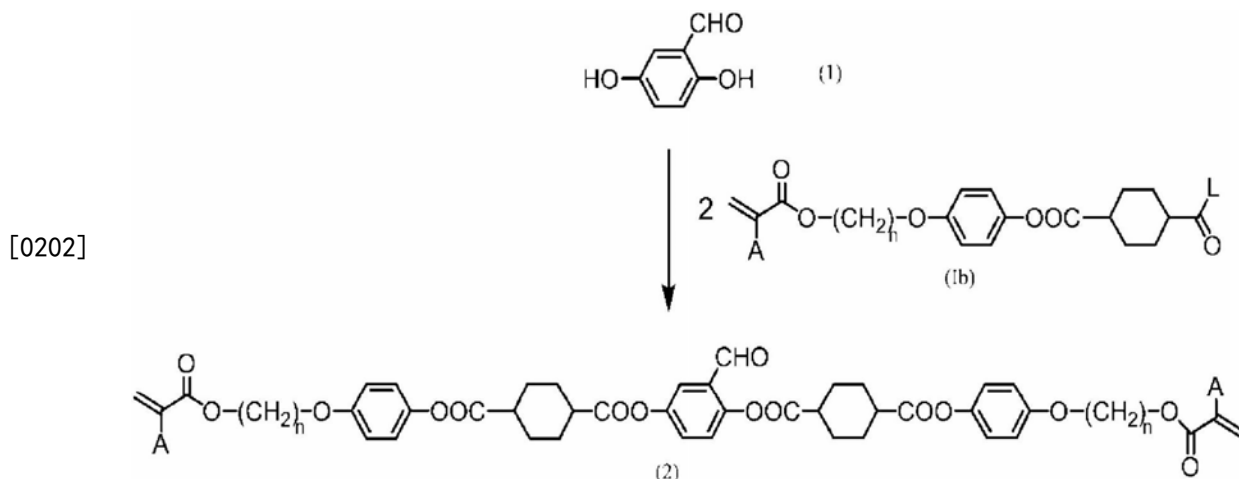
[0197] 本发明的混合物是包含化合物(I)和化合物(II)、化合物(I)的含量为混合物全体的50.0摩尔%以上、优选为58.0%以上、更优选为62.5摩尔%以上的混合物[混合物(α)],或者,包含化合物(I)、化合物(II)和1,4-环己烷二羧酸、化合物(I)的含量为混合物全体的50.0摩尔%以上、优选为58.0%以上、更优选为62.5摩尔%以上、1,4-环己烷二羧酸的含量为混合物全体的不到5摩尔%、优选为不到3摩尔%、更优选为不到1摩尔%的混合物[混合物(β)]。

[0198] 本发明的混合物(α)中的化合物(I)和化合物(II)的合计含量相对于混合物(α),为95重量%以上,优选为98重量%以上,更优选为99重量%以上。另外,混合物(β)中的化合物(I)、化合物(II)和1,4-环己烷二羧酸的合计含量相对于混合物(β),为95重量%以上,优选为98重量%以上,更优选为99重量%以上。

[0199] 4) 化合物(2)的制造方法

[0200] 本发明的化合物(2)的制造方法的特征在于,使本发明的混合物中所含的上述式(I)所示的化合物(I)或者由上述混合物中所含的化合物(I)衍生的式(IA)所示的化合物(IA)与上述式(1)所示的苯甲醛化合物(1)以上述混合物中所含的化合物(I)[使用化合物(IA)的情况下,换算为化合物(I)]与苯甲醛化合物(1)的摩尔比成为1:0.3~1:0.5的比例进行反应(下述反应式)。

[0201] [化学式25]



[0203] (式中,A、n、L表示与上述相同的含义。)

[0204] 本发明的化合物(2)的制造方法具体能够如下所述地实施。

[0205] (a) 方法 $\alpha$

[0206] 化合物(Ib)为式(Ib)中L为羟基的化合物(化合物(I))的情况下,能够通过使本发明的混合物与苯甲醛化合物(1)在适当的溶剂中、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、二环己基碳二亚胺等脱水缩合剂的存在下反应,从而得到目标的化合物(2)。

[0207] 相对于苯甲醛化合物(1)1摩尔,脱水缩合剂的使用量通常为1~3摩尔。

[0208] 作为上述反应中使用的溶剂,可列举出:氯仿、二氯甲烷等氯系溶剂;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂;二乙醚、1,4-二噁烷、环戊基甲基醚、四氢呋喃(THF)、四氢吡喃、1,3-二氧戊环等醚类;二甲基亚砷、环丁砷等含硫系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;正戊烷、正己烷、正辛烷等脂肪族烃系溶剂;环戊烷、环己烷等脂环式烃系溶剂;以及由这些溶剂的2种以上形成的混合溶剂等。

[0209] 对溶剂的使用量并无特别限定,可以考虑使用的化合物的种类、反应规模等适当地确定,相对于本发明的混合物1g,通常为1~20g,优选为2~10g。

[0210] 就苯甲醛化合物(1)的使用量而言,以[上述混合物中的化合物(I):苯甲醛化合物(1)]的摩尔比计,通常为成为1:0.3~1:0.5的量,优选为成为1:0.40~1:0.49的量。

[0211] 苯甲醛化合物(1)可溶解于有机溶剂而使用。

[0212] 反应温度通常为-20℃~+30℃,优选为-10℃~+20℃,反应时间因反应规模等而异,为数分钟至数小时。

[0213] (b) 方法 $\beta$

[0214] 化合物(Ib)为上述式(Ib)中L为卤素原子的化合物(化合物(Ic))的情况下,能够通过首先在适当的溶剂中使本发明的混合物与卤化剂作用,使本发明的混合物中的化合物(I)成为了化合物(Ic)后,在碱的存在下与苯甲醛化合物(1)反应,从而得到化合物(2)。

[0215] 具体地,首先,通过使亚硫酰氯、亚磺酰氯、草酰氯、三氯化磷、五氯化磷等氯化剂;亚硫酰溴等溴化剂等卤化剂作用于本发明的混合物,从而使本发明的混合物中的化合物(I)成为上述式(Ib)中L为卤素原子的化合物(Ic)(步骤1)。

[0216] 相对于本发明的混合物中的化合物(I)1摩尔,卤化剂的使用量通常为1~5摩尔,优选为1.1~2摩尔。

[0217] 这种情况下,作为活化剂,可加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF);N,N-二甲基乙酰胺;苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、三(正辛基)甲基氯化铵、三辛基甲基氯化铵混合物等季铵盐。

[0218] 作为在上述反应中使用的溶剂,可列举出与上述(a)方法 $\alpha$ 中例示的溶剂同样的溶剂。使用量也相同。

[0219] 反应温度通常为 $-20^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ ,反应时间取决于反应规模等,为数分钟至数小时。

[0220] 反应结束后,能够将得到的化合物(Ic)离析,也可以在没有离析的情况下,通过对反应溶液反复进行多次减压浓缩、新鲜的溶剂的追加、再次的减压浓缩这样的操作,从而从反应溶液中将二氧化硫、氯化氢和未反应的卤化剂除去,将得到的溶液原样地用于接下来的与苯甲醛化合物(1)的反应。

[0221] 接下来,通过在适当的溶剂中、碱的存在下使如上述那样得到的包含化合物(Ic)的混合物与苯甲醛化合物(1)反应,从而能够得到化合物(2)。

[0222] 作为反应方法,可列举出例如:(i)在包含化合物(Ic)的混合物和碱的溶剂溶液中添加苯甲醛化合物(1),对全部内容物进行搅拌的方法;(ii)在包含化合物(Ic)的混合物和苯甲醛化合物(1)的溶剂溶液中添加碱,对全部内容物进行搅拌的方法;(iii)在苯甲醛化合物(1)和碱的溶剂溶液中添加包含化合物(Ic)的混合物,对全部内容物进行搅拌的方法。

[0223] 相对于本发明的混合物中的化合物(I)1摩尔,苯甲醛化合物(1)的使用量通常为 $0.3\sim 0.5$ 摩尔,优选为 $0.40\sim 0.49$ 摩尔。

[0224] 苯甲醛化合物(1)可溶解于有机溶剂中而使用。

[0225] 作为使用的有机溶剂,可列举出与上述(a)方法 $\alpha$ 中例示的有机溶剂同样的有机溶剂。使用量也相同。

[0226] 作为使用的碱,可列举出:三乙胺、吡啶等有机碱;氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等无机碱。

[0227] 相对于使用的本发明的混合物中的化合物(I)1摩尔,碱的使用量通常为 $1\sim 3$ 摩尔。

[0228] 反应温度通常为 $-20^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ ,反应时间取决于反应规模等,为数分钟至数小时。

[0229] ( $\gamma$ )方法 $\gamma$

[0230] 化合物(Ib)为上述式(Ib)中L为 $\text{Q-SO}_2\text{-O-}$ 所示的基团(Q表示甲基、苯基或4-甲基苯基。下同。)的化合物(化合物(Ie))的情况下,能够如以下这样地进行而得到化合物(2)。

[0231] 首先,在适当的溶剂中、在三乙胺、二异丙基乙基胺、吡啶、4-(二甲基氨基)吡啶等碱存在下使本发明的混合物与式: $\text{Q-SO}_2\text{-X}$ (Q表示与上述相同的含义,X表示卤素原子。)所示的磺酰卤反应,使本发明的混合物中的化合物(I)成为化合物(Ie)。

[0232] 相对于本发明的混合物中的化合物(I)1当量,磺酰卤的使用量通常为 $1\sim 3$ 当量。

[0233] 相对于化合物(I)1当量,碱的使用量通常为 $1\sim 3$ 当量。

[0234] 接下来,通过对于上述得到的包含化合物(Ie)的反应混合物与苯甲醛化合物(1),与上述( $\beta$ )方法 $\beta$ 的步骤2同样地在碱存在下进行反应,从而能够制造化合物(2)。

[0235] 作为反应方法,可列举出例如:(i)在包含化合物(Ie)的混合物和碱的溶剂溶液中

添加苯甲醛化合物(1),对全部内容物进行搅拌的方法;(ii)在包含化合物(Ie)的混合物和苯甲醛化合物(1)的溶剂溶液中添加碱,对全部内容物进行搅拌的方法;(iii)在苯甲醛化合物(1)和碱的溶剂溶液中添加包含化合物(Ie)的混合物,对全部内容物进行搅拌的方法。

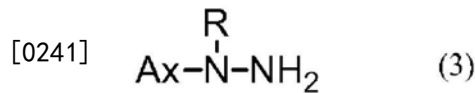
[0236] 苯甲醛化合物(1)能够采用公知的方法制造。另外,也能够根据所需对已市售的产品进行提纯而使用。

[0237] 就如以上那样地进行而得到的化合物(2)而言,能够在没有离析的情况下将反应溶液原样地用于后述的与化合物(3)的反应。

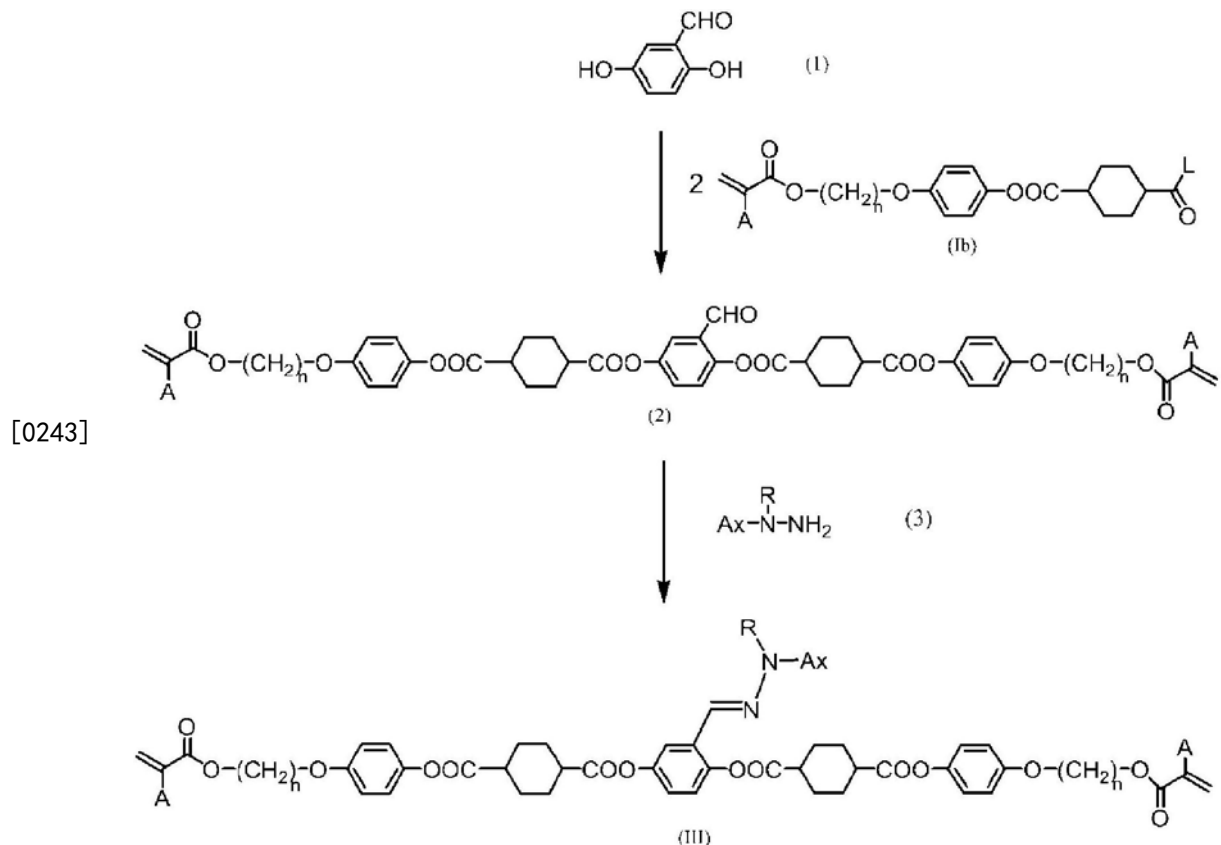
[0238] 5) 聚合性化合物(III)的制造方法

[0239] 本发明的聚合性化合物(III)的制造方法的特征在于,采用上述的本发明的化合物(2)的制造方法得到化合物(2),使其与下述式(3)(式中,R表示氢原子或者碳原子数为1~20的有机基团,Ax表示能够具有取代基的芳香族基团。)所示的肼化合物反应(下述反应式)。

[0240] [化学式26]



[0242] [化学式27]



[0244] 式中,A,n表示与上述相同的含义。

[0245] R表示氢原子或者能够具有取代基的碳原子数为1~20的有机基团。

[0246] 作为R的碳原子数为1~20的有机基团,并无特别限制,具体地,可列举出能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的烯基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的炔基、能够具有取代基的碳原子数为3~12的环烷基、或者、具

有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为2~20的有机基团等。

[0247] 这些中,作为R,优选能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的烯基、能够具有取代基的碳原子数为2~20的炔基、具有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为2~20的有机基团。

[0248] 作为R的能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基的碳原子数为1~20的烷基,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、1-甲基戊基、1-乙基戊基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基等。能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基的碳原子数优选为1~12,更优选为4~10。

[0249] 作为R的能够具有取代基的碳原子数为2~20的烯基的碳原子数为2~20的烯基,可列举出乙烯基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基等。

[0250] 碳原子数为2~20的烯基的碳原子数优选为2~12。

[0251] 作为R的能够具有取代基的碳原子数为2~20的炔基的碳原子数为2~20的炔基,可列举出乙炔基、丙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、戊炔基、2-戊炔基、己炔基、5-己炔基、庚炔基、辛炔基、2-辛炔基、壬炔基、癸炔基、7-癸炔基等。

[0252] 作为R的能够具有取代基的碳原子数为3~12的环烷基的碳原子数为3~12的环烷基,可列举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。

[0253] 作为上述R的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为2~20的炔基的取代基,可列举出氟原子、氯原子等卤素原子;氰基;二甲基氨基等取代氨基;甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基等碳原子数为1~20的烷氧基;甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基等用碳原子数为1~12的烷氧基取代了的碳原子数为1~12的烷氧基;硝基;苯基、萘基等芳基;环丙基、环戊基、环己基等碳原子数为3~8的环烷基;环戊氧基、环己氧基等碳原子数为3~8的环烷氧基;四氢呋喃基、四氢吡喃基、二氧戊环基、二噁烷基等碳原子数为2~12的环状醚基;苯氧基、萘氧基等碳原子数为6~14的芳氧基;三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基等至少1个被氟原子取代了的碳原子数为1~12的氟烷氧基;苯并呋喃基;苯并吡喃基;苯并二氧戊烷基;苯并二噁烷基; $-C(=O)-R^a$ ;  $-C(=O)-OR^a$ ;  $-SO_2R^b$ ;  $-SR^a$ ;用 $-SR^a$ 取代了的碳原子数为1~12的烷氧基;羟基等。

[0254] 其中, $R^a$ 表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为3~12的环烷基、或者碳原子数为5~12的芳香族烃基。作为 $R^a$ 的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为3~12的环烷基,可列举出与上述R中例示的基团同样的基团。作为碳原子数为5~12的芳香族烃基,可列举出苯基、1-萘基、2-萘基等。

[0255]  $R^b$ 表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、苯基、或者4-甲基苯基。

[0256] 作为 $R^b$ 的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基,可列举出与上述R中例示的基团同样的基团。

[0257] 作为上述R的碳原子数为3~12的环烷基的取代基,可列举出:氟原子、氯原子等卤

素原子;氰基;二甲基氨基等取代氨基;甲基、乙基、丙基等碳原子数为1~6的烷基;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1~6的烷氧基;硝基;苯基、萘基等芳基;环丙基、环戊基、环己基等碳原子数为3~8的环烷基;  $-C(=O)-R^a$ ;  $-C(=O)-OR^a$ ;  $-SO_2R^b$ ; 羟基等。其中,  $R^a$ 、 $R^b$  表示与上述相同的含义。

[0258] R的具有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为2~20的有机基团能够具有多个芳香环,也能够具有芳香族烃环和芳香族杂环。

[0259] 作为上述芳香族烃环,可列举出苯环、萘环、蒽环等。作为上述芳香族杂环,可列举出吡咯环、呋喃环、噻吩环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、吡唑环、咪唑环、噁唑环、噻唑环等单环的芳香族杂环;苯并噻唑环、苯并噁唑环、喹啉环、酞嗪环、苯并咪唑环、苯并吡唑环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、噻唑并吡啶环、噁唑并吡啶环、噻唑并吡嗪环、噁唑并吡嗪环、噻唑并哒嗪环、噁唑并哒嗪环、噻唑并嘧啶环、噁唑并嘧啶环等稠合环的芳香族杂环等。

[0260] R所具有的芳香环能够具有取代基。作为该取代基,可列举出:氟原子、氯原子等卤素原子;氰基;甲基、乙基、丙基等碳原子数为1~6的烷基;乙烯基、烯丙基等碳原子数为2~6的烯基;三氟甲基等碳原子数为1~6的卤代烷基;二甲基氨基等取代氨基;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1~6的烷氧基;硝基;苯基、萘基等芳基;  $-C(=O)-R^c$ ;  $-C(=O)-OR^c$ ;  $-SO_2R^d$ 等。

[0261] 其中,  $R^c$ 表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、或者碳原子数为3~12的环烷基。作为 $R^c$ ,可列举出作为上述R的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为3~12的环烷基例示的基团同样的基团。

[0262]  $R^d$ 表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、苯基、或者4-甲基苯基。作为碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基,可列举出与上述R中例示的基团同样的基团。

[0263] 另外,R所具有的芳香环能够具有多个相同或不同的取代基,相邻的二个取代基能够一起结合而形成环。所形成的环可以为单环,也可以为稠合多环,可以为不饱和环,也可以为饱和环。

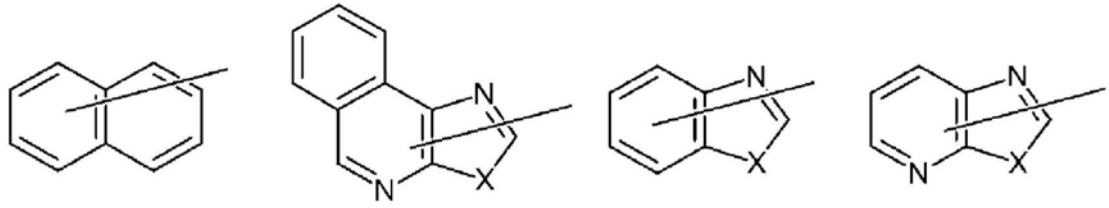
[0264] 再有,R的碳原子数为2~20的有机基团的“碳原子数”意味着不含取代基的碳原子的有机基团全体的总碳原子数。

[0265] 作为R的具有选自芳香族烃环和芳香族杂环中的至少一个芳香环的碳原子数为2~20的有机基团,可列举出苯基、萘基、蒽基等碳原子数为6~20的芳香族烃环基;吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、喹啉基、酞嗪基、苯并咪唑基、苯并吡唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、噻唑并吡啶基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡嗪基、噁唑并吡嗪基、噻唑并哒嗪基、噁唑并哒嗪基、噻唑并嘧啶基、噁唑并嘧啶基等碳原子数为2~20的芳香族杂环基;具有选自芳香族烃环基和芳香族杂环基中的至少一个芳香环的碳原子数为3~20的烷基;具有选自芳香族烃环基和芳香族杂环基中的至少一个芳香环的碳原子数为4~20的烯基;具有选自芳香族烃环基和芳香族杂环基中的至少一个芳香环的碳原子数为4~20的炔基等。

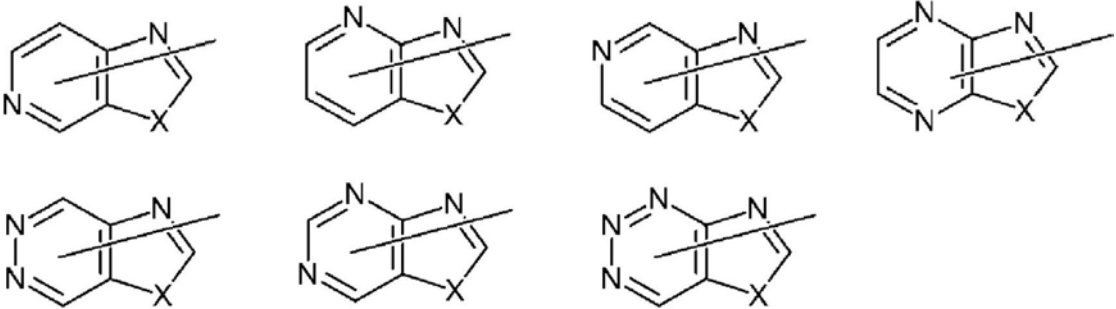
[0266]  $A_x$ 表示能够具有取代基的芳香族基团。以下示出 $A_x$ 的优选的具体例。不过,并不限定于以下所示的具体例。应予说明,下述式中,“-”表示与从环的任意的位置延伸的N原子(即,式(V)中与 $A_x$ 结合的N原子)的结合端。



[0267] [化学式28]



[0268]



[0269] [式中, X表示NR<sup>w</sup>、氧原子、硫原子、-SO-、或-SO<sub>2</sub>- (不过, 不包括氧原子、硫原子、-SO-、-SO<sub>2</sub>-彼此邻接的情形。) R<sup>w</sup>表示氢原子、或者、甲基、乙基、丙基等碳原子数为1~6的烷基。]

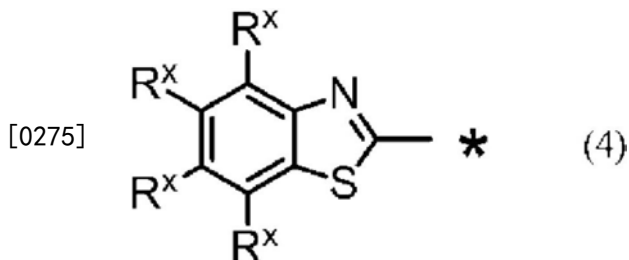
[0270] 上述环能够具有取代基。作为该取代基, 可列举出: 氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子; 甲基、乙基、丙基等碳原子数为1~6的烷基; 氰基; 乙烯基、烯丙基等碳原子数为2~6的烯基; 三氟甲基、五氟乙基等碳原子数为1~6的卤代烷基; 二甲基氨基等取代氨基; 甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1~6的烷氧基; 硝基; 苯基、萘基等芳基; -C(=O)-R<sup>k</sup>; -C(=O)-OR<sup>k</sup>; -SO<sub>2</sub>R<sup>h</sup>等。

[0271] 其中, R<sup>h</sup>表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、苯基、或者4-甲基苯基, R<sup>k</sup>表示氢原子; 甲基、乙基等碳原子数为1~6的烷基; 或者苯基等碳原子数为6~14的芳基。

[0272] 这些中, R<sup>k</sup>优选卤素原子、氰基、碳原子数为1~6的烷基和碳原子数为1~6的烷氧基。

[0273] 作为Ax, 更优选下述式(4)所示的基团。

[0274] [化学式29]



[0276] 式(4)中, \*表示与N原子的结合点。

[0277] R<sup>x</sup>表示氢原子; 氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子; 甲基、乙基、丙基等碳原子数为1~6的烷基; 氰基; 硝基; 三氟甲基、五氟乙基等碳原子数为1~6的氟烷基; 甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1~6的烷氧基; 甲硫基、乙硫基等碳原子数为1~6的烷硫基; 甲基氨基、乙基氨基等一取代氨基; 二甲基氨基、二乙基氨基等二取代氨基; 或者-C(=O)-O-

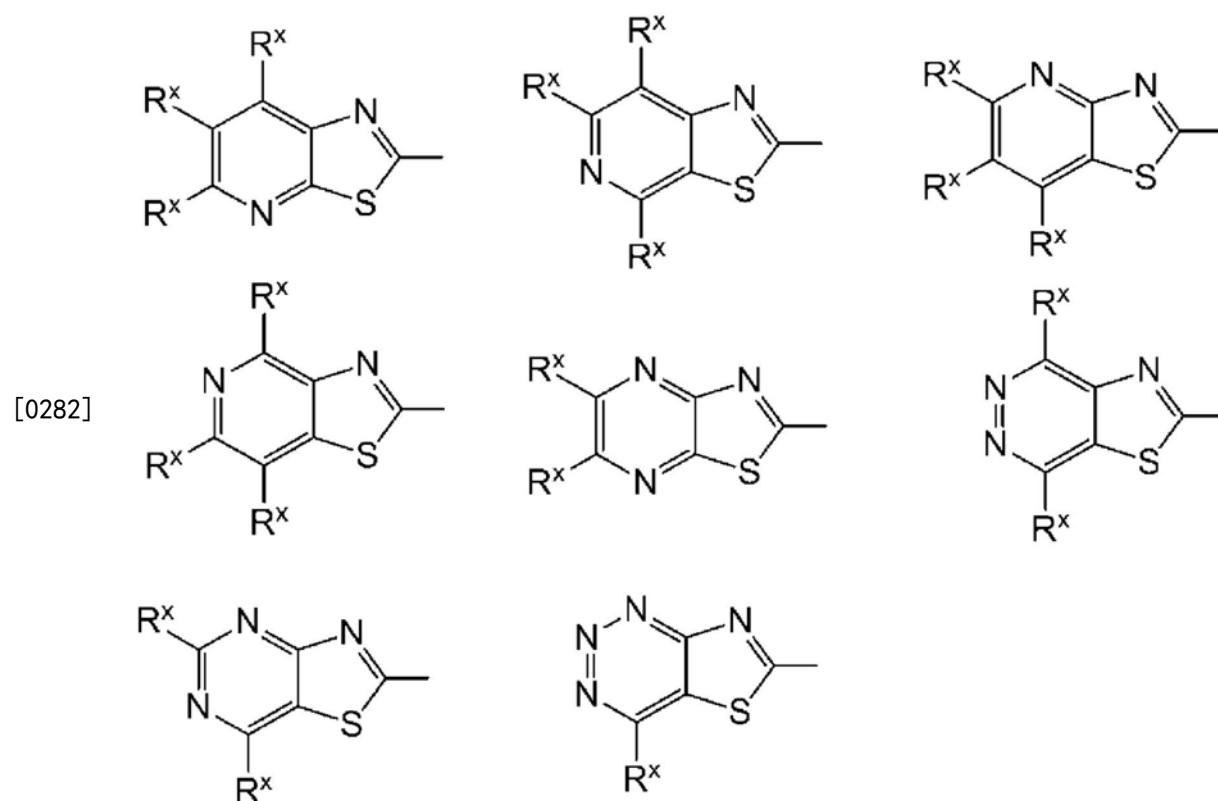
R<sup>1</sup>。其中, R<sup>1</sup>表示氢原子、或者、能够具有取代基的碳原子数为1~10的烷基。

[0278] 这些中, R<sup>x</sup>各自独立地优选为氢原子、卤素原子、碳原子数为1~6的烷基、氰基、硝基、碳原子数为1~6的氟烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、或者-C(=O)-O-R<sup>1</sup>, 特别优选全部为氢原子。

[0279] 作为R<sup>1</sup>的能够具有取代基的碳原子数为1~10的烷基的碳原子数为1~10的烷基, 可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、1-甲基戊基、1-乙基戊基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。作为它们的取代基, 可列举出与作为上述R<sup>1</sup>的能够具有取代基的碳原子数为1~20的烷基等的取代基例示的取代基同样的取代基。

[0280] 多个R<sup>x</sup>彼此可以全部相同, 也可不同。另外, 构成环的任意的C-R<sup>x</sup>能够被替换为氮原子。以下示出C-R<sup>x</sup>被替换为氮原子的情形的具有R<sup>x</sup>的环的具体例。不过, 并不限于这些。

[0281] [化学式30]



[0283] [式中, R<sup>x</sup>表示与上述相同的含义。]

[0284] 这些中, 优选R<sup>x</sup>全部为氢原子。

[0285] 对于化合物(2)与化合物(3)的反应、化合物(3)的获得方法等, 能够采用专利文献25等中记载的方法。

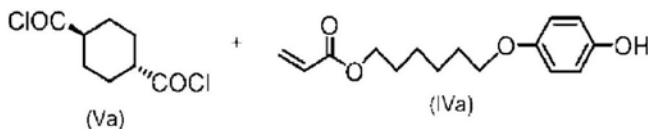
[0286] 在聚合性化合物(III)的制造中, 通过使用本发明的混合物作为制造中间体, 从而能够收率良好地低价地制造聚合性化合物(III)。

[0287] 实施例

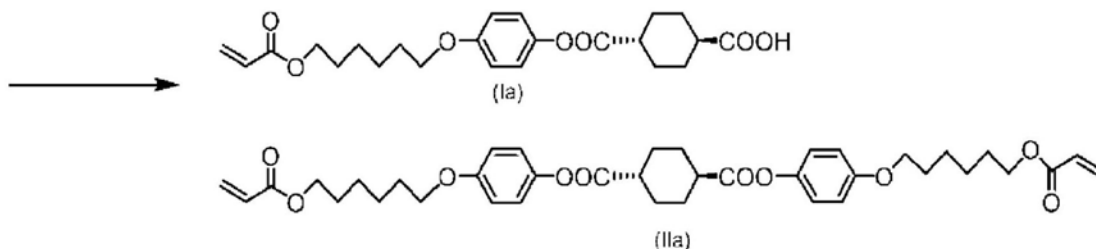
[0288] 以下, 通过实施例对本发明更为详细地说明。不过, 本发明不受以下的实施例任何限制。

[0289] (实施例1) 混合物1的制造

[0290] [化学式31]



[0291]



[0292] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了式 (Va) 所示的反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol) 和环戊基甲基醚 (CPME) 200ml。向其中加入式 (IVa) 所示的4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基) 苯酚 (大昌华嘉公司制造) 12.64g (47.83mmol), 将反应器浸入冰浴, 使反应液内温成为0℃。接下来, 边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后, 使全部内容物返回到25℃, 进一步搅拌了1小时。

[0293] 在得到的反应液中加入蒸馏水100ml, 在25℃进行了2小时清洗后, 将水层抽出。进而用浓度0.5mol/L的邻苯二甲酸氢钾和氢氧化钠组成的缓冲溶液 (pH:5.7) 250ml将有机层清洗2次后, 将缓冲溶液抽出。

[0294] 在得到的有机层中加入正己烷800ml, 使结晶析出, 滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后, 真空干燥, 作为白色固体得到了17.84g的混合物1。

[0295] 用高速液相色谱 (HPLC) 对得到的结晶进行分析, 用校正曲线进行了定量, 结果可知, 包含13.04g (31.16mmol) 的上述式 (Ia) 所示的聚合性化合物 (以下, 有时称为“单酯”), 包含4.76g (7.15mmol) 的上述式 (IIa) 所示的聚合性化合物 (以下, 有时称为“二酯”)。

[0296] 另外, 用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d7) 对得到的结晶进行分析, 算出了1,4-环己烷二羧酸的含量, 结果是, 含量为40mg (0.23mmol)。由各自的组成比计算摩尔含量, 结果是, 单酯的含量: 80.84mol%, 二酯的含量: 18.56mol%, 环己烷二羧酸的含量: 0.60mol%。

[0297] (实施例2) 混合物2的制造

[0298] 将作为反应溶剂的CPME200ml替换为四氢呋喃 (THF) 150ml, 除此以外, 进行了与实施例1同样的操作。其结果是, 得到了17.91g的白色固体。

[0299] 采用与实施例1同样的方法确认了得到的白色固体的组成, 结果可知, 包含12.89g (30.81mmol) 的作为目标物的单酯, 包含4.98g (7.49mmol) 的二酯, 包含41mg (0.24mmol) 的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量, 结果是, 单酯的含量: 79.94mol%, 二酯的含量: 19.44mol%, 环己烷二羧酸的含量: 0.61mol%。

[0300] (实施例3) 混合物3的制造

[0301] 将作为反应溶剂的CPME 200ml替换为甲基叔丁基醚 (MTBE) 200ml, 除此以外, 进行了与实施例1同样的操作。其结果是, 得到了17.70g的白色固体。

[0302] 采用同样的方法确认了组成, 结果可知, 包含12.52g (29.92mmol) 的作为目标物的

单酯,包含5.14g (7.73mmol)的二酯,包含43mg (0.25mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:78.94mol%,二酯的含量:20.39mol%,环己烷二羧酸的含量:0.67mol%。

[0303] (实施例4)混合物4的制造

[0304] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二乙醚200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.36g的白色固体。

[0305] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含11.91g (28.46mmol)的作为目标物的单酯,包含5.40g (8.13mmol)的二酯,包含48mg (0.28mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:77.20mol%,二酯的含量:22.05mol%,环己烷二羧酸的含量:0.75mol%。

[0306] (实施例5)混合物5的制造

[0307] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二丁醚300ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了18.48g的白色固体。

[0308] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含15.07g (36.01mmol)的作为目标物的单酯,包含3.38g (5.08mmol)的二酯,包含27mg (0.16mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:87.30mol%,二酯的含量:12.32mol%,环己烷二羧酸的含量:0.38mol%。

[0309] (实施例6)混合物6的制造

[0310] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二异丙醚300ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.74g的白色固体。

[0311] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含13.48g (32.22mmol)的作为目标物的单酯,包含4.22g (6.35mmol)的二酯,包含38mg (0.22mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:83.06mol%,二酯的含量:16.37mol%,环己烷二羧酸的含量:0.57mol%。

[0312] (实施例7)混合物7的制造

[0313] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为1,2-二甲氧基乙烷200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.76g的白色固体。

[0314] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含11.26g (26.90mmol)的作为目标物的单酯,包含6.45g (9.70mmol)的二酯,包含50mg (0.29mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:72.91mol%,二酯的含量:26.30mol%,环己烷二羧酸的含量:0.79mol%。

[0315] (实施例8)混合物8的制造

[0316] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为2-丁酮200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了16.29g的白色固体。

[0317] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含10.56g (25.22mmol)的作为目标物的单酯,包含5.68g (8.54mmol)的二酯,包含58mg (0.34mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:73.96mol%,二酯的含量:25.05mol%,环己烷二羧酸的含量:0.99mol%。

[0318] (实施例9)混合物9的制造

[0319] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为氯仿200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.25g的白色固体。

[0320] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含11.63g (27.80mmol)的作为目标物的单酯,包含5.57g (8.37mmol)的二酯,包含50mg (0.29mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:76.24mol%,二酯的含量:22.97mol%,环己烷二羧酸的含量:0.79mol%。

[0321] (实施例10)混合物10的制造

[0322] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为醋酸乙酯200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.73g的白色固体。

[0323] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含11.80g (28.20mmol)的作为目标物的单酯,包含5.88g (8.84mmol)的二酯,包含47mg (0.28mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:75.57mol%,二酯的含量:23.69mol%,环己烷二羧酸的含量:0.74mol%。

[0324] (实施例11)混合物11的制造

[0325] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为甲苯200ml,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.04g的白色固体。

[0326] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含12.30g (29.39mmol)的作为目标物的单酯,包含4.70g (7.06mmol)的二酯,包含46mg (0.27mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:80.04mol%,二酯的含量:19.23mol%,环己烷二羧酸的含量:0.73mol%。

[0327] (实施例12)混合物12的制造

[0328] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为THF 70ml和环己烷130ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了16.91g的白色固体。

[0329] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含13.79g (32.96mmol)的作为目标物的单酯,包含3.08g (4.63mmol)的二酯,包含38mg (0.22mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:87.17mol%,二酯的含量:12.25mol%,环己烷二羧酸的含量:0.59mol%。

[0330] (实施例13)混合物13的制造

[0331] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为CPME 150ml和环己烷100ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.31g的白色固体。

[0332] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含13.10g (31.30mmol)的作为目标物的单酯,包含4.17g (6.27mmol)的二酯,包含41mg (0.24mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:82.77mol%,二酯的含量:16.59mol%,环己烷二羧酸的含量:0.63mol%。

[0333] (实施例14)混合物14的制造

[0334] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二丁醚100ml和CPME 100ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.96g的白色固体。

[0335] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含12.83g (30.66mmol)的作为目标物的单酯,包含5.09g (7.65mmol)的二酯,包含41mg (0.24mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成

比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:79.54mol%,二酯的含量:19.85mol%,环己烷二羧酸的含量:0.62mol%。

[0336] (实施例15)混合物15的制造

[0337] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二丁醚150ml和甲苯50ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.56g的白色固体。

[0338] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含12.61g (30.14mmol)的作为目标物的单酯,包含4.90g (7.38mmol)的二酯,包含43mg (0.25mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:79.80mol%,二酯的含量:19.53mol%,环己烷二羧酸的含量:0.67mol%。

[0339] (实施例16)混合物16的制造

[0340] 将实施例1中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为CPME150ml和甲苯50ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例1同样的操作。其结果是,得到了17.84g的白色固体。

[0341] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含12.14g (29.02mmol)的作为目标物的单酯,包含5.65g (8.50mmol)的二酯,包含45mg (0.26mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:76.80mol%,二酯的含量:22.51mol%,环己烷二羧酸的含量:0.69mol%。

[0342] (实施例17)混合物17的制造

[0343] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和CPME200ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。

[0344] 在得到的反应液中加入蒸馏水100ml,在25℃进行了2小时清洗后,将水层抽出。进而用浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5)250ml对有机层进行了2次清洗后,将缓冲溶液抽出。在得到的有机层中加入正己烷800ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了17.93g的混合物17。

[0345] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含13.14g (31.40mmol)的作为目标物的单酯,包含4.79g (7.21mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:81.67mol%,二酯的含量:18.67mol%。

[0346] (实施例18)混合物18的制造

[0347] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为THF150ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了18.01g的白色固体。

[0348] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.99g (31.04mmol),二酯为5.02g (7.55mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:80.44mol%,二酯的含量:19.56mol%。

[0349] (实施例19)混合物19的制造

[0350] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为MTBE200ml,除此以外,进行了

与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.79g的白色固体。

[0351] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.61g (30.14mmol),二酯为5.18g (7.79mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:79.47mol%,二酯的含量:19.56mol%。

[0352] (实施例20)混合物20的制造

[0353] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为二乙醚200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.45g的白色固体。

[0354] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.00g (28.68mmol),二酯为5.44g (8.19mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:77.79mol%,二酯的含量:22.21mol%。

[0355] (实施例21)混合物21的制造

[0356] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为二丁醚300ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了18.59g的白色固体。

[0357] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为15.19g (36.29mmol),二酯为3.40g (5.12mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:87.63mol%,二酯的含量:12.37mol%。

[0358] (实施例22)混合物22的制造

[0359] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME 200ml替换为二异丙醚300ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.84g的白色固体。

[0360] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为13.59g (32.47mmol),二酯为4.25g (6.40mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:83.53mol%,二酯的含量:16.47mol%。

[0361] (实施例23)混合物23的制造

[0362] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为1,2-二甲氧基乙烷200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.84g的白色固体。

[0363] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为11.34g (27.10mmol),二酯为6.50g (9.78mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:73.49mol%,二酯的含量:26.51mol%。

[0364] (实施例24)混合物24的制造

[0365] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为2-丁酮200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了16.36g的白色固体。

[0366] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为10.64g (25.42mmol),二酯为5.72g (8.61mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:74.70mol%,二酯的含量:25.30mol%。

[0367] (实施例25)混合物25的制造

[0368] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为氯仿200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.33g的白色固体。

[0369] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为11.72g (28.01mmol),二酯为5.61g (8.44mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,

结果是,单酯的含量:76.85mol%,二酯的含量:23.15mol%。

[0370] (实施例26)混合物26的制造

[0371] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为醋酸乙酯200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.81g的白色固体。

[0372] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为11.89g (28.42mmol),二酯为5.92g (8.91mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:76.13mol%,二酯的含量:23.87mol%。

[0373] (实施例27)混合物27的制造

[0374] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为甲苯200ml,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.13g的白色固体。

[0375] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.39g (29.62mmol),二酯为4.73g (7.12mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:80.63mol%,二酯的含量:19.37mol%。

[0376] (实施例28)混合物28的制造

[0377] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为THF70ml和环己烷130ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.00g的白色固体。

[0378] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为13.90g (33.21mmol),二酯为3.10g (4.67mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:87.68mol%,二酯的含量:12.32mol%。

[0379] (实施例29)混合物29的制造

[0380] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为CPME150ml和环己烷100ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.40g的白色固体。

[0381] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为13.20g (31.53mmol),二酯为4.20g (6.32mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:83.30mol%,二酯的含量:16.70mol%。

[0382] (实施例30)混合物30的制造

[0383] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为二丁醚100ml和CPME100ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了18.05g的白色固体。

[0384] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.93g (30.90mmol),二酯为5.12g (7.71mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:80.03mol%,二酯的含量:19.97mol%。

[0385] (实施例31)混合物31的制造

[0386] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为二丁醚150ml和甲苯50ml的混合溶剂,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.65g的白色固体。

[0387] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.71g (30.37mmol),二酯为4.94g (7.43mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:80.34mol%,二酯的含量:19.66mol%。

[0388] (实施例32)混合物32的制造

[0389] 将实施例17中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为CPME150ml和甲苯50ml的混合



溶剂,除此以外,进行了与实施例17同样的操作。其结果是,得到了17.93g的白色固体。

[0390] 采用同样的方法确认了组成,结果是,作为目标物的单酯为12.24g (29.24mmol),二酯为5.70g (8.57mmol),环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:77.34mol%,二酯的含量:22.66mol%。

[0391] (实施例33)混合物33的制造

[0392] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和CPME200ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。在得到的反应液中加入蒸馏水100ml,在25℃进行了2小时清洗后,将水层抽出。进而用浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5)250ml对有机层进行了2次清洗后,将缓冲溶液抽出。边对得到的有机层进行搅拌边将其慢慢地冷却到0℃,在0℃搅拌了1小时后,将析出的固体过滤分离。在滤液中加入正己烷500ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了14.34g的混合物33。

[0393] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含13.14g (31.40mmol)的作为目标物的单酯,包含1.20g (1.80mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d7)对得到的结晶进行分析,环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:94.57mol%,二酯的含量:5.43mol%。

[0394] (实施例34)混合物34的制造

[0395] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和二丁醚300ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。在得到的反应液中加入蒸馏水100ml,在25℃进行了2小时清洗后,将水层抽出。进而用浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5)250ml对有机层进行了2次清洗后,将缓冲溶液抽出。边对得到的有机层进行搅拌边将其慢慢地冷却到0℃,在0℃搅拌了1小时后,将析出的固体过滤分离。在滤液中加入正己烷500ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了16.04g的混合物34。

[0396] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含15.19g (36.29mmol)的作为目标物的单酯,包含0.85g (1.28mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d7)对得到的结晶进行分析,环己烷二羧酸为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:96.59mol%,二酯的含量:3.41mol%。

[0397] (实施例35)混合物35的制造

[0398] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷10g (58mmol)和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)30g,得到了溶液。向得到的溶液中加入式(IVa)所示的4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)3.07g (11.6mmol)、4-(二甲基氨基)吡啶0.71g (5.8mmol)。历时1小时向该溶液中缓慢地滴入了1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二

亚胺盐酸盐2.67g (13.9mmol)。然后,将全部内容物搅拌15小时,进行了酯化反应。在得到的反应液中加入蒸馏水250ml、食盐水50ml、醋酸乙酯200ml,在25℃将全部内容物搅拌后进行分液,将水层抽出。进而用浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5) 250ml对有机层进行了5次清洗后,将缓冲溶液抽出。在得到的有机层中加入正己烷800ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了18.0g的混合物35。

[0399] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含13.19g (31.52mmol)的作为目标物的单酯,包含4.81g (7.24mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d7)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:81.32mol%,二酯的含量:18.68mol%。

[0400] (实施例36)混合物36的制造

[0401] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)、CPME84ml和THF31ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.04g (45.55mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,边将全部内容物保持在10℃以下,边进一步搅拌了1小时。

[0402] 在得到的反应液中加入蒸馏水30ml。将该反应液升温到50℃后,进行2小时清洗(水解反应),然后将水层抽出。进而,在得到的有机层中新加入了蒸馏水30ml后,在50℃对全部内容物进行2小时清洗(水解反应),将水层抽出。将得到的有机层冷却到40℃后,进而加入浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5) 50g,进行搅拌,由此来进行清洗。然后,将缓冲溶液水层抽出,得到了有机层。合计进行了5次采用该缓冲溶液的清洗操作。对得到的有机层进一步用蒸馏水30ml进行了清洗后,将水层抽出。

[0403] 在得到的有机层中在40℃加入了正己烷214ml后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了16.78g的混合物36。

[0404] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含11.49g (27.45mmol)的作为目标物的单酯,包含5.29g (7.96mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d7)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:77.52mol%,二酯的含量:22.48mol%。

[0405] (比较例1)混合物A的制造

[0406] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和CPME200ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。在得到的反应液中加入蒸馏水100ml,在25℃进行了2小时清洗后,将水层抽出。在得到的有机层中加入己烷800ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了19.96g的混合

物A。

[0407] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含13.14g (31.40mmol)的作为目标物的单酯,包含4.79g (7.21mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果含量为2.02g (11.76mmol)。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:62.34mol%,二酯的含量:14.31mol%,环己烷二羧酸的含量:23.35mol%。

[0408] (比较例2)混合物B的制造

[0409] 将比较例1中的作为反应溶剂的CPME200ml替换为二丁醚300ml,除此以外,进行了与比较例1同样的操作。其结果是,得到了19.95g的白色固体。

[0410] 采用同样的方法确认了组成,结果可知,包含15.19g (36.29mmol)的作为目标物的单酯,包含3.40g (5.12mmol)的二酯,包含1.36g (7.91mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:73.58mol%,二酯的含量:10.38mol%,环己烷二羧酸的含量:16.04mol%。

[0411] (比较例3)混合物C的制造

[0412] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和NMP100ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。在得到的反应液中加入蒸馏水1000ml,在25℃搅拌了2小时后,用醋酸乙酯200ml进行了萃取。在得到的有机层中加入正己烷800ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了20.46g的混合物C。

[0413] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含6.98g (16.68mmol)的作为目标物的单酯,包含9.54g (14.34mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果可知,包含3.94g (22.91mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:30.92mol%,二酯的含量:26.60mol%,环己烷二羧酸的含量:42.48mol%。

[0414] (比较例4)混合物D的制造

[0415] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g (47.83mmol)和γ-丁内酯100ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.64g (47.83mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g (47.83mmol)。滴加结束后,使全部内容物返回到25℃,进一步搅拌了1小时。在得到的反应液中加入蒸馏水1000ml,在25℃搅拌了2小时后,用醋酸乙酯200ml进行了萃取。在得到的有机层中加入正己烷800ml,使结晶析出,滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了20.59g的混合物D。

[0416] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含9.64g (23.03mmol)的作为目标物的单酯,包含7.89g (11.86mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果可知,包含3.07g

(17.80mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:43.70mol%,二酯的含量:22.51mol%,环己烷二羧酸的含量:33.79mol%。

[0417] (比较例5)混合物E的制造

[0418] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g(47.83mmol)、CPME84ml和THF31ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.04g(45.55mmol),将反应器浸入冰浴,使反应液内温成为0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g(47.83mmol)。滴加结束后,边将全部内容物保持在10℃以下,边进一步搅拌了1小时。

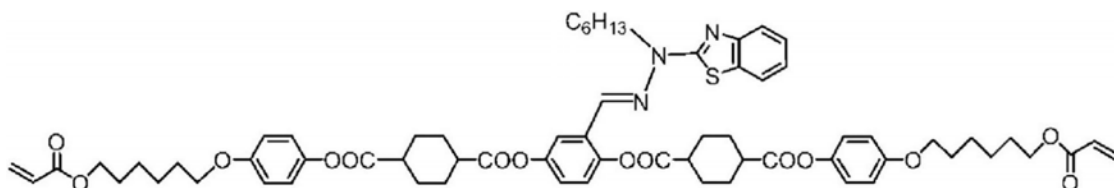
[0419] 在得到的反应液中加入了蒸馏水30ml。将该反应液升温到50℃后,进行2小时清洗(水解反应),然后将水层抽出。进而,在得到的有机层中新加入了蒸馏水30ml后,在50℃对全部内容物进行2小时清洗(水解反应),将水层抽出。将得到的有机层冷却到40℃后,在40℃加入了正己烷214ml后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了18.72g的混合物E。

[0420] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含11.50g(27.48mmol)的作为目标物的单酯,包含5.30g(7.97mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR(DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果可知,包含1.92g(11.56mmol)的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:58.46mol%,二酯的含量:16.95mol%,环己烷二羧酸的含量:24.59mol%。

[0421] (实施例37)聚合性化合物(IIIa)的合成

[0422] [化学式32]

[0423]

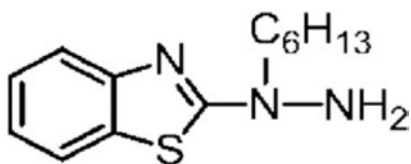


[0424] 聚合性化合物(IIIa)

[0425] 步骤1:化合物(3a)的合成

[0426] [化学式33]

[0427]



[0428] 化合物(3a)

[0429] 在具有温度计的4口反应器中,在氮气流中装入2-胍基苯并噻唑20.0g(0.12mol)和DMF 200ml,制成了均一的溶液。在该溶液中加入碳酸钾83.6g(0.61mol)、1-碘-正己烷30.8g(0.15mol),将全部内容物在50℃搅拌了7小时。反应结束后,将反应液冷却到20℃后,将反应液投入到水1000ml中,用醋酸乙酯800ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥,将硫酸钠过滤分离。使用旋转式蒸发器从滤液中将醋酸乙酯减压馏除,得到了黄色固体。通过用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=75:25(容积比))对该黄色固体进行提纯,从而作为白色固体得到了21.0g的化合物(3a)(收率:69.6%)。

[0430] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0431] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz) 、7.53 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz) 、7.27 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz) 、7.06 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz) 、4.22 (s, 2H) 、3.74 (t, 2H, J=7.5Hz) 、1.69-1.76 (m, 2H) 、1.29-1.42 (m, 6H) 、0.89 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0432] 步骤2: 聚合性化合物(IIIa)的制造

[0433] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量)和甲苯150g、DMF 1.5g,冷却到10℃以下。在将反应温度控制在10℃以下的状态下向其中滴入了亚硫酸氯5.94g (50.0mmol)。滴加结束后,使反应液返回到25℃,搅拌了1小时。反应结束后,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量变为一半。然后,加入与抽出的量相同的量的甲苯,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量变为一半。将该操作反复5次,得到了反应溶液1。

[0434] 另外,在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中使2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol)、三乙胺4.80g (47.44mmol)溶解于80g的THF中,冷却到10℃以下。边将反应液内温保持在10℃以下,边在该溶液中缓慢地滴入上述反应溶液1。滴加结束后,边将反应液保持在10℃以下,边进一步进行了1小时反应。反应液由于通过反应而生成了三乙胺的盐酸盐析出而成为膏状。

[0435] 反应结束后,在保持10℃以下的状态下向反应液中加入上述步骤1中合成的化合物(3a) 5.13g (20.56mmol),进而加入了1.0N的盐酸水溶液20g。然后,将反应液升温到40℃,进行了5小时反应。在升温到40℃的阶段所析出的三乙胺的盐酸盐溶解,成为甲苯与水的透明的2层体系的溶液。反应结束后,将反应液冷却到25℃后,加入醋酸乙酯300g、10重量%食盐水150g,进行分液操作,分取有机层。将得到的有机层进一步用2重量%的食盐水150g清洗2次。然后,将得到的有机层用蒸发器只抽出了全部量的约15%。使该浓缩溶液成为25℃后,向其中缓慢地滴入了甲醇150g、水40g的混合溶剂。然后,冷却到10℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取结晶。在过滤物中加入THF 160g、甲醇160g、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚10mg,将全部内容物升温到50℃,使其溶解。在50℃对该溶液进行了热过滤。将得到的滤液缓慢地冷却到10℃,进行了重结晶。通过过滤将结晶离析,用真空干燥机使其干燥,从而得到了11.57g的聚合性化合物(IIIa) (收率:62.5%)。

[0436] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0437] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.75 (d, 1H, J=2.5Hz) 、7.67-7.70 (m, 3H) 、7.34 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.0Hz, 7.5Hz) 、7.17 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz) 、7.12 (d, 1H, J=9.0Hz) 、7.10 (dd, 1H, J=2.5Hz, 9.0Hz) 、6.99 (d, 2H, J=9.0Hz) 、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz) 、6.88 (d, 4H, J=9.0Hz) 、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.0Hz) 、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz) 、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz) 、4.30 (t, 2H, J=8.0Hz) 、4.18 (t, 4H, J=6.5Hz) 、3.95 (t, 4H, J=6.5Hz) 、2.58-2.70 (m, 4H) 、2.31-2.35 (m, 8H) 、1.66-1.82 (m, 18H) 、1.31-1.54 (m, 14H) 、0.90 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0438] (实施例38)

[0439] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量)变为实施例2中合成的混合物2:17.91g (全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol)变为2.16g

(15.64mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.75g (46.92mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.07g (20.33mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.39g的聚合性化合物(IIIa) (收率:62.2%)。

[0440] (实施例39)

[0441] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例3中合成的混合物3:17.70g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.10g (15.21mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.62g (45.63mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.93g (19.77mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了10.97g的聚合性化合物(IIIa) (收率:61.6%)。

[0442] (实施例40)

[0443] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例4中合成的混合物4:17.36g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.00g (14.51mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.40g (43.53mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.70g (18.86mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了10.83g的聚合性化合物(IIIa) (收率:63.8%)。

[0444] (实施例41)

[0445] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例5中合成的混合物5:18.48g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.51g (18.16mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为5.51g (54.49mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.89g (23.61mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了13.50g的聚合性化合物(IIIa) (收率:63.5%)。

[0446] (实施例42)

[0447] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例6中合成的混合物6:17.74g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.26g (16.33mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.96g (48.99mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为化合物 (3a) 5.29g (21.23mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.14g的聚合性化合物(IIIa) (收率:63.5%)。

[0448] (实施例43)

[0449] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例7中合成的混合物7:17.76g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为1.90g (13.74mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.17g (41.22mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.45g (17.86mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了9.96g的聚合性化合物(IIIa) (收率:61.9%)。

[0450] (实施例44)

[0451] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例8中合成的混合物8:16.29g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为1.79g (12.95mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为三乙胺3.93g (38.85mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.20g (16.83mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了9.43g的聚合性化合物(IIIa) (收率:62.2%)。

[0452] (实施例45)

[0453] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例9中合成的混合物9:17.25g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.96g(14.19mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.31g(42.56mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.60g(18.44mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.04g的聚合性化合物(IIIa)(收率:60.5%)。

[0454] (实施例46)

[0455] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例10中合成的混合物10:17.73g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.99g(14.38mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.36g(43.13mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.66g(18.69mmol)除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.28g的聚合性化合物(IIIa)(收率:61.1%)。

[0456] (实施例47)

[0457] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例11中合成的混合物11:17.04g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.07g(14.97mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.54g(44.90mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.85g(19.46mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.68g的聚合性化合物(IIIa)(收率:60.9%)。

[0458] (实施例48)

[0459] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例12中合成的混合物12:16.91g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.31g(16.70mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为5.07g(50.11mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为5.41g(21.71mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了12.10g的聚合性化合物(IIIa)(收率:61.9%)。

[0460] (实施例49)

[0461] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例13中合成的混合物13:17.31g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.19g(15.89mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.82g(47.66mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为5.15g(20.65mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了11.40g的聚合性化合物(IIIa)(收率:61.3%)。

[0462] (实施例50)

[0463] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例14中合成的混合物14:17.96g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.15g(15.57mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.73g(46.71mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为5.05g(20.24mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了11.21g的聚合性化合物(IIIa)(收率:61.5%)。

[0464] (实施例51)

[0465] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例15中合成的混合物15:17.56g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.12g

(15.32mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.65g (45.97mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.97g (19.92mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.13g的聚合性化合物(IIIa) (收率:62.0%)。

[0466] (实施例52)

[0467] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例16中合成的混合物16:17.84g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.04g (14.77mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.48g (44.32mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.79g (19.20mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了10.38g的聚合性化合物(IIIa) (收率:60.0%)。

[0468] (实施例53)

[0469] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例17中合成的混合物17:17.93g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.17g (15.70mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.77g (47.10mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.09g (20.41mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.33g的聚合性化合物(IIIa) (收率:67.1%)。

[0470] (实施例54)

[0471] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例18中合成的混合物18:18.01g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.14g (15.52mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.71g (46.56mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.03g (20.18mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.14g的聚合性化合物(IIIa) (收率:66.8%)。

[0472] (实施例55)

[0473] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例19中合成的混合物19:17.79g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.08g (15.07mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.58g (45.22mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.89g (19.59mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.68g的聚合性化合物(IIIa) (收率:66.2%)。

[0474] (实施例56)

[0475] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例20中合成的混合物20:17.45g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为1.98g (14.34mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.35g (43.02mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.65g (18.64mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.50g的聚合性化合物(IIIa) (收率:68.5%)。

[0476] (实施例57)

[0477] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例21中合成的混合物21:18.59g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.51g (18.14mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为5.51g (54.43mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.88g (23.59mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了14.49g的聚合性化合物(IIIa) (收率:68.2%)。



## [0478] (实施例58)

[0479] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例22中合成的混合物22:17.84g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.24g(16.23mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.93g(48.70mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为5.26g(21.10mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了12.96g的聚合性化合物(IIIa)(收率:68.23%)。

## [0480] (实施例59)

[0481] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例23中合成的混合物23:17.84g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.87g(13.55mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.11g(40.65mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.39g(17.62mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.55g的聚合性化合物(IIIa)(收率:66.5%)。

## [0482] (实施例60)

[0483] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例24中合成的混合物24:16.36g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.76g(12.71mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为3.86g(38.12mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.12g(16.52mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了9.94g的聚合性化合物(IIIa)(收率:66.8%)。

## [0484] (实施例61)

[0485] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例25中合成的混合物25:17.33g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.93g(14.00mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.25g(42.01mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.54g(18.20mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.42g的聚合性化合物(IIIa)(收率:63.5%)。

## [0486] (实施例62)

[0487] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例26中合成的混合物26:17.81g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.96g(14.21mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.31g(42.63mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.61g(18.47mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了10.92g的聚合性化合物(IIIa)(收率:65.7%)。

## [0488] (实施例63)

[0489] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例27中合成的混合物27:17.13g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.05g(14.81mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.50g(44.43mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.80g(19.25mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了11.35g的聚合性化合物(IIIa)(收率:65.5%)。

## [0490] (实施例64)

[0491] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例28中合成的混合物28:17.00g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.29g

(16.61mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为5.04g (49.82mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.38g (17.70mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.92g的聚合性化合物(IIIa) (收率:66.5%)。

[0492] (实施例65)

[0493] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例29中合成的混合物29:17.40g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.18g (15.77mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.79g (47.30mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.11g (20.50mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.15g的聚合性化合物(IIIa) (收率:65.8%)。

[0494] (实施例66)

[0495] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例30中合成的混合物30:18.05g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.13g (15.45mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.69g (46.34mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.01g (20.08mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.94g的聚合性化合物(IIIa) (收率:66.1%)。

[0496] (实施例67)

[0497] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例31中合成的混合物31:17.65g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.10g (15.19mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.61g (45.56mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.92g (19.74mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.85g的聚合性化合物(IIIa) (收率:66.6%)。

[0498] (实施例68)

[0499] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例32中合成的混合物32:17.93g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.02g (14.62mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.44g (43.86mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为4.74g (19.01mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了11.03g的聚合性化合物(IIIa) (收率:64.5%)。

[0500] (实施例69)

[0501] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例33中合成的混合物33:14.34g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.17g (15.70mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为4.77g (47.10mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.09g (20.41mmol) 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了12.63g的聚合性化合物(IIIa) (收率:68.8%)。

[0502] (实施例70)

[0503] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g (全部量) 变为实施例34中合成的混合物34:16.04g (全部量), 将2,5-二羟基苯甲醛2.18g (15.81mmol) 变为2.51g (18.14mmol), 将三乙胺4.80g (47.44mmol) 变为5.51g (54.43mmol), 将化合物 (3a) 5.13g (20.56mmol) 变为5.88g (23.59mmol), 除此以外, 进行了与实施例37同样的操作。其结果是, 得到了14.56g的聚合性化合物(IIIa) (收率:68.5%)。

[0504] (实施例71)

[0505] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例35中合成的混合物35:17.40g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为2.18g(15.77mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为4.79g(47.30mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为5.11g(20.50mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了12.15g的聚合性化合物(IIIa)(收率:65.8%)。

[0506] (实施例72)

[0507] 将实施例37的步骤2中的实施例1中合成的混合物1:17.84g(全部量)变为实施例36中合成的混合物36:16.78g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛2.18g(15.81mmol)变为1.72g(12.48mmol),将三乙胺4.80g(47.44mmol)变为7.58g(74.88mmol),将化合物(3a)5.13g(20.56mmol)变为4.05g(16.22mmol),除此以外,进行了与实施例37同样的操作。其结果是,得到了12.02g的聚合性化合物(IIIa)(收率:82.3%)。

[0508] (实施例73) 聚合性化合物(IIIa)的合成

[0509] 步骤1:混合物37的合成

[0510] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g(47.83mmol)、CPME 84ml和THF 31ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.04g(45.55mmol),将反应器浸入冰浴中,使反应液内温成为了0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下,边历时5分钟缓慢地滴入三乙胺4.83g(47.83mmol)。滴加结束后,边将全部内容物保持在10℃以下,边进一步搅拌了1小时。

[0511] 在得到的反应液中加入了蒸馏水30ml。将该反应液升温到50℃后,进行2小时清洗(水解反应),然后将水层抽出。进而,在得到的有机层中新加入了蒸馏水30ml后,在50℃对全部内容物进行2小时清洗(水解反应),将水层抽出。将得到的有机层冷却到40℃后,进而加入浓度1mol/L的醋酸和醋酸钠组成的缓冲溶液(pH:5.5)50g,进行搅拌,由此来进行清洗。然后,将缓冲溶液水层抽出,得到了有机层。合计进行了5次采用该缓冲溶液的清洗操作。对得到的有机层进一步用蒸馏水30ml进行了清洗后,将水层抽出。

[0512] 在得到的有机层中在40℃加入了正己烷214ml后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了16.78g的混合物37。

[0513] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含11.49g(27.45mmol)的作为目标物的单酯,包含5.29g(7.96mmol)的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR(DMF-d<sub>7</sub>)对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果为检测限度以下。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:77.52mol%,二酯的含量:22.48mol%。

[0514] 步骤2:聚合性化合物(IIIa)的合成

[0515] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入上述步骤1中合成的混合物37:16.78g(全部量)和氯仿115g、DMF 4.0g,冷却到10℃以下。在将反应温度控制在10℃以下的状态下向其中滴入了亚硫酰氯3.76g(31.57mmol)。滴加结束后,使反应液返回到25℃,搅拌了1小时。反应结束后,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量成为四分之一。然后,加入氯仿28.7g,得到了氯仿溶液。

[0516] 另外,在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中使2,5-二羟基苯甲醛1.72g (12.48mmol)、三乙胺7.58g (74.88mmol)溶解于57g的氯仿中,冷却到10℃以下。边将反应液内温保持在10℃以下边将上述氯仿溶液缓慢地滴入该溶液中。滴加结束后,边将反应液保持在10℃以下,边进一步进行了1小时反应。

[0517] 反应结束后,在保持10℃以下的状态下向反应液中加入前面的实施例37中合成的化合物(3a)4.05g (16.22mmol),进而加入了1.0N的盐酸水溶液45g。然后,将反应液升温到40℃,进行了3小时反应。反应结束后,将反应液冷却到25℃,进行了分液操作。

[0518] 在得到的有机层中加入ROKAHELP#479(三井金属矿业株式会社制造)0.57g,搅拌了30分钟后,将ROKAHELP#479过滤分离。接下来,用蒸发器从得到的反应液中将总重量的约80%抽出而进行浓缩。在该溶液中加入THF 23g后,搅拌了1小时。接下来,向该溶液中滴入了正己烷92g后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。

[0519] 在得到的结晶中加入THF 120g、ROKAHELP#4792.1g和2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚110mg,搅拌了30分钟后,将ROKAHELP#479过滤分离。接下来,从得到的反应液中,用蒸发器将THF 40g馏除。在得到的溶液中滴入甲醇134g后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用甲醇清洗后,使其真空干燥,得到了聚合性化合物(IIIa)12.02g(收率:82.3%)。

[0520] (比较例6)聚合性化合物(IIIa)的合成

[0521] 步骤1:化合物(3a)的合成

[0522] 与实施例37的步骤1同样地合成了化合物(3a)。

[0523] 步骤2:聚合性化合物(IIIa)的制造

[0524] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入比较例1中合成的混合物A:19.96g(全部量)和甲苯150g、DMF 1.5g,冷却到10℃以下。边将反应温度保持在10℃以下边向其中滴入了亚硫酰氯5.94g (50.0mmol)。滴加结束后,使反应液返回到25℃,进而搅拌了1小时。反应结束后,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量成为一半。然后,加入与抽出的量相同的量的甲苯,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量成为一半。将该操作反复5次,得到了甲苯溶液。

[0525] 另外,在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中使2,5-二羟基苯甲醛3.79g (27.46mmol)、三乙胺8.33g (82.37mmol)溶解于80g的THF中,将全部内容物冷却到10℃以下。边将反应温度保持在10℃以下,边在该溶液中缓慢地滴入上述甲苯溶液。滴加结束后,将全部内容物在10℃以下进一步搅拌了1小时。反应液由于通过反应而生成了三乙胺的盐酸盐析出,因此成为膏状。反应结束后,在保持10℃以下的状态下加入上述步骤1中合成的化合物(3a)8.90g (35.69mmol),进一步加入了1.0N的盐酸水溶液20g。然后,将反应液升温到40℃,进行了5小时反应。在升温到了40℃的阶段所析出的三乙胺的盐酸盐溶解,成为甲苯与水的透明的2层体系的溶液。反应结束后冷却到25℃,结果发现了大量在甲苯中在水中都不溶的不溶分。向其中加入醋酸乙酯300g、10重量%食盐水150g,进行了分液操作。对得到的有机层进一步用2重量%的食盐水150g进行了2次清洗。此时的分液性非常差,生成了中间层。将该中间层与不溶分一起废弃。然后,分取有机层,从得到的有机层中,用蒸发器只将全部量的约15%的低挥发成分(溶剂)抽出。进行浓缩,则不溶分再次析出,因此使用过滤助剂(过滤助剂#479、三井金属矿业株式会社制造),将浓缩物过滤。使得到的滤液成为了25℃后,向其中缓慢地滴入甲醇150g、水40g的混合溶剂。然后,冷却到10℃,使结晶析出,滤

取析出结晶。进而,在得到的结晶中加入THF40g、甲醇40g、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚10mg,将全部内容物升温到50℃,制成均一的溶液。在50℃对该溶液进行了热过滤。使滤液缓慢地冷却到10℃,进行了重结晶。通过过滤将结晶离析,用真空干燥机使其干燥,得到了3.62g的聚合性化合物(IIIa)(收率:11.3%)。

[0526] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定确认。

[0527] (比较例7)

[0528] 将比较例6的步骤2中的比较例1中合成的混合物A:19.96g(全部量)变为比较例2中合成的混合物B:19.95g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛3.79g(27.46mmol)变为3.60g(26.06mmol),将三乙胺8.33g(82.37mmol)变为7.91g(78.17mmol),将化合物(3a)8.90g(35.69mmol)变为8.45g(33.87mmol),除此以外,进行了与比较例6同样的操作。其结果是,得到了4.46g的聚合性化合物(IIIa)(收率:14.6%)。

[0529] (比较例8)

[0530] 将比较例6的步骤2中的比较例1中合成的混合物A:19.96g(全部量)变为比较例3中合成的混合物C:20.46g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛3.79g(27.46mmol)变为4.32g(31.25mmol),将三乙胺8.33g(82.37mmol)变为9.49g(93.75mmol),将化合物(3a)8.90g(35.69mmol)变为10.13g(40.62mmol),除此以外,进行了与比较例6同样的操作。其结果是,得到了1.66g的聚合性化合物(IIIa)(收率:4.5%)。

[0531] (比较例9)

[0532] 将比较例6的步骤2中的比较例1中合成的混合物A:19.96g(全部量)变为比较例4中合成的混合物D:20.59g(全部量),将2,5-二羟基苯甲醛3.79g(27.46mmol)变为4.05g(29.32mmol),将三乙胺8.33g(82.37mmol)变为8.90g(87.95mmol),将化合物(3a)8.90g(35.69mmol)变为9.50g(38.11mmol),除此以外,进行了与比较例6同样的操作。其结果是,得到了2.15g的聚合性化合物(IIIa)(收率:6.3%)。

[0533] (比较例10) 聚合性化合物(IIIa)的合成

[0534] 将实施例73的步骤2中的实施例73的步骤1中合成的混合物37:16.78g(全部量)变为比较例5中合成的混合物E:18.72g(全部量),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了0.98g的聚合性化合物(IIIa)(收率:6.71%)。

[0535] (比较例11) 聚合性化合物(IIIa)的合成

[0536] 步骤1:混合物F的合成

[0537] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入了反式-1,4-环己烷二羧酰氯10.0g(47.83mmol)、CPME 84ml和THF 31ml。向其中加入4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚(大昌华嘉公司制造)12.04g(45.55mmol),将反应器浸入冰浴中,使反应液内温成为了0℃。接下来,边将反应液内温保持在10℃以下,边历时5分钟缓慢地滴入了三乙胺4.83g(47.83mmol)。滴加结束后,边将全部内容物保持在10℃以下,边进一步搅拌了1小时。

[0538] 在得到的反应液中加入了蒸馏水30ml。将该反应液升温到50℃后,进行了2小时清洗(水解反应),然后将水层抽出。进而,在得到的有机层中新加入了蒸馏水30ml后,在50℃对全部内容物进行2小时清洗(水解反应),将水层抽出。将得到的有机层冷却到40℃后,在40℃加入了正己烷214ml后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用正己烷清洗后,真空干燥,作为白色固体得到了18.72g的混合物F。

[0539] 用HPLC对得到的结晶进行分析,用校正曲线进行了单酯和二酯的定量,结果可知,包含11.50g (27.48mmol) 的作为目标物的单酯,包含5.30g (7.97mmol) 的二酯。另外,用<sup>13</sup>C-NMR (DMF-d<sub>7</sub>) 对得到的结晶进行分析,算出了环己烷二羧酸的含量,结果可知,包含1.92g (11.56mmol) 的环己烷二羧酸。由各自的组成比计算摩尔含量,结果是,单酯的含量:58.46mol%,二酯的含量:16.95mol%,环己烷二羧酸的含量:24.59mol%。

[0540] 步骤2:聚合性化合物(IIIa)的合成

[0541] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中加入上述步骤1中合成的混合物F:18.72g(全部量)和氯仿115g、DMF 4.0g,冷却到10℃以下。在将反应温度控制在10℃以下的状态下向其中滴入了亚硫酰氯6.92g (58.19mmol)。滴加结束后,使反应液返回到25℃,搅拌了1小时。反应结束后,用蒸发器进行浓缩直至反应液的量成为四分之一。然后,加入氯仿28.7g,得到了氯仿溶液。

[0542] 另外,在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中使2,5-二羟基苯甲醛1.72g (12.48mmol)、三乙胺7.58g (74.88mmol) 溶解于57g的氯仿,冷却到10℃以下。边将反应液内温保持在10℃以下边将上述氯仿溶液滴入该溶液中。滴加结束后,边将反应液保持在10℃以下,边进一步进行了1小时反应。

[0543] 反应结束后,在保持10℃以下的状态下向反应液中加入前面的实施例37中合成的化合物(3a)4.05g (16.22mmol),进而加入了1.0N的盐酸水溶液45g。然后,将反应液升温到40℃,进行了3小时反应。反应结束后,将反应液冷却到25℃,进行了分液操作。

[0544] 在得到的有机层中加入ROKAHELP#479(三井金属矿业株式会社制造)0.57g,搅拌了30分钟后,将ROKAHELP#479过滤分离。接下来,用蒸发器从得到的反应液中将总重量的约80%抽出而进行浓缩。在该溶液中加入THF 23g后,搅拌了1小时。接下来,在该溶液中滴入了正己烷92g后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。

[0545] 在得到的结晶中加入THF 120g、ROKAHELP#4792.1g和2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚110mg,搅拌了30分钟后,将ROKAHELP#479过滤分离。接下来,用蒸发器从得到的反应液中将THF 40g馏除。在得到的溶液中滴入了甲醇134g后,冷却到0℃,使结晶析出。然后,通过过滤从而滤取析出的结晶。将过滤物用甲醇清洗后,使其真空干燥,得到了1.02g的聚合性化合物(IIIa)(收率:6.98%)。

[0546] 将以上的结果汇总于下述表1~表6中。

[0547] 再有,表中,混合溶剂的“希尔布莱德的溶解度参数”采用加成法则计算而求出。

[0548] 另外,溶剂的使用量(重量倍)以反式-1,4-环己烷二羧酰氯的重量为基准。例如,在相对于反式-1,4-环己烷二羧酰氯10g使用了200ml的CPME的情况下,记载为20(重量倍)。

[0549] 反应转化率(%)以4-(6-丙烯酰氧基-1-己氧基)苯酚为基准。

[0550] 单酯选择性(%)根据下述式求出。下述式中,LC-area表示HPLC的校正曲线所示的面积。

[0551] [数学式1]

[0552] 单酯选择性(%) = (单酯的LC-area) /

[0553] [(单酯的LC-area) + (二酯的LC-area)]

[0554] × 100 (%)

[0555] [表1]

[0556] 表1

	混合物	溶剂			单酯选择性 (%)	反应转化率 (%)	缓冲溶液
		溶剂种类	溶解度参数 (MPa <sup>1/2</sup> )	使用量 (重量倍)			
实施例1	1	CPME	17.2	20	68.53%	98.0%	邻苯二甲酸氢钾+氢氧化钠
实施例2	2	THF	18.6	15	67.28%	98.7%	
实施例3	3	MTBE	15.6	20	65.94%	97.8%	
实施例4	4	二乙醚	15.1	20	63.65%	96.4%	
实施例5	5	二丁醚	14.9	30	77.99%	99.5%	
实施例6	6	二异丙醚	14.1	30	71.72%	96.8%	
实施例7	7	1,2-二甲氧基乙烷	19.2	20	58.09%	99.8%	
实施例8	8	2-丁酮	19.0	20	59.61%	91.2%	
实施例9	9	氯仿	19.0	20	62.40%	96.0%	
实施例10	10	醋酸乙酯	18.6	20	61.46%	98.9%	
实施例11	11	甲苯	18.2	20	67.54%	93.8%	
实施例12	12	环己烷+THF	17.4	13+7	78.06%	91.0%	
实施例13	13	环己烷+CPME	17.0	10+15	71.38%	94.5%	
实施例14	14	二丁醚+CPME	16.1	10+10	66.71%	99.1%	
实施例15	15	二丁醚+甲苯	15.7	15+5	67.14%	96.8%	
实施例16	16	CPME+甲苯	17.5	15+5	63.05%	99.2%	
实施例17	17	CPME	17.2	20	68.53%	98.0%	醋酸钠+醋酸
实施例18	18	THF	18.6	15	67.28%	98.7%	
实施例19	19	MTBE	15.6	20	65.94%	97.8%	
实施例20	20	二乙醚	15.1	20	63.65%	96.4%	

[0558] [表2]

[0559] 表2

	混合物	溶剂			单酯选择性 (%)	反应转化率 (%)	缓冲溶液
		溶剂种类	溶解度参数 (MPa <sup>1/2</sup> )	使用量 (重量倍)			
实施例21	21	二丁醚	14.9	30	77.99%	99.5%	醋酸钠 +醋酸
实施例22	22	二异丙醚	14.1	30	71.72%	96.8%	
实施例23	23	1,2-二甲氧基乙烷	19.2	20	58.09%	99.8%	
实施例24	24	2-丁酮	19.0	20	59.61%	91.2%	
实施例25	25	氯仿	19.0	20	62.40%	96.0%	
实施例26	26	醋酸乙酯	18.6	20	61.46%	98.9%	
实施例27	27	甲苯	18.2	20	67.54%	93.8%	
实施例28	28	环己烷+THF	17.4	13+7	78.06%	91.0%	
实施例29	29	环己烷+CPME	17.0	10+15	71.38%	94.5%	
[0560] 实施例30	30	二丁醚+CPME	16.1	10+10	66.71%	99.1%	
实施例31	31	二丁醚+甲苯	15.7	15+5	67.14%	96.8%	
实施例32	32	CPME+甲苯	17.5	15+5	63.05%	99.2%	
实施例33	33	CPME	17.2	20	68.53%	98.0%	
实施例34	34	二丁醚	14.9	30	77.99%	99.5%	
实施例35	35	NMP	23.1	30	68.52%	98.0%	
实施例36	36	CPME+THF	17.6	8.4+3.1	63.29%	98.0%	
比较例1	A	CPME	17.2	20	68.53%	98.0%	无
比较例2	B	二丁醚	14.9	30	77.99%	99.5%	
比较例3	C	NMP	23.1	10	36.76%	97.0%	
比较例4	D	$\gamma$ -丁内酯	25.8	10	49.26%	100.0%	
比较例5	E	CPME+THF	17.6	8.4+3.1	63.29%	98.0%	
比较例11	F	CPME+THF	17.6	8.4+3.1	63.29%	98.0%	

[0561] [表3]

[0562] 表3



[0563]

	混合物	混合物的取得量(g)				混合物的比率(摩尔%)		
		单酯	二酯	环己烷二羧酸	总和	单酯	二酯	环己烷二羧酸
实施例1	1	13.04	4.76	0.040	17.84	80.84%	18.56%	0.60%
实施例2	2	12.89	4.98	0.041	17.91	79.94%	19.44%	0.61%
实施例3	3	12.52	5.14	0.043	17.70	78.94%	20.39%	0.67%
实施例4	4	11.91	5.40	0.048	17.36	77.20%	22.05%	0.75%
实施例5	5	15.07	3.38	0.027	18.48	87.30%	12.32%	0.38%
实施例6	6	13.48	4.22	0.038	17.74	83.06%	16.37%	0.57%
实施例7	7	11.26	6.45	0.050	17.76	72.91%	26.30%	0.79%
实施例8	8	10.56	5.68	0.058	16.29	73.96%	25.05%	0.99%
实施例9	9	11.63	5.57	0.050	17.25	76.24%	22.97%	0.79%
实施例10	10	11.80	5.88	0.047	17.73	75.57%	23.69%	0.74%
实施例11	11	12.30	4.70	0.046	17.04	80.04%	19.23%	0.73%
实施例12	12	13.79	3.08	0.038	16.91	87.17%	12.25%	0.59%
实施例13	13	13.10	4.17	0.041	17.31	82.77%	16.59%	0.63%
实施例14	14	12.83	5.09	0.041	17.96	79.54%	19.85%	0.62%
实施例15	15	12.61	4.90	0.043	17.56	79.80%	19.53%	0.67%
实施例16	16	12.14	5.65	0.045	17.84	76.80%	22.51%	0.69%
实施例17	17	13.14	4.79	0.000	17.93	81.33%	18.67%	0.00%
实施例18	18	12.99	5.02	0.000	18.01	80.44%	19.56%	0.00%
实施例19	19	12.61	5.18	0.000	17.79	79.47%	20.53%	0.00%
实施例20	20	12.00	5.44	0.000	17.45	77.79%	22.21%	0.00%

[0564] [表4]

[0565] 表4

[0566]

	混合物	混合物的取得量(g)				混合物的比率(摩尔%)		
		单酯	二酯	环己烷二羧酸	总和	单酯	二酯	环己烷二羧酸
实施例21	21	15.19	3.40	0.000	18.59	87.63%	12.37%	0.00%
实施例22	22	13.59	4.25	0.000	17.84	83.53%	16.47%	0.00%
实施例23	23	11.34	6.50	0.000	17.84	73.49%	26.51%	0.00%
实施例24	24	10.64	5.72	0.000	16.36	74.70%	25.30%	0.00%
实施例25	25	11.72	5.61	0.000	17.33	76.85%	23.15%	0.00%
实施例26	26	11.89	5.92	0.000	17.81	76.13%	23.87%	0.00%
实施例27	27	12.39	4.73	0.000	17.13	80.63%	19.37%	0.00%
实施例28	28	13.90	3.10	0.000	17.00	87.68%	12.32%	0.00%
实施例29	29	13.20	4.20	0.000	17.40	83.30%	16.70%	0.00%
实施例30	30	12.93	5.12	0.000	18.05	80.03%	19.97%	0.00%
实施例31	31	12.71	4.94	0.000	17.65	80.34%	19.66%	0.00%
实施例32	32	12.24	5.70	0.000	17.93	77.34%	22.66%	0.00%
实施例33	33	13.14	1.20	0.000	14.34	94.57%	5.43%	0.00%
实施例34	34	15.19	0.85	0.000	16.04	96.59%	3.41%	0.00%
实施例35	35	13.19	4.81	0.000	18.00	81.32%	18.68%	0.00%
实施例36	36	11.49	5.29	0.000	16.78	77.52%	22.48%	0.00%
比较例1	A	13.14	4.79	2.024	19.96	62.34%	14.31%	23.34%
比较例2	B	15.19	3.40	1.362	19.95	73.58%	10.38%	16.04%
比较例3	C	6.98	9.54	3.945	20.46	30.92%	26.60%	42.48%
比较例4	D	9.64	7.89	3.065	20.59	43.70%	22.51%	33.78%
比较例5	E	11.50	5.30	1.920	18.72	58.46%	16.95%	24.59%

[0567] [表5]

[0568] 表5

[0569]

	2,5-二羟基苯甲醛		三乙胺		化合物3a		聚合性化合物(IIIa)		
	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	收率
实施例37	15.81	2.18	47.44	4.80	20.56	5.13	9.88	11.57	62.5%
实施例38	15.64	2.16	46.92	4.75	20.33	5.07	9.73	11.39	62.2%
实施例39	15.21	2.10	45.63	4.62	19.77	4.93	9.37	10.97	61.6%
实施例40	14.51	2.00	43.53	4.40	18.86	4.70	9.25	10.83	63.8%
实施例41	18.16	2.51	54.49	5.51	23.61	5.89	11.53	13.50	63.5%
实施例42	16.33	2.26	48.99	4.96	21.23	5.29	10.37	12.14	63.5%
实施例43	13.74	1.90	41.22	4.17	17.86	4.45	8.51	9.96	61.9%
实施例44	12.95	1.79	38.85	3.93	16.83	4.20	8.06	9.43	62.2%
实施例45	14.19	1.96	42.56	4.31	18.44	4.60	8.58	10.04	60.5%
实施例46	14.38	1.99	43.13	4.36	18.69	4.66	8.79	10.28	61.1%
实施例47	14.97	2.07	44.90	4.54	19.46	4.85	9.12	10.68	60.9%
实施例48	16.70	2.31	50.11	5.07	21.71	5.41	10.34	12.10	61.9%
实施例49	15.89	2.19	47.66	4.82	20.65	5.15	9.74	11.40	61.3%
实施例50	15.57	2.15	46.71	4.73	20.24	5.05	9.57	11.21	61.5%
实施例51	15.32	2.12	45.97	4.65	19.92	4.97	9.51	11.13	62.0%
实施例52	<b>14.77</b>	<b>2.04</b>	<b>44.32</b>	<b>4.48</b>	<b>19.20</b>	<b>4.79</b>	<b>8.87</b>	<b>10.38</b>	<b>60.0%</b>
实施例53	<b>15.70</b>	<b>2.17</b>	<b>47.10</b>	<b>4.77</b>	<b>20.41</b>	<b>5.09</b>	<b>10.54</b>	<b>12.33</b>	<b>67.1%</b>
实施例54	15.52	2.14	46.56	4.71	20.18	5.03	10.37	12.14	66.8%
实施例55	15.07	2.08	45.22	4.58	19.59	4.89	9.98	11.68	66.2%
实施例56	14.34	1.98	43.02	4.35	18.64	4.65	9.82	11.50	68.5%

[0570] [表6]

[0571] 表6

[0572]

	2,5-二羟基 苯甲醛		三乙胺		化合物3a		聚合性化合物(IIIa)		
	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	收率
实施例57	18.14	2.51	54.43	5.51	23.59	5.88	12.38	14.49	68.2%
实施例58	16.23	2.24	48.70	4.93	21.10	5.26	11.08	12.96	68.2%
实施例59	13.55	1.87	40.65	4.11	17.62	4.39	9.02	10.55	66.5%
实施例60	12.71	1.76	38.12	3.86	16.52	4.12	8.49	9.94	66.8%
实施例61	14.00	1.93	42.01	4.25	18.20	4.54	8.90	10.42	63.5%
实施例62	14.21	1.96	42.63	4.31	18.47	4.61	9.33	10.92	65.7%
实施例63	14.81	2.05	44.43	4.50	19.25	4.80	9.69	11.35	65.5%
实施例64	16.61	2.29	49.82	5.04	21.59	5.38	11.04	12.92	66.5%
实施例65	15.77	2.18	47.30	4.79	20.50	5.11	10.38	12.15	65.8%
实施例66	15.45	2.13	46.34	4.69	20.08	5.01	10.20	11.94	66.1%
实施例67	15.19	2.10	45.56	4.61	19.74	4.92	10.12	11.85	66.6%
实施例68	14.62	2.02	43.86	4.44	19.01	4.74	9.43	11.03	64.5%
实施例69	15.70	2.17	47.10	4.77	20.41	5.09	10.79	12.63	68.8%
实施例70	18.14	2.51	54.43	5.51	23.59	5.88	12.44	14.56	68.5%
实施例71	15.77	2.18	47.30	4.79	20.50	5.11	10.38	12.15	65.8%
实施例72	12.48	1.72	74.88	7.58	16.22	4.05	10.27	12.02	82.3%
实施例73	12.48	1.72	74.88	7.58	16.22	4.05	10.27	12.02	82.3%
比较例6	27.46	3.79	82.37	8.33	35.69	8.90	3.09	3.62	11.3%
比较例7	26.06	3.60	78.17	7.91	33.87	8.45	3.81	4.46	14.6%
比较例8	31.25	4.32	93.75	9.49	40.62	10.13	1.42	1.66	4.54%
比较例9	29.32	4.05	87.95	8.90	38.11	9.50	1.83	2.15	6.25%
比较例10	12.48	1.72	74.88	7.58	16.22	4.05	0.84	0.98	6.71%
比较例11	12.48	1.72	74.88	7.58	16.22	4.05	0.87	1.02	6.98%

[0573] 由表1~6可知,如果在与水不混溶的有机溶剂中进行反应,在反应结束后进行采用弱酸性的缓冲溶液的清洗工序,则收率良好地得到单酯的含量为混合物全体的50摩尔%以上并且1,4-环己烷二羧酸的含量不到5摩尔%的混合物(实施例1~36)。

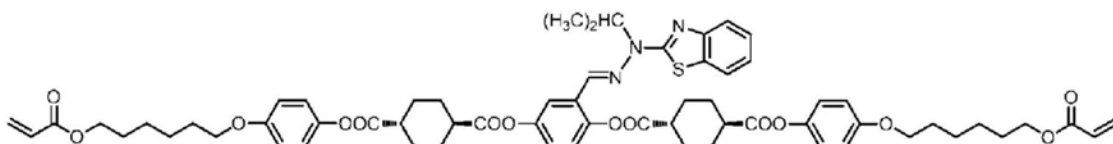
[0574] 另外也可知,通过使用得到的混合物1~36(本发明的混合物),从而收率良好地得到聚合性化合物(IIIa)(实施例37~73)。

[0575] 另一方面可知,如果采用比较例1~4中得到的1,4-环己烷二羧酸的含量为5摩尔%以上的混合物A~F(进而,混合物C、D的单酯的含量不到混合物全体的50摩尔%),则不能收率良好地得到聚合性化合物(IIIa)(比较例6~11)。

[0576] (实施例74) 聚合性化合物(IIIb)的合成

[0577] [化学式34]

[0578]

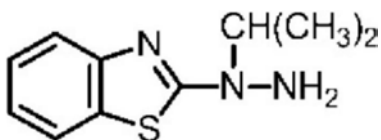


[0579] 聚合性化合物 (IIIb)

[0580] 步骤1: 化合物 (3b) 的合成

[0581] [化学式35]

[0582]



[0583] 化合物 (3b)

[0584] 在具有温度计的3口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑30.0g (181.6mol) 溶解于DMF 500ml中。在该溶液中加入碳酸铯118.3g (363.2mol),冷却到0℃,加入2-溴丙烷33.3g (272.3mmol),将全部内容物在0℃搅拌了1小时后,进而,在25℃搅拌了20小时。然后,在反应液中加入蒸馏水1500ml,用醋酸乙酯1000ml萃取了2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,采用硅胶柱色谱 (THF: 甲苯=1:9) 对浓缩物进行提纯,从而以11.1g、收率29%得到了作为白色固体的化合物 (3b)。

[0585] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0586] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, δppm): 7.65 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.35 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.20 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、6.98 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、5.10 (s, 2H)、4.61-4.72 (m, 1H)、1.17 (d, 6H, J=6.5Hz)

[0587] 步骤2: 聚合性化合物 (IIIb) 的合成

[0588] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物 (3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物 (3b) 3.36g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.08g的聚合性化合物 (IIIb) (收率:78.7%)。

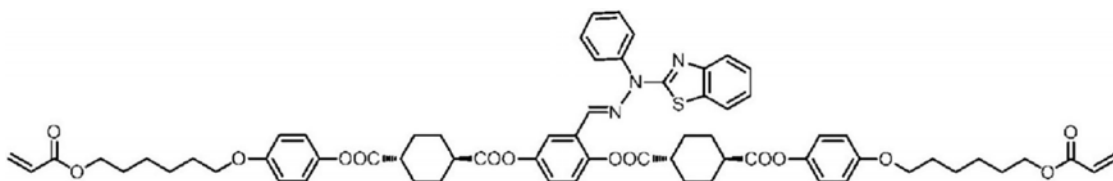
[0589] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0590] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 8.08 (s, 1H)、7.74 (d, 1H, J=2.5Hz)、7.69 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.65 (d, 1H, J=8.0Hz)、7.33 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.16 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.087.13 (m, 2H)、6.99 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.88 (d, 4H, J=9.0Hz)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、5.29-5.39 (m, 1H)、4.17 (t, 4H, J=6.5Hz)、3.94 (t, 4H, J=6.5Hz)、2.54-2.74 (m, 4H)、2.25-2.39 (m, 8H)、1.65-1.84 (m, 16H)、1.62 (d, 6H, J=7.0Hz)、1.41-1.55 (m, 8H)

[0591] (实施例75) 聚合性化合物 (IIIc) 的合成

[0592] [化学式36]

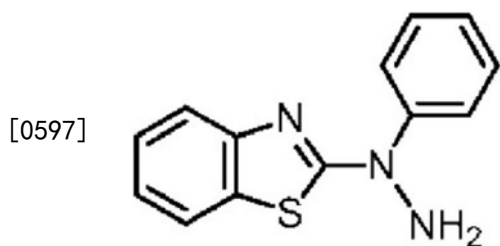
[0593]



[0594] 聚合性化合物 (IIIc)

[0595] 步骤1:化合物(3c)的合成

[0596] [化学式37]



[0598] 化合物(3c)

[0599] 在具有温度计的3口反应器内,在氮气流中使2-氯苯并噻唑15.0g(88.45mmol)和苯胼38.25g(353.7mmol)溶解于乙二醇150ml。将该溶液加热到140℃,搅拌了5小时。反应结束后,在反应液中加入蒸馏水1000ml,用醋酸乙酯500ml萃取了2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,在得到的浓缩物中加入THF50ml使其溶解。将该溶液投入蒸馏水1000ml中,滤取析出的固体。将过滤物用蒸馏水清洗后,真空干燥,得到了黄色固体。将黄色固体装入烧瓶中,加入甲苯250ml,搅拌了30分钟后,进行过滤,由此将不溶于甲苯的固体成分除去。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,采用硅胶柱色谱(THF:甲苯=2:50)对浓缩物进行提纯,从而以4.70g、收率22%得到了作为黄色油的化合物(3c)。

[0600] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0601] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,DMSO-d<sub>6</sub>,TMS,δppm):8.01(dd,2H,J=1.0Hz,9.0Hz)、7.78(dd,1H,J=1.0Hz,8.0Hz)、7.51(dd,1H,J=1.0Hz,8.0Hz)、7.43(dd,2H,J=7.5Hz,8.5Hz)、7.28(dt,1H,J=1.0Hz,7.5Hz)、7.08-7.16(m,2H)、6.26(s,2H)

[0602] 步骤2:聚合性化合物(IIIc)的合成

[0603] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a)4.05g(16.22mmol)变为前面的步骤1中合成的化合物(3c)3.91g(16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了10.65g的聚合性化合物(IIIc)(收率:73.4%)。

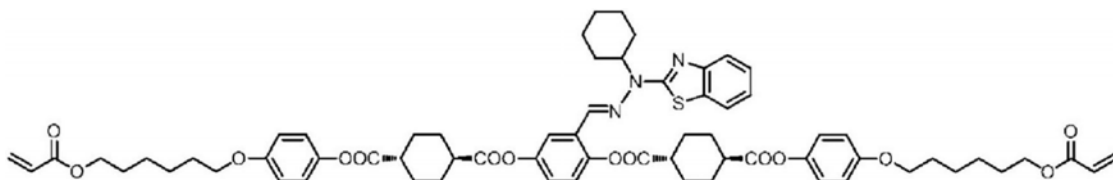
[0604] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0605] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,CDCl<sub>3</sub>,TMS,δppm):7.82(d,1H,J=2.5Hz)、7.73(dd,1H,J=1.0Hz,8.0Hz)、7.64-7.70(m,2H)、7.60(d,2H,J=7.5Hz)、7.35-7.42(m,3H)、7.30(dt,1H,J=1.0Hz,7.5Hz)、7.18(dt,1H,J=1.0Hz,7.5Hz)、7.03-7.12(m,2H)、7.00(d,2H,J=9.0Hz)、6.99(d,2H,J=9.0Hz)、6.90(d,2H,J=9.0Hz)、6.89(d,2H,J=9.0Hz)、6.41(dd,1H,J=1.5Hz,17.5Hz)、6.41(dd,1H,J=1.5Hz,17.5Hz)、6.13(dd,1H,J=10.5Hz,17.5Hz)、6.13(dd,1H,J=10.5Hz,17.5Hz)、5.82(dd,1H,J=1.5Hz,10.5Hz)、5.82(dd,1H,J=1.5Hz,10.5Hz)、4.18(t,2H,J=6.5Hz)、4.18(t,2H,J=6.5Hz)、3.92-3.98(m,4H)、2.56-2.71(m,2H)、2.41-2.50(m,1H)、2.27-2.40(m,5H)、2.12-2.22(m,2H)、1.64-1.91(m,14H)、1.41-1.56(m,10H)、1.19-1.31(m,2H)

[0606] (实施例76)聚合性化合物(IIIId)的合成

[0607] [化学式38]

[0608]



[0609] 聚合性化合物 (IIIId)

[0610] 步骤1: 化合物 (3d) 的合成

[0611] [化学式39]

[0612]



[0613] 在具有温度计的4口反应器内,在氮气流下中使环己基胍盐酸盐12.5g (83.0mmol) 溶解于三乙胺40ml中。在该溶液中加入2-氯苯并噻唑28.15g (166.0mmol), 将全部内容物在80℃搅拌了5小时。反应结束后,将反应液冷却到20℃,投入到饱和碳酸氢钠水溶液500ml中,用醋酸乙酯1000ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了黄色固体。采用硅胶柱色谱(己烷:醋酸乙酯=75:25)对该黄色固体进行提纯,得到了5.10g的作为白色固体的化合物(3d) (收率:24.8%)。

[0614] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0615] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.58 (d, 1H, J=7.8Hz) 、7.52 (d, 1H, J=8.2Hz) 、7.26 (dd, 1H, J=7.4Hz, 8.2Hz) 、7.05 (dd, 1H, J=7.4Hz, 7.8Hz) 、4.25-4.32 (m, 1H) 、4.04 (s, 2H) 、1.84-1.88 (m, 4H) 、1.68-1.73 (m, 1H) 、1.43-1.59 (m, 4H) 、1.08-1.19 (m, 1H) 。

[0616] 步骤2: 聚合性化合物 (IIIId) 的合成

[0617] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3d) 4.01g (16.22mmol), 除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.11g的聚合性化合物(IIIId) (收率:76.2%)。

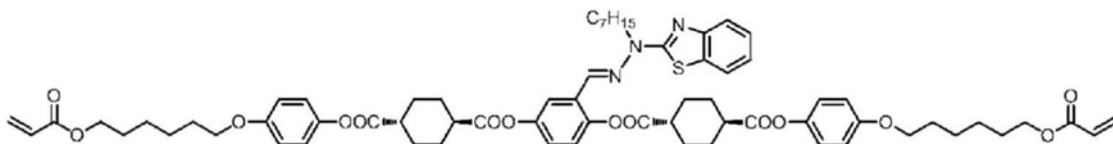
[0618] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0619] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 8.15 (s, 1H) 、7.72 (d, 1H, J=1.5Hz) 、7.68 (dd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz) 、7.66 (dd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz) 、7.31-7.35 (m, 1H) 、7.14-7.18 (m, 1H) 、7.13 (d, 1H, J=9.0Hz) 、7.10 (dd, 1H, J=1.5Hz, 9.0Hz) 、6.96-7.00 (m, 4H) 、6.86-6.90 (m, 4H) 、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.0Hz) 、6.13 (dd, 2H, J=10.0Hz, 17.0Hz) 、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.0Hz) 、4.62-4.70 (m, 1H) 、4.17 (t, 4H, J=6.5Hz) 、3.94 (t, 4H, J=6.5Hz) 、2.55-2.74 (m, 4H) 、2.27-2.47 (m, 10H) 、1.90-2.00 (m, 4H) 、1.65-1.85 (m, 16H) 、1.42-1.55 (m, 10H) 、1.24-1.33 (m, 2H)

[0620] (实施例77) 聚合性化合物 (IIIId) 的合成

[0621] [化学式40]

[0622]

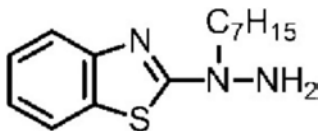


[0623] 聚合性化合物 (IIIe)

[0624] 步骤1: 化合物 (3e) 的合成

[0625] [化学式41]

[0626]



[0627] 化合物 (3e)

[0628] 在具有温度计的3口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑10.0g (60.5mmol) 溶解于DMF 150ml中。在该溶液中加入碳酸铯39.4g (121.0mmol),冷却到0℃,历时5分钟滴加碘庚烷16.4g (72.5mmol),滴加结束后,将全部内容物在25℃搅拌了3小时。反应结束后,在反应液中加入水1000ml,用醋酸乙酯500ml萃取了2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=85:15)对浓缩物进行提纯,得到了9.05g的作为白色固体的化合物 (3e) (收率56.9%)。

[0629] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0630] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.59 (dd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz)、7.53 (dd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz)、7.06-7.28 (m, 2H)、4.22 (s, 2H)、3.75 (t, 2H, J=7.0Hz)、1.29-1.38 (m, 10H)、0.88 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0631] 步骤2: 聚合性化合物 (IIIe) 的合成

[0632] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物 (3a) 4.05g (16.22mmol) 变为了前面的步骤1中合成的化合物 (3e) 4.27g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.96g的聚合性化合物 (IIIe) (收率:80.9%)。

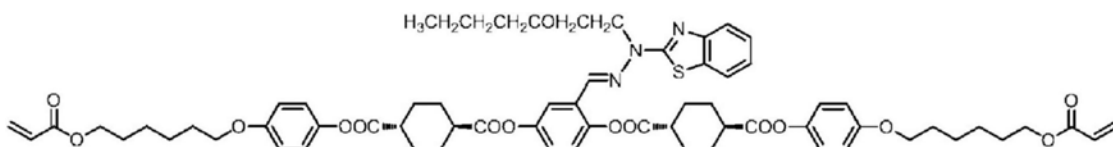
[0633] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0634] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.75 (d, 1H, J=1.5Hz)、7.66-7.70 (m, 3H)、7.34 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz)、7.17 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz)、7.08-7.14 (m, 2H)、6.95-7.01 (m, 4H)、6.87-6.90 (m, 4H)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.12 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、4.30 (t, 2H, J=7.0Hz)、4.18 (t, 4H, J=7.0Hz)、3.95 (t, 4H, J=7.0Hz)、2.55-2.73 (m, 4H)、2.26-2.40 (m, 8H)、1.65-1.84 (m, 16H)、1.36-1.55 (m, 14H)、1.25-1.35 (m, 4H)、0.87 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0635] (实施例78) 聚合性化合物 (IIIIf) 的合成

[0636] [化学式42]

[0637]

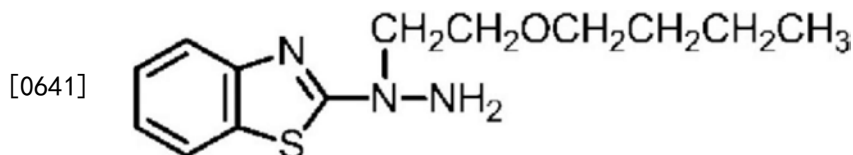


[0638] 聚合性化合物 (IIIIf)

[0639] 步骤1: 化合物 (3f) 的合成



[0640] [化学式43]



[0642] 化合物(3f)

[0643] 在具有温度计的3口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑10.0g (60.5mmol) 溶解于DMF 150ml中。在该溶液中加入碳酸铯39.4g (121.0mmol),冷却到0℃,历时5分钟滴入了丁基-2-氯乙基醚9.90g (72.5mmol),滴加结束后,将全部内容物在25℃搅拌了3小时。反应结束后,在反应液中加入水1000ml,用醋酸乙酯500ml萃取了2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=75:25)对浓缩物进行提纯,从而得到了8.50g的作为白色固体的化合物(3f)(收率53.0%)。

[0644] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0645] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.61 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.50 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.27-7.29 (m, 1H)、7.04-7.08 (m, 1H)、4.70 (s, 2H)、4.01 (t, 2H, J=5.0Hz)、3.82 (t, 2H, J=5.0Hz)、3.44 (t, 2H, J=7.0Hz)、1.52-1.57 (m, 2H)、1.31-1.39 (m, 2H)、0.90 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0646] 步骤2:聚合性化合物(IIIIf)的合成

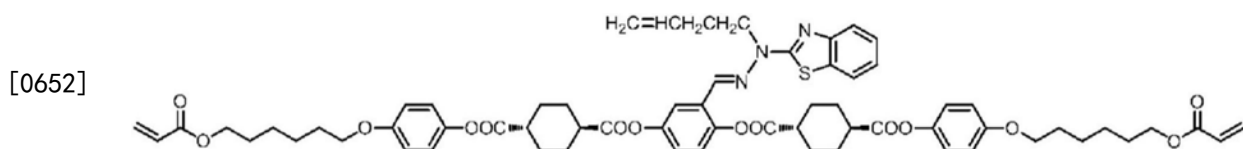
[0647] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3f) 4.30g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.77g的聚合性化合物(IIIIf)(收率:79.5%)。

[0648] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0649] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 8.03 (s, 1H)、7.76 (d, 1H, J=1.5Hz)、7.65-7.71 (m, 2H)、7.34 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz)、7.17 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz)、7.09-7.12 (m, 2H)、6.96-7.00 (m, 4H)、6.87-6.90 (m, 4H)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、4.45 (t, 2H, J=5.5Hz)、4.18 (t, 4H, J=7.0Hz)、3.95 (t, 4H, J=7.0Hz)、3.79 (t, 2H, J=5.5Hz)、3.44 (t, 2H, J=7.0Hz)、2.55-2.74 (m, 4H)、2.28-2.40 (m, 8H)、1.65-1.83 (m, 16H)、1.42-1.55 (m, 10H)、1.25-1.34 (m, 2H)、0.85 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0650] (实施例79) 聚合性化合物(IIIi)的合成

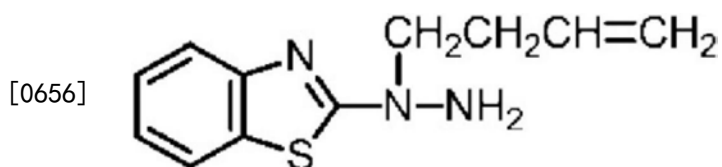
[0651] [化学式44]



[0653] 聚合性化合物(IIIi)

[0654] 步骤1:化合物(3i)的合成

[0655] [化学式45]



[0657] 化合物(3i)

[0658] 在具有温度计的4口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑5.04g (30.5mmol) 溶解于DMF 50ml中。在该溶液中加入碳酸铯14.9g (45.8mmol)、4-溴-1-丁烯4.94g (36.6mmol),将全部内容物在25℃搅拌了7小时。反应结束后,将反应液投入到水200ml中,用醋酸乙酯300ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了黄色固体。采用硅胶柱色谱(己烷:醋酸乙酯=70:30)对该黄色固体进行提纯,得到了4.40g的作为白色固体的化合物(3i)(收率:65.8%)。

[0659] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0660] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.54 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.28 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、7.06 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、5.89 (ddt, 1H, J=7.0Hz, 10.5Hz, 17.0Hz)、5.17 (ddt, 1H, J=1.5Hz, 3.0Hz, 17.0Hz)、5.09 (ddt, 1H, J=1.0Hz, 3.0Hz, 10.5Hz)、4.26 (s, 2H)、3.85 (t, 2H, J=7.0Hz)、2.52 (ddd, 2H, J=1.0Hz, 1.5Hz, 7.0Hz, 7.0Hz)

[0661] 步骤2:聚合性化合物(IIIi)的合成

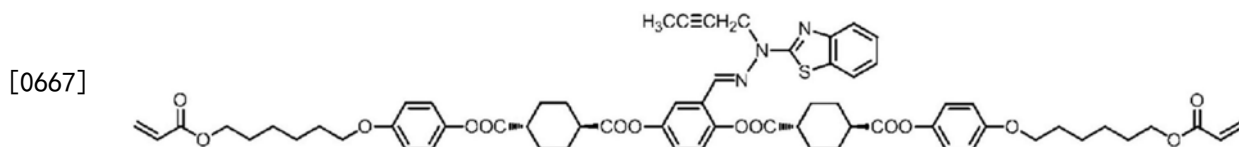
[0662] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol)变为前面的步骤1中合成的化合物(3i) 3.56g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了9.88g的聚合性化合物(IIIi)(收率:69.4%)。

[0663] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0664] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.76 (d, 1H, J=2.5Hz)、7.67-7.70 (m, 3H)、7.35 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、7.18 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、7.10-7.14 (m, 2H)、6.99 (d, 2H, J=9.5Hz)、6.98 (d, 2H, J=9.5Hz)、6.88 (d, 4H, J=9.5Hz)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.89 (ddt, 1H, J=6.5Hz, 10.5Hz, 17.0Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、5.18 (dd, 1H, J=1.5Hz, 17.0Hz)、5.15 (dd, 1H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、4.38 (t, 2H, J=7.0Hz)、4.18 (t, 4H, J=6.5Hz)、3.95 (t, 4H, J=6.5Hz)、2.58-2.68 (m, 4H)、2.51 (dt, 2H, J=6.5Hz, 7.0Hz)、2.31-2.35 (m, 8H)、1.76-1.85 (m, 4H)、1.65-1.74 (m, 12H)、1.41-1.54 (m, 8H)

[0665] (实施例80) 聚合性化合物(IIIj)的合成

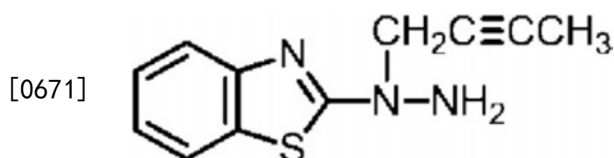
[0666] [化学式46]



[0668] 聚合性化合物(IIIj)

[0669] 步骤1:化合物(3j)的合成

[0670] [化学式47]



[0672] 化合物(3j)

[0673] 在具有温度计的4口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑10.0g (60.5mmol) 溶解于DMF 150ml中。在该溶液中加入碳酸铯39.4g (121.0mmol)、1-溴-2-丁炔9.65g (72.5mmol),将全部内容物在25℃搅拌了20小时。反应结束后,将反应液投入到水1000ml中,用醋酸乙酯500ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了褐色固体。采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=85:15)对该褐色固体进行提纯,得到了6.25g的作为白色固体的化合物(3j)(收率:47.5%)。

[0674] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0675] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.63 (dd, 1H, J=1.3Hz, 7.8Hz)、7.58 (dd, 1H, J=1.3Hz, 7.8Hz)、7.29 (ddd, 1H, J=1.3Hz, 7.8Hz, 7.8Hz)、7.10 (ddd, 1H, J=1.3Hz, 7.8Hz, 7.8Hz)、4.56 (q, 2H, J=2.5Hz)、4.36 (s, 2H)、1.84 (t, 3H, J=2.5Hz)

[0676] 步骤2:聚合性化合物(IIIj)的合成

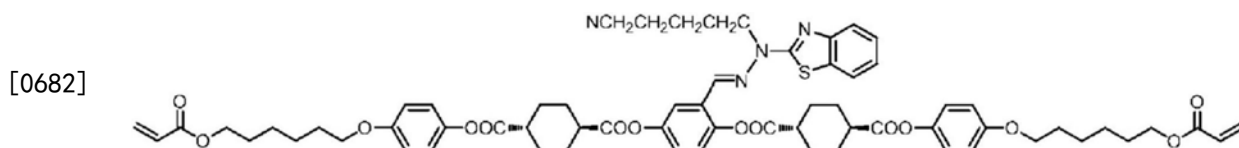
[0677] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3j) 3.52g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了9.46g的聚合性化合物(IIIj)(收率:66.6%)。

[0678] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0679] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.90 (s, 1H)、7.78 (d, 1H, J=1.3Hz)、7.67-7.73 (m, 2H)、7.35 (ddd, 1H, J=1.3Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、7.18 (ddd, 1H, J=1.3Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、7.09-7.15 (m, 2H)、6.95-7.01 (m, 4H)、6.85-6.91 (m, 4H)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.0Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.0Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、5.06 (d, 2H, J=2.0Hz)、4.18 (t, 4H, J=6.0Hz)、3.95 (t, 4H, J=6.0Hz)、2.55-2.76 (m, 4H)、2.26-2.43 (m, 8H)、1.64-1.83 (m, 19H)、1.41-1.55 (m, 8H)

[0680] (实施例81) 聚合性化合物(IIIk)的合成

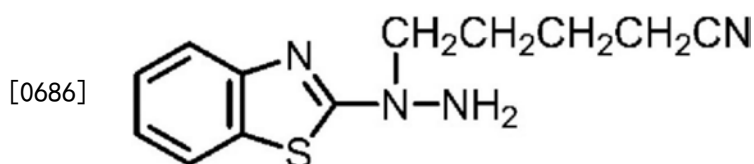
[0681] [化学式48]



[0683] 聚合性化合物(IIIk)

[0684] 步骤1:化合物(3k)的合成

[0685] [化学式49]



[0687] 化合物(3k)

[0688] 在具有温度计的4口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑10.0g (60.5mmol) 溶解于DMF100ml中。在该溶液中加入碳酸钾41.8g (304mmol) 和5-溴戊腈10.34g (63.8mmol), 将全部内容物在60℃搅拌了8小时。反应结束后,将反应液冷却到20℃,投入到水1000ml中,用醋酸乙酯1000ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了黄色固体。采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=60:40)对该黄色固体进行提纯,得到了6.82g的作为白色固体的化合物(3k)(收率:45.7%)。

[0689] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0690] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.60 (d, 1H, J=7.8Hz) 、7.51 (d, 1H, J=8.1Hz) 、7.28 (dd, 1H, J=7.3Hz, 8.1Hz) 、7.07 (dd, 1H, J=7.3Hz, 7.8Hz) 、4.23 (s, 2H) 、3.81 (t, 2H, J=6.9Hz) 、2.46 (t, 2H, J=7.1Hz) 、1.88-1.95 (m, 2H) 、1.71-1.79 (m, 2H)

[0691] 步骤2:聚合性化合物(IIIk)的合成

[0692] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3k) 4.00g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.23g的聚合性化合物(IIIk)(收率:77.1%)。

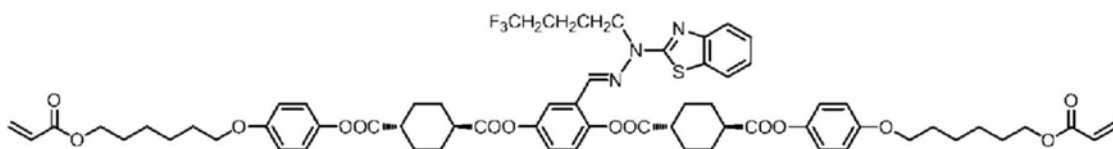
[0693] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0694] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.74 (d, 1H, J=1.5Hz) 、7.64-7.72 (m, 3H) 、7.35 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz) 、7.19 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz, 8.0Hz) 、7.10--7.14 (m, 2H) 、6.96-7.01 (m, 4H) 、6.86-6.91 (m, 4H) 、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.0Hz) 、6.12 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.0Hz) 、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz) 、4.22 (t, 2H, J=6.5Hz) 、4.18 (t, 4H, J=6.5Hz) 、3.95 (t, 4H, J=6.5Hz) 、2.58-2.75 (m, 4H) 、2.55 (t, 2H, J=6.5Hz) 、2.26-2.40 (m, 8H) 、1.96 (tt, 2H, J=6.5Hz, 6.5Hz) 、1.66-1.83 (m, 18H) 、1.42-1.55 (m, 8H)

[0695] (实施例82) 聚合性化合物(IIIIm)的合成

[0696] [化学式50]

[0697]

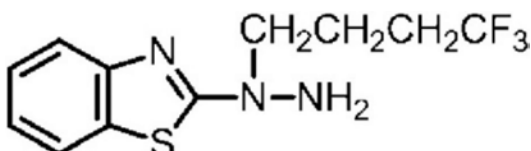


[0698] 聚合性化合物(IIIIm)

[0699] 步骤1:化合物(3m)的合成

[0700] [化学式51]

[0701]



[0702] 化合物(3m)

[0703] 在具有温度计的4口反应器内,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑14.5g (87.5mmol) 溶解于DMF 200ml中。在该溶液中加入碳酸钾36.3g (263mmol) 、1,1,1-三氟-4-碘丁烷25.0g (105mmol), 将全部内容物在80℃搅拌了8小时。反应结束后,将反应液冷却到20℃,投入到水1000ml中,用醋酸乙酯1000ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分

离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了黄色固体。采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=85:15)对该黄色固体进行提纯,得到了9.61g的作为白色固体的化合物(3m)(收率:39.9%)。

[0704] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0705] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,CDCl<sub>3</sub>,TMS,δppm):7.61(d,1H,J=8.0Hz)、7.54(d,1H,J=7.8Hz)、7.30(dd,1H,J=7.8Hz,7.8Hz)、7.09(dd,1H,J=7.8Hz,8.0Hz)、4.24(s,2H)、3.81(t,2H,J=7.0Hz)、2.16-2.26(m,2H)、1.99-2.05(m,2H)

[0706] 步骤2:聚合性化合物(IIIIm)的合成

[0707] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a)4.05g(16.22mmol)变为前面的步骤1中合成的化合物(3m)4.47g(16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了11.81g的聚合性化合物(IIIIm)(收率:79.1%)。

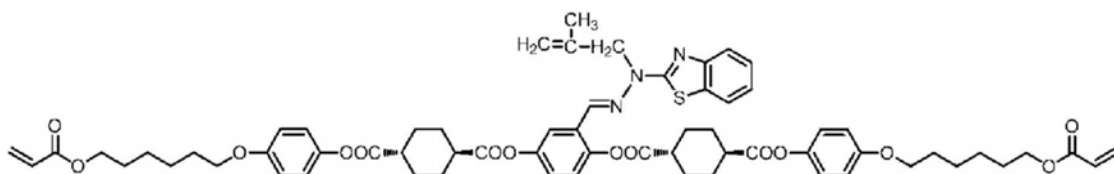
[0708] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0709] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz,CDCl<sub>3</sub>,TMS,δppm):7.75(s,1H)、7.65-7.71(m,3H)、7.34(ddd,1H,J=1.0Hz,7.5Hz,7.5Hz)、7.17(ddd,1H,J=1.0Hz,7.5Hz,7.5Hz)、7.08-7.14(m,2H)、6.96-7.01(m,4H)、6.86-6.91(m,4H)、6.40(dd,2H,J=1.5Hz,17.5Hz)、6.13(dd,2H,J=10.5Hz,17.5Hz)、5.82(dd,2H,J=1.5Hz,10.5Hz)、4.42(t,2H,J=7.5Hz)、4.18(t,4H,J=6.5Hz)、3.95(t,4H,J=6.5Hz)、2.55--2.73(m,4H)、2.25-2.38(m,10H)、2.04(tt,2H,J=7.5Hz,7.5Hz)、1.64-1.84(m,16H)、1.42-1.55(m,8H)

[0710] (实施例83)聚合性化合物(IIIIn)的合成

[0711] [化学式52]

[0712]

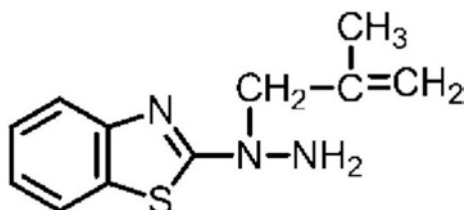


[0713] 聚合性化合物(IIIIn)

[0714] 步骤1:化合物(3n)的合成

[0715] [化学式53]

[0716]



[0717] 化合物(3n)

[0718] 在具有温度计的4口反应器中,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑40.0g(241.6mmol)溶解于DMF 300ml中。在该溶液中加入碳酸铯118g(363mmol)、3-溴-2-甲基-1-丙烯39.2g(291mmol),将全部内容物在25℃搅拌了18小时。反应结束后,将反应液投入到水1500ml中,用醋酸乙酯2000ml萃取。将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器将醋酸乙酯从滤液中减压馏除,得到了黄色固体。采用硅胶柱色谱(己烷:醋酸乙酯=80:20)对该黄色固体进行提纯,得到了5.88g的作为白色固体的化合物(3n)(收率:11.1%)。

[0719] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0720] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.59 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz) 、7.52 (dd, 1H, J=1.5Hz, 8.0Hz) 、7.26 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz) 、7.05 (ddd, 1H, J=1.5Hz, 7.5Hz, 8.0Hz) 、4.98 (s, 1H) 、4.86 (s, 1H) 、4.29 (s, 2H) 、4.12 (s, 2H) 、1.71 (s, 3H)

[0721] 步骤2: 聚合性化合物 (IIIIn) 的合成

[0722] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物 (3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物 (3n) 3.56g (16.22mmol), 除此以外, 进行了与实施例73同样的操作。其结果是, 得到了10.05g的聚合性化合物 (IIIIn) (收率: 70.6%)。

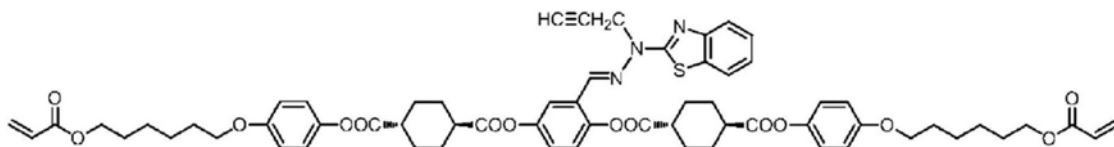
[0723] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0724] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.74 (d, 1H, J=2.5Hz) 、7.70 (d, 1H, J=7.5Hz) 、7.67 (d, 1H, J=8.0Hz) 、7.63 (s, 1H) 、7.34 (dd, 1H, J=7.5Hz, 8.0Hz) 、7.18 (dd, 1H, J=7.5Hz, 7.5Hz) 、7.12 (d, 1H, J=9.0Hz) 、7.10 (dd, 1H, J=2.5Hz, 9.0Hz) 、6.99 (d, 2H, J=9.0Hz) 、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz) 、6.88 (d, 4H, J=9.0Hz) 、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz) 、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz) 、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz) 、4.98 (s, 1H) 、4.90 (s, 2H) 、4.83 (s, 1H) 、4.18 (t, 4H, J=6.5Hz) 、3.95 (t, 4H, J=6.5Hz) 、2.56-2.66 (m, 4H) 、2.31-2.36 (m, 8H) 、1.76--1.82 (m, 7H) 、1.64-1.74 (m, 12H) 、1.40-1.55 (m, 8H)

[0725] (实施例84) 聚合性化合物 (IIIIp) 的合成

[0726] [化学式54]

[0727]

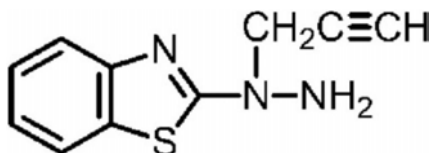


[0728] 聚合性化合物 (IIIIp)

[0729] 步骤1: 化合物 (3p) 的合成

[0730] [化学式55]

[0731]



[0732] 化合物 (3p)

[0733] 在具有温度计的3口反应器中, 在氮气流中使2-胍基苯并噻唑20.0g (121.1mmol) 溶解于DMF400ml中。在该溶液中加入碳酸铯78.9g (242.1mmol) 和炔丙基溴17.3g (145.3mmol), 将全部内容物在25℃搅拌了15小时。反应结束后, 在反应液中加入蒸馏水1500ml, 用醋酸乙酯1000ml萃取2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后, 将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后, 采用硅胶柱色谱 (THF: 甲苯=1:19) 对浓缩物进行提纯, 从而以6.90g、收率28%得到了作为淡黄色固体的化合物 (3p)。

[0734] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0735] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, δppm) : 7.73 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz) 、7.44 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz) 、7.26 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz) 、7.06 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz) 、5.31 (s, 2H) 、4.52 (d, 2H, J=2.5Hz) 、3.35 (t, 1H, J=2.5Hz)

[0736] 步骤2:聚合性化合物(IIIp)的合成

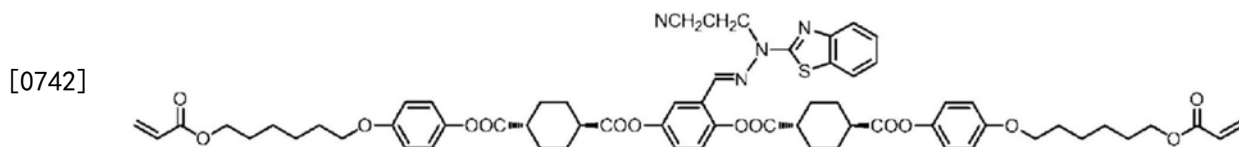
[0737] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3p) 3.30g (16.22mmol), 除此以外, 进行了与实施例73同样的操作。其结果是, 得到了10.12g的聚合性化合物(IIIp) (收率:72.1%)。

[0738] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0739] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.92 (s, 1H) 、7.67-7.78 (m, 3H) 、7.36 (dt, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz) 、7.20 (d t, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz) 、7.11-7.17 (m, 2H) 、6.99 (d, 2H, J = 9.0Hz) 、6.98 (d, 2H, J = 9.0Hz) 、6.88 (d, 2H, J = 9.0Hz) 、6.88 (d, 2H, J = 9.0Hz) 、6.40 (dd, 2H, J = 1.5Hz, 17.5Hz) 、6.13 (dd, 2H, J = 10.5Hz, 17.5Hz) 、5.82 (dd, 2H, J = 1.5Hz, 10.5Hz) 、5.14 (d, 2H, J = 2.0Hz) 、4.17 (t, 4H, J = 6.5Hz) 、3.94 (t, 4H, J = 6.5Hz) 、2.54-2.76 (m, 4H) 、2.24-2.42 (m, 9H) 、1.64-1.84 (m, 16H) 、1.41-1.56 (m, 8H)

[0740] (实施例85) 聚合性化合物(IIIq)的合成

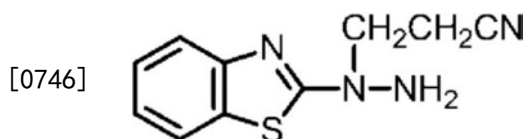
[0741] [化学式56]



[0743] 聚合性化合物(IIIq)

[0744] 步骤1:化合物(3q)的合成

[0745] [化学式57]



[0747] 化合物(3q)

[0748] 在具有温度计的3口反应器中, 在氮气流中使2-胍基苯并噻唑20.0g (121.1mol) 溶解于DMF400ml中。在该溶液中加入碳酸铯78.9g (242.1mol) 和3-溴丙腈19.5g (145.3mmol), 将全部内容物在25℃搅拌了15小时。反应结束后, 在反应液中加入蒸馏水1500ml, 用醋酸乙酯1000ml萃取了2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后, 将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后, 在浓缩物中加入甲苯200ml, 冷却到0℃。滤取析出的结晶, 真空干燥, 从而以11.2g、收率42%得到了作为白色固体的化合物(3q)。

[0749] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0750] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, δppm) : 7.70 (dd, 1H, J = 1.0Hz, 8.0Hz) 、7.42 (dd, 1H, J = 1.0Hz, 8.0Hz) 、7.24 (dt, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz) 、7.03 (dt, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz) 、5.47 (s, 2H) 、3.99 (t, 2H, J = 6.5Hz) 、2.97 (t, 2H, J = 6.5Hz)

[0751] 步骤2:聚合性化合物(IIIq)的合成

[0752] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a) 4.05g (16.22mmol) 变为前面的步骤1中合成的化合物(3q) 3.54g (16.22mmol), 除此以外, 进行了与实施例73同样的操作。其结果是, 得到了10.22g的聚合性化合物(IIIq) (收率:71.9%)。

[0753] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

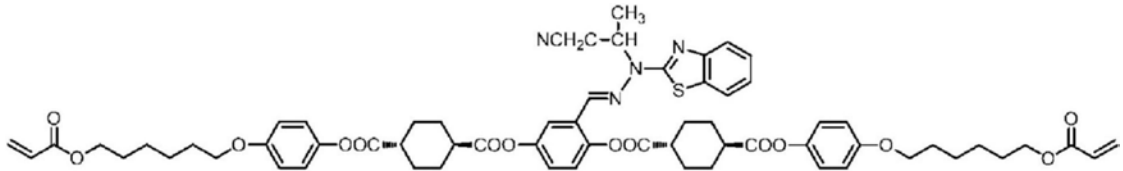
[0754] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm) : 7.84 (s, 1H) 、7.66-7.76 (m, 3H) 、7.38 (dt, 1H, J

=1.0Hz, 7.5Hz)、7.22 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.13-7.16 (m, 2H)、6.99 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.88 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.87 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、4.62 (t, 2H, J=7.0Hz)、4.17 (t, 4H, J=6.5Hz)、3.94 (t, 2H, J=6.5Hz)、3.94 (t, 2H, J=6.5Hz)、2.85 (t, 2H, J=7.0Hz)、2.70-2.80 (m, 1H)、2.54-2.70 (m, 3H)、2.25-2.41 (m, 8H)、1.64-1.85 (m, 16H)、1.41-1.55 (m, 8H)

[0755] (实施例86) 聚合性化合物(IIIr)的合成

[0756] [化学式58]

[0757]

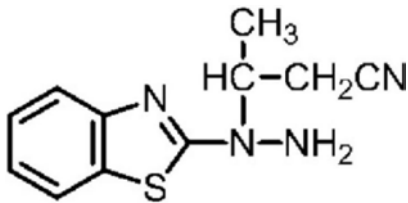


[0758] 聚合性化合物(IIIr)

[0759] 步骤1:化合物(3r)的合成

[0760] [化学式59]

[0761]



[0762] 化合物(3r)

[0763] 在具有温度计的3口反应器中,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑10.0g(60.5mol)溶解于DMF200ml中。在该溶液中加入碳酸铯39.5g(121mol)和3-溴丁腈10.8g(72.7mmol),将全部内容物在25℃搅拌了15小时。反应结束后,在反应液中加入蒸馏水1000ml,用醋酸乙酯500ml萃取2次。将有机层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器对滤液进行浓缩后,采用硅胶柱色谱(THF:甲苯=1:9)对浓缩物进行提纯,从而以10.2g、收率72%得到了作为白色固体的化合物(3r)。

[0764] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0765] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS, δppm): 7.70 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.42 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.24 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.03 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、5.47 (s, 2H)、3.99 (t, 2H, J=6.5Hz)、2.97 (t, 2H, J=6.5Hz)

[0766] 步骤2:聚合性化合物(IIIr)的合成

[0767] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物(3a)4.05g(16.22mmol)变为前面的步骤1中合成的化合物(3r)3.77g(16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了9.47g的聚合性化合物(IIIr)(收率:65.8%)。

[0768] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

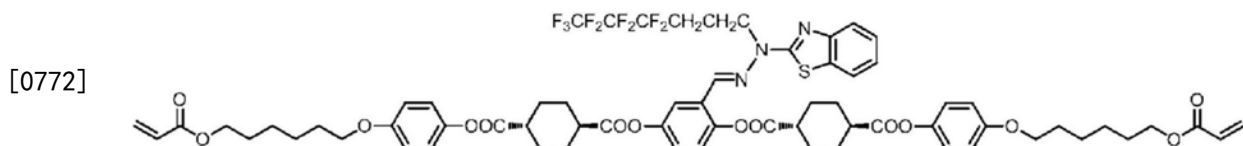
[0769] <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 8.18 (s, 1H)、7.65-7.76 (m, 3H)、7.37 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.21 (dt, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.13-7.16 (m, 2H)、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.98 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.88 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.88 (d, 2H, J=9.0Hz)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、



4.85-4.94 (m, 1H)、4.17 (t, 4H, J=6.5Hz)、3.94 (t, 2H, J=6.5Hz)、3.94 (t, 2H, J=6.5Hz)、3.28-3.46 (m, 2H)、2.53-2.80 (m, 4H)、2.23-2.41 (m, 8H)、1.64-1.84 (m, 19H)、1.41-1.55 (m, 8H)

[0770] (实施例87) 聚合性化合物 (III<sub>s</sub>) 的合成

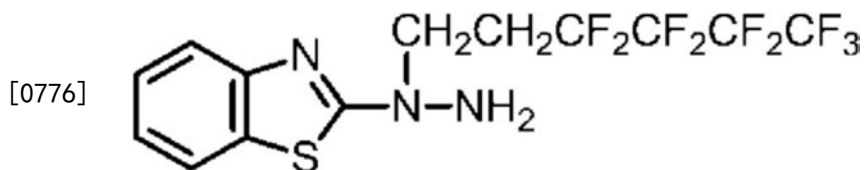
[0771] [化学式60]



[0773] 聚合性化合物 (III<sub>s</sub>)

[0774] 步骤1: 化合物 (3s) 的合成

[0775] [化学式61]



[0777] 化合物 (3s)

[0778] 在具有温度计的4口反应器中,在氮气流中使2-胍基苯并噻唑20.0g (121mmol) 溶解于DMF 300ml中。在该溶液中加入碳酸铯78.9g (242mmol)、2-(九氟丁基)乙基碘50.0g (134mmol),将全部内容物在25℃搅拌了20小时。反应结束后,将反应液投入到水1000ml中,用醋酸乙酯1000ml萃取,将醋酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后,将硫酸钠过滤分离。用旋转式蒸发器从滤液中将醋酸乙酯减压馏除,得到了褐色固体。采用硅胶柱色谱(正己烷:醋酸乙酯=9:1)对该褐色固体进行提纯,作为白色固体得到了11.5g的化合物 (3s) (收率:22.9%)。

[0779] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0780] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.63 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.57 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz)、7.32 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、7.11 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、4.35 (s, 2H)、4.08 (t, 2H, J=7.5Hz)、2.56-2.70 (m, 2H)

[0781] 步骤2: 聚合性化合物 (III<sub>s</sub>) 的合成

[0782] 将实施例73的步骤2中的实施例37中合成的化合物 (3a) 4.05g (16.22mmol) 变为了前面的步骤1中合成的化合物 (3s) 6.67g (16.22mmol),除此以外,进行了与实施例73同样的操作。其结果是,得到了10.34g的聚合性化合物 (III<sub>s</sub>) (收率:62.2%)。

[0783] 目标物的结构用<sup>1</sup>H-NMR鉴定。

[0784] <sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δppm): 7.74-7.78 (m, 2H)、7.69-7.73 (m, 2H)、7.38 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、7.21 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、7.11-7.17 (m, 2H)、6.95-7.01 (m, 4H)、6.85-6.91 (m, 4H)、6.40 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.0Hz, 17.5Hz)、5.82 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.0Hz)、4.61-4.69 (m, 2H)、4.18 (t, 4H, J=6.5Hz)、3.95 (t, 4H, J=6.5Hz)、2.52-2.71 (m, 6H)、2.25-2.40 (m, 8H)、1.61-1.84 (m, 16H)、1.41-1.55 (m, 8H)