

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-509241

(P2011-509241A)

(43) 公表日 平成23年3月24日(2011.3.24)

|                          |             |       |             |
|--------------------------|-------------|-------|-------------|
| (51) Int.Cl.             | F 1         |       | テーマコード (参考) |
| C07D 271/10<br>(2006.01) | C07D 271/10 | C S P | 3K107       |
| H01L 51/50<br>(2006.01)  | H05B 33/14  | B     | 4C056       |
| C09K 11/06<br>(2006.01)  | H05B 33/22  | B     | 4J032       |
| C08G 61/08<br>(2006.01)  | C09K 11/06  | 690   |             |
|                          | C09K 11/06  | 660   |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 103 頁) 最終頁に続く

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2010-538779 (P2010-538779) | (71) 出願人 | 594136664<br>ジョージア・テック・リサーチ・コーポレーション            |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年12月19日 (2008.12.19)     |          | アメリカ合衆国・ジョージア・30332-0415・アトランタ・テクノロジー・ストリート・505 |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成22年8月17日 (2010.8.17)       | (74) 代理人 | 100108453<br>弁理士 村山 靖彦                          |
| (86) 國際出願番号   | PCT/EP2008/068119            | (74) 代理人 | 100064908<br>弁理士 志賀 正武                          |
| (87) 國際公開番号   | W02009/080797                | (74) 代理人 | 100089037<br>弁理士 渡邊 隆                           |
| (87) 國際公開日    | 平成21年7月2日 (2009.7.2)         | (74) 代理人 | 100110364<br>弁理士 実広 信哉                          |
| (31) 優先権主張番号  | 61/015,777                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成19年12月21日 (2007.12.21)     |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                       |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス-オキサジアゾール部分をベースとするR o m p -重合可能な電子輸送材料

## (57) 【要約】

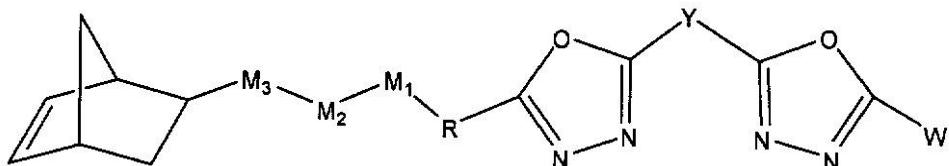
本発明は、一般的には、官能化ビス-オキサジアゾール側鎖を含む、溶液加工が可能なノルボルネンモノマー、ポリ(ノルボルネン)ホモポリマー、およびポリ(ノルボルネン)コポリマー化合物、ならびに、これらの化合物を含む、電子注入/輸送層、正孔ブロッキング層、または発光材料、有機電子デバイス、および組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

次式

## 【化1】



10

[式中、

$R$  および  $W$  は、場合によっては 1、2、または 3 個の独立して選択されたアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、6 ~ 20 個の炭素原子を含む独立して選択されたアレーンであり、

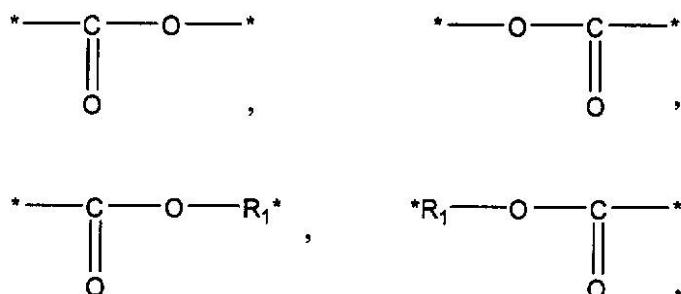
$Y$  は、存在しないか、または  $C_6 \sim C_{20}$  アレーンであり、

式中、

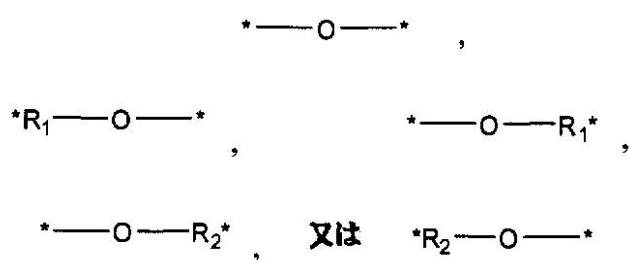
$M_1$  および  $M_3$  は存在しても存在しなくてもよく、存在する場合は独立して下記の基から選択され、

## 【化2】

20



30



そして、 $M_1$  および  $M_3$  は、\*印によって示された位置で、ノルボルネンまたは  $R$  に結合されており；

$R_1$  および  $R_2$  は任意に、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基から選択され；

そして存在しても存在しなくてもよい  $M_2$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基である] によって表される化合物。

40

## 【請求項2】

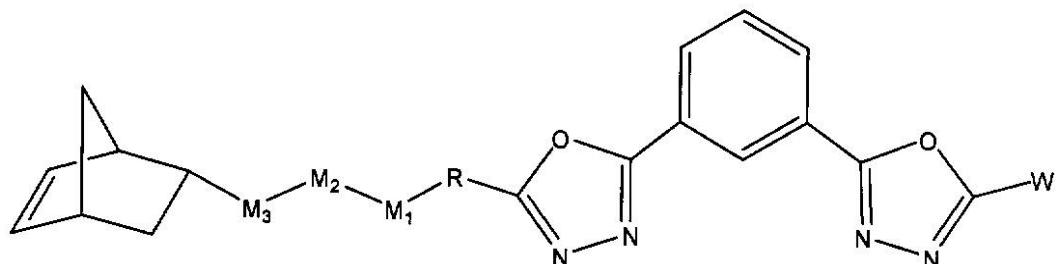
$Y$  が、場合によっては  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルまたはアルコキシ基を用いて置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジル、またはビフェニルである、請求項1に記載の化合物。

50

## 【請求項3】

次式の構造

## 【化3】



10

を有する、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項4】

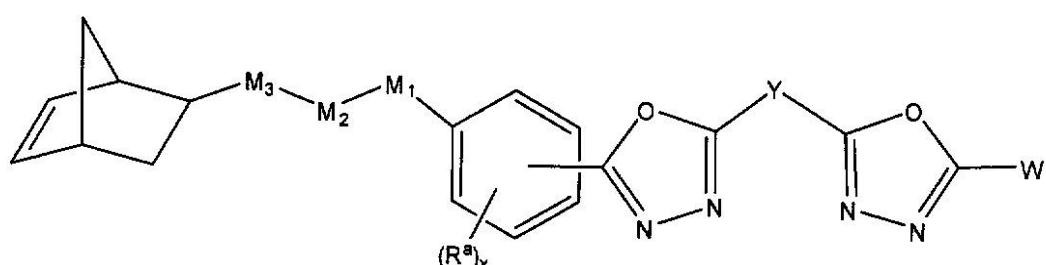
Rが、場合によっては1、2、または3個のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレンイル、ピリジルまたはビフェニルである、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項5】

次式の構造

20

## 【化4】



30

[式中、

存在しても存在しなくてもよいそれぞれのR<sup>a</sup>基は存在する場合は独立して、1個または複数のC<sub>1~20</sub>アルキルまたはアルコキシ基から選択され、そしてxは整数の1、2、または3である]

を有する、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項6】

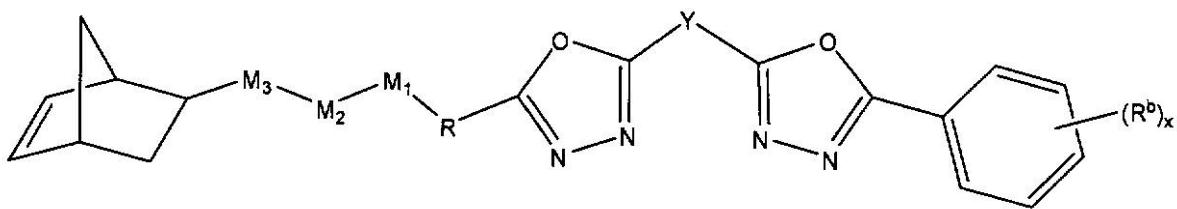
Wが、場合によっては1、2、または3個のアルキルまたはアルコキシ基を用いて置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレンイル、ピリジルまたはビフェニルである、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項7】

次式の構造

40

## 【化5】



10

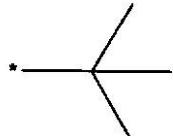
[式中、

それぞれの存在しても存在しなくてもよいR<sup>b</sup>基は存在する場合は独立して、1個または複数のC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシ基から選択され、そしてxは整数の1、2、または3である】  
を有する、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項8】

R<sup>b</sup>が、

## 【化6】



20

であり、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項7に記載の化合物。

## 【請求項9】

R<sup>b</sup>が、\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>CH<sub>3</sub>であり、ここでzが、整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または12であり、R<sup>b</sup>が、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項7に記載の化合物。

## 【請求項10】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-であり、ここでzは独立して選択された整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または12である、請求項1に記載の化合物。

30

## 【請求項11】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が存在しない、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項12】

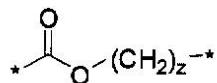
M<sub>2</sub>が存在しないか、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-（ここで、zは整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、または11である）である、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項13】

M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub>が、

## 【化7】

40

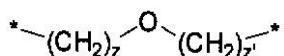


であり、ここでzが、整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項14】

M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub>が、

## 【化 8】



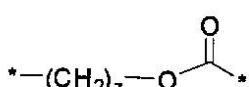
であり、ここで  $z$  および  $z'$  が独立して選択された整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 15】

$M_3 - M_2 - M_1$  が、

## 【化 9】

10



であり、ここで  $z$  が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 16】

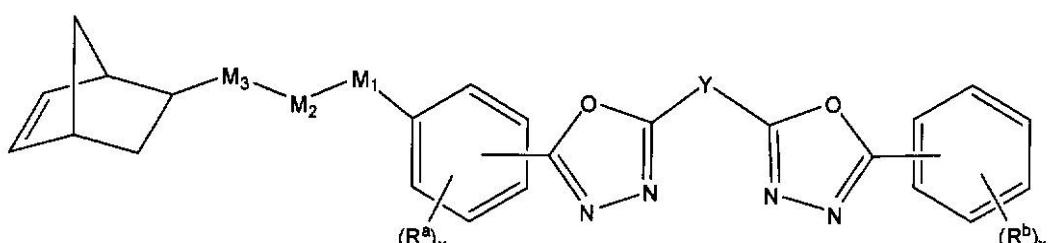
$M_3 - M_2 - M_1$  が、 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z-\text{*}$  であり、ここで  $z$  が整数の 0、1、または 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 17】

20

次式の構造：

## 【化 10】



30

## [ 式中、

それぞれの存在しても存在しなくてもよい  $R^a$  または  $R^b$  基は存在する場合は独立して、1個または複数の  $C_{1-20}$  アルキルまたはアルコキシ基から選択され、

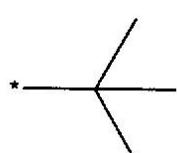
そして、それぞれの  $x$  は独立して選択された、整数の 0、1、2、3 または 4 である ] を有する、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 18】

$R^b$  が、

## 【化 11】

40



であり、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 17 に記載の化合物。

## 【請求項 19】

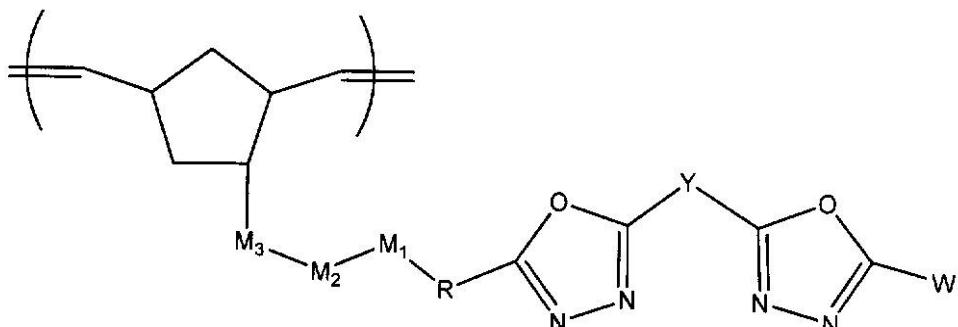
$R^b$  が、 $\text{*}-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$  であり、ここで  $z$  が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または 12 であり、 $R^b$  が、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 17 に記載の化合物。

50

## 【請求項 20】

ポリマーまたはコポリマーを調製するための方法であって、a) 請求項1～19のいずれか1項に記載の少なくとも1種のモノマー性化合物を開環メタセシス触媒と混合する工程、およびb) 前記混合物を重合させて、次式：

## 【化12】



10

の構造を有する少なくともいくつかのポリノルボルネニル繰り返し単位を含むポリマーを形成させる工程、を含む方法。

## 【請求項 21】

前記混合物が、場合によっては置換されていてもよい1種または複数のさらなるノルボルネニルコモノマーを含む、請求項20に記載の方法。

20

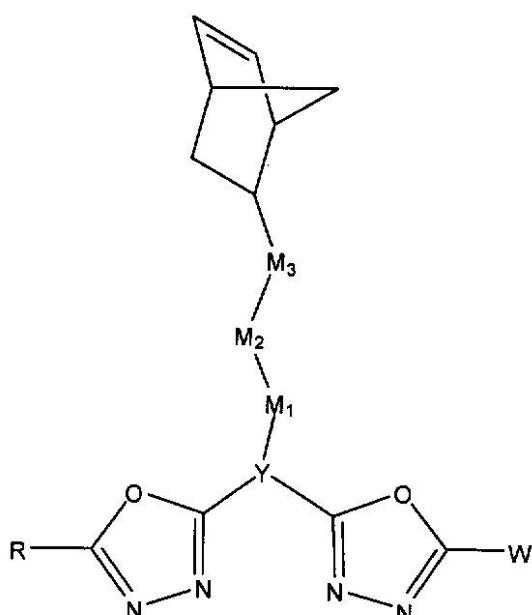
## 【請求項 22】

請求項20または21に記載の方法により製造されるポリマーまたはコポリマー生成物。

## 【請求項 23】

次式によって表される化合物：

## 【化13】



30

40

[ 式中、

RおよびWは、場合によっては1、2、または3個の独立して選択されたアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、6～20個の炭素原子を含む独立して選択されたアレーンであり、

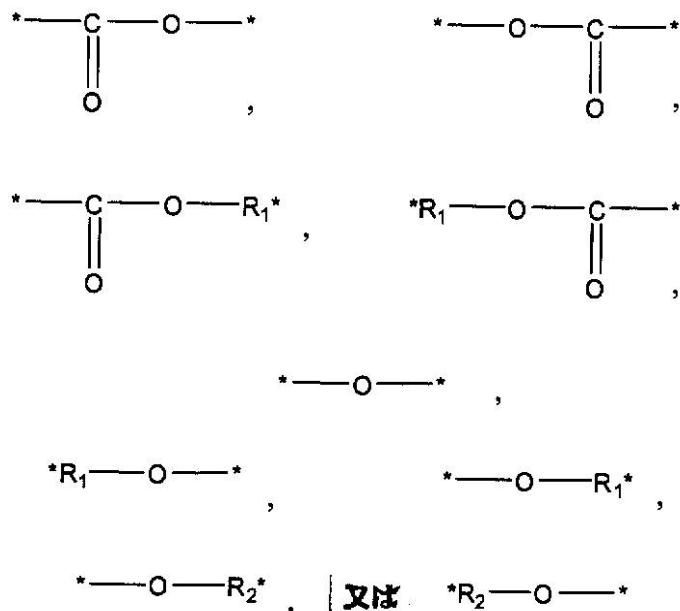
Yは、存在しないか、またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アレーンであり、

50

式中、

$M_1$  および  $M_3$  は存在しても存在しなくてもよく、存在する場合は独立して下記の基から選択され、

【化 1 4】



10

20

30

40

そして、 $M_1$  および  $M_3$  は、\*印によって示された位置で、ノルボルネンまたは R に結合されており；

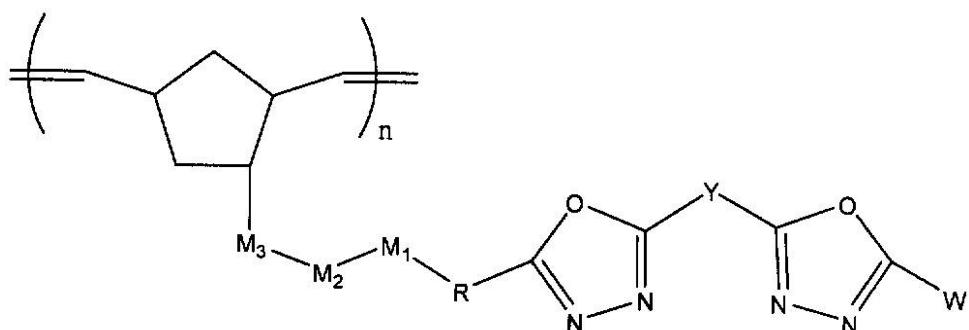
$R_1$  および  $R_2$  は任意に、独立して、 $C_{1 \sim 20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基から選択され；

そして存在しても存在しなくてもよい  $M_2$  は存在する場合は、 $C_{1 \sim 20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基である。】

【請求項 2 4】

次式によって表されるポリマー：

【化 1 5】



[式中、

$R$  および  $W$  は、場合によっては 1、2、または 3 個の独立して選択されたアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、 $6 \sim 20$  個の炭素原子を含む独立して選択されたアレーンであり、

$Y$  は、存在しないか、または  $C_6 \sim C_{20}$  アレーンであり、

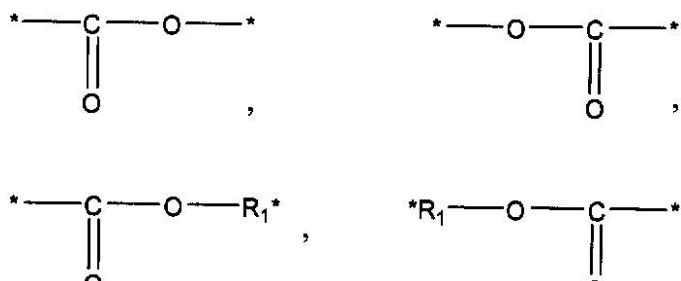
$n$  は、 $5 \sim 2000$  の整数であり、

50

式中、

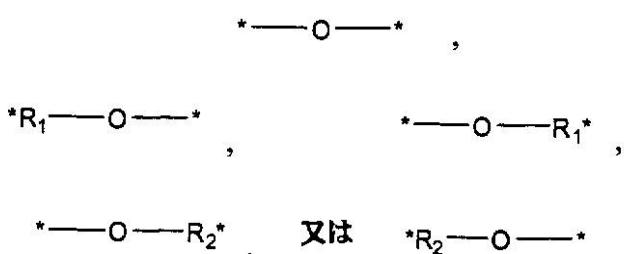
$M_1$  および  $M_3$  は存在しても存在しなくてもよく、存在する場合は独立して下記の基から選択され、

【化 16 A】



10

【化 16 B】



20

そして、 $M_1$  および  $M_3$  は、\*印によって示された位置で、ノルボルネンまたは R に結合されており；

$R_1$  および  $R_2$  は任意に、独立して、 $C_{1~20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基から選択され；

そして存在しても存在しなくてもよい  $M_2$  は存在する場合は、 $C_{1~20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基である]

30

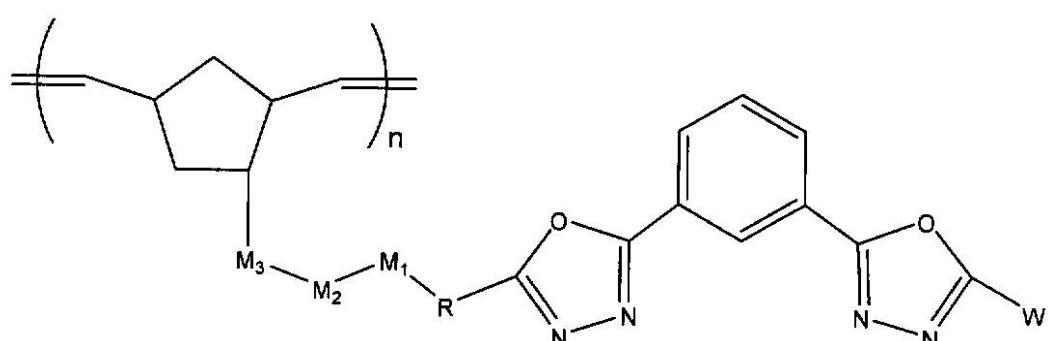
【請求項 25】

Y が、場合によっては 1、2、または 3 個のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジルまたはビフェニルである、請求項 24 に記載のポリマー。

【請求項 26】

次式の構造：

【化 17】



40

を有する、請求項 24 に記載のポリマー。

50

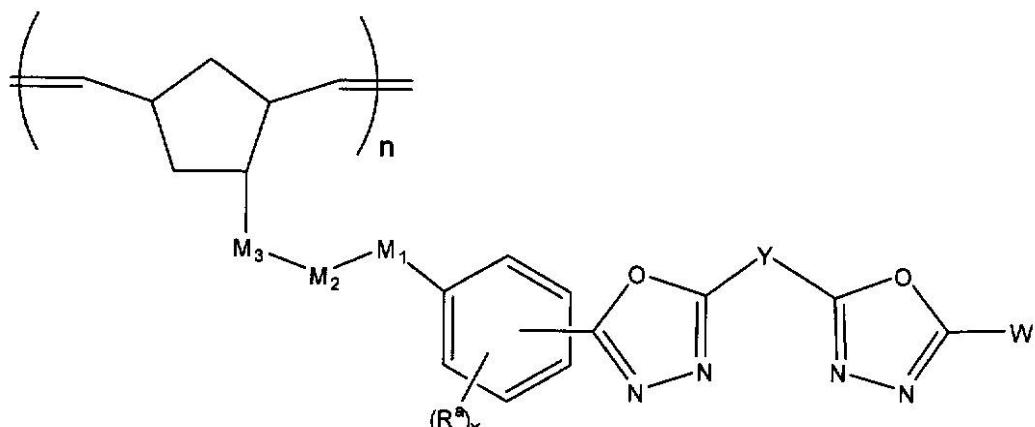
## 【請求項 27】

Rが、場合によっては1、2、または3個のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジルまたはビフェニルである、請求項24に記載のポリマー。

## 【請求項 28】

次式の構造：

## 【化18】



10

20

[式中、

それぞれの存在しても存在していなくてもよいR<sup>a</sup>基は存在する場合は独立して、1個または複数のC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシ基から選択され、そしてxは整数の1、2、または3である]

を有する、請求項24に記載のポリマー。

## 【請求項 29】

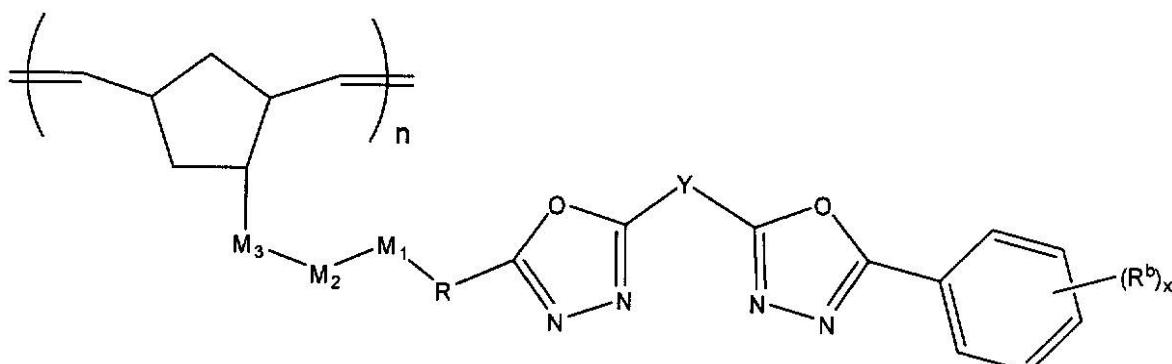
Wが、場合によっては1、2、または3個のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジルまたはビフェニルである、請求項24に記載のポリマー。

30

## 【請求項 30】

次式の構造：

## 【化19】



40

[式中、

それぞれの存在しても存在しなくてもよいR<sup>b</sup>基は存在する場合は独立して、1個または複数のC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシ基から選択され、そしてxは整数の1、2、または3である]

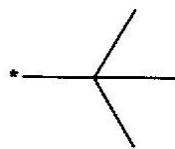
を有する、請求項24に記載のポリマー。

50

## 【請求項 3 1】

R<sup>b</sup> が、

## 【化 2 0】



であり、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 3 0 に記載のポリマー。

10

## 【請求項 3 2】

R<sup>b</sup> が、\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>CH<sub>3</sub> であり、ここで z が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または 12 であり、R<sup>b</sup> が、\*印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 3 0 に記載のポリマー。

## 【請求項 3 3】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- であり、ここで z は独立して選択された整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または 12 である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

## 【請求項 3 4】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が存在しない、請求項 2 4 に記載のポリマー。

20

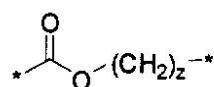
## 【請求項 3 5】

M<sub>2</sub> が存在しないか、または -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- (ここで、z は整数の 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、または 11 である) である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

## 【請求項 3 6】

M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> が、

## 【化 2 1】



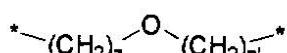
30

であり、ここで z が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

## 【請求項 3 7】

M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> が、

## 【化 2 2】



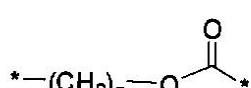
であり、ここで z および z' が独立して選択された整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

40

## 【請求項 3 8】

M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> が、

## 【化 2 3】



であり、ここで z が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

50

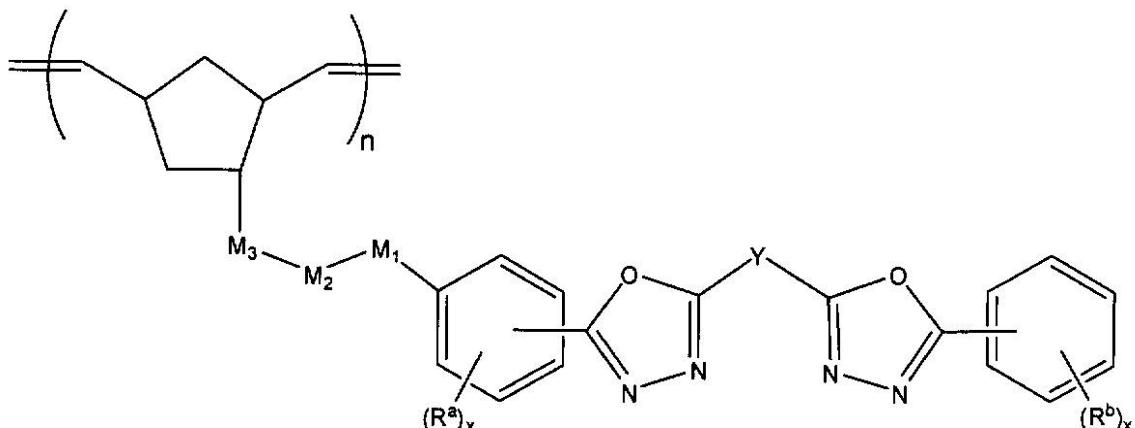
## 【請求項 3 9】

$M_3 - M_2 - M_1$  が、  $^* - (C H_2)_z - ^*$  であり、ここで  $z$  が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 である、請求項 2 4 に記載のポリマー。

## 【請求項 4 0】

次式の構造：

## 【化 2 4】



10

20

[式中、

それぞれの存在しても存在しなくてもよい  $R^a$  または  $R^b$  基は存在する場合は独立して、1個または複数の  $C_{1 \sim 20}$  アルキルまたはアルコキシ基から選択され、そして

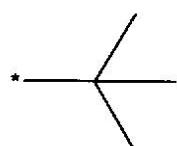
それぞれの  $x$  は独立して、整数の 0、1、2、3 または 4 から選択される]

を有する、請求項 2 4 に記載のポリマー。

## 【請求項 4 1】

$R^b$  が、

## 【化 2 5】



30

であり、 $*$ 印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 4 0 に記載のポリマー。

## 【請求項 4 2】

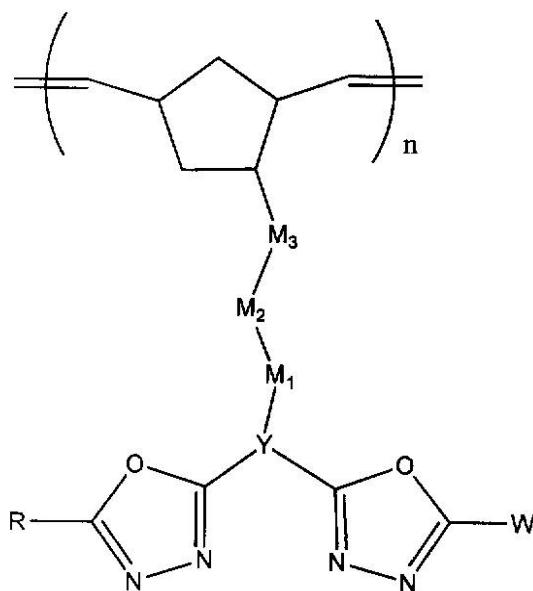
$R^b$  が、 $^* - O - (C H_2)_z C H_3$  であり、ここで  $z$  が、整数の 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または 12 であり、 $R^b$  が、 $*$ 印で示した位置でフェニルに結合されている、請求項 4 0 に記載のポリマー。

## 【請求項 4 3】

次式によって表されるポリマー：

40

## 【化26】



10

20

30

40

式中、

R および W は、場合によっては 1、2、または 3 個の独立して選択されたアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい、6 ~ 20 個の炭素原子を含む独立して選択されたアレーンであり、

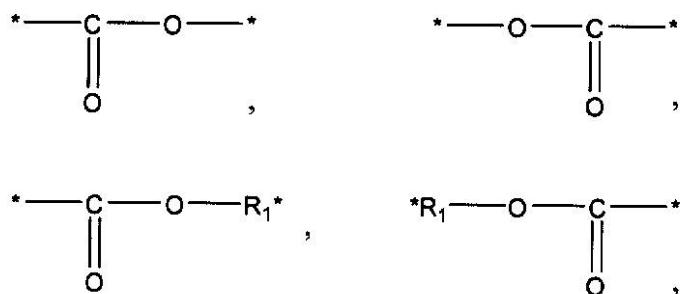
Y は、存在しないか、または C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アレーンであり、

n は、5 ~ 2000 の整数であり、

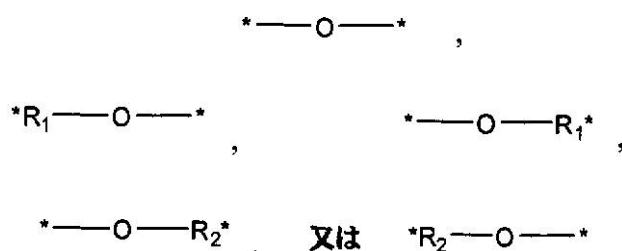
式中、

M<sub>1</sub> および M<sub>3</sub> は存在しても存在しなくてもよく、存在する場合は独立して下記の基から選択され、

## 【化27A】



## 【化27B】



そして、M<sub>1</sub> および M<sub>3</sub> は、\*印によって示された位置で、ノルボルネンまたは R に結合

50

されており；

$R_1$  および  $R_2$  は任意に、独立して、 $C_{1 \sim 20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基から選択され；

そして存在しても存在しなくてもよい  $M_2$  は存在する場合は、 $C_{1 \sim 20}$  アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基である。】

【請求項 4 4】

請求項 2 4 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種のポリマーを含む、デバイス。

【請求項 4 5】

陽極層；

陰極層；

発光層；

正孔輸送薄膜層および / または電子プロッキング層；

電子輸送および / または正孔プロッキング層、

を含む、請求項 4 4 に記載のデバイス。

【請求項 4 6】

さらにリン光ドーパントも含む、請求項 2 4 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載の 1 種または複数のポリマーからなる、物質組成物。

【請求項 4 7】

前記リン光ドーパントが、トリス(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)ルテニウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)白金、トリス(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)レニウム、オクタエチル白金ボルフィリン、オクタフェニル白金ボルフィリン、オクタエチルパラジウムボルフィリン、オクタエチルパラジウムボルフィリン、イリジウム(I I I)ビス[(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N, C<sup>2</sup>]ピコリネート(ファーピック(Firpic))、トリス-(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)イリジウム(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、ビス-(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2</sup>)イリジウム(アセチルアセトネート)(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))、および 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H, 23H-ボルفين白金(I I)(PtOEP)からなる群から選択される、請求項 4 6 に記載の組成物。

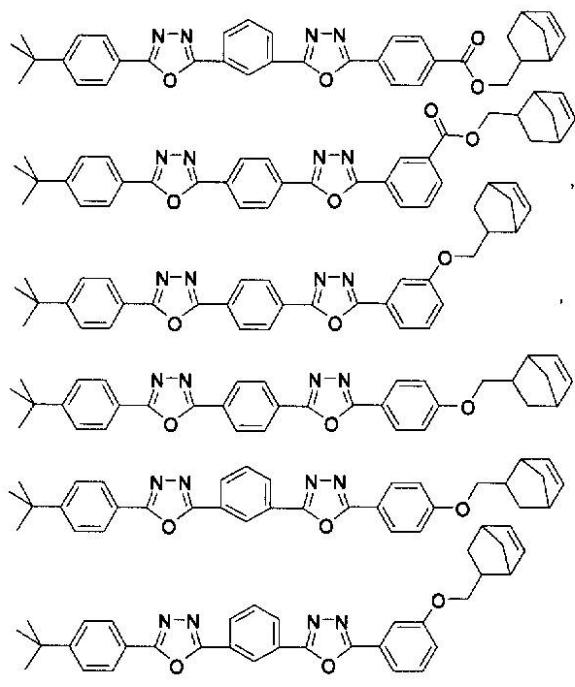
【請求項 4 8】

請求項 2 4 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載のポリマーのポリ(ノルボルネン)ホモポリマーまたはポリ(ノルボルネン)コポリマー化合物を含む、有機エレクトロルミネセンスデバイス、電子輸送層、または発光層。

【請求項 4 9】

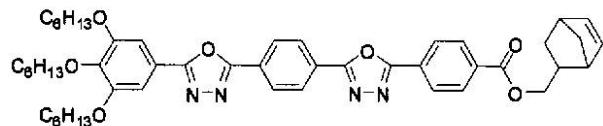
以下のもの：

【化 2 8】



10

及び



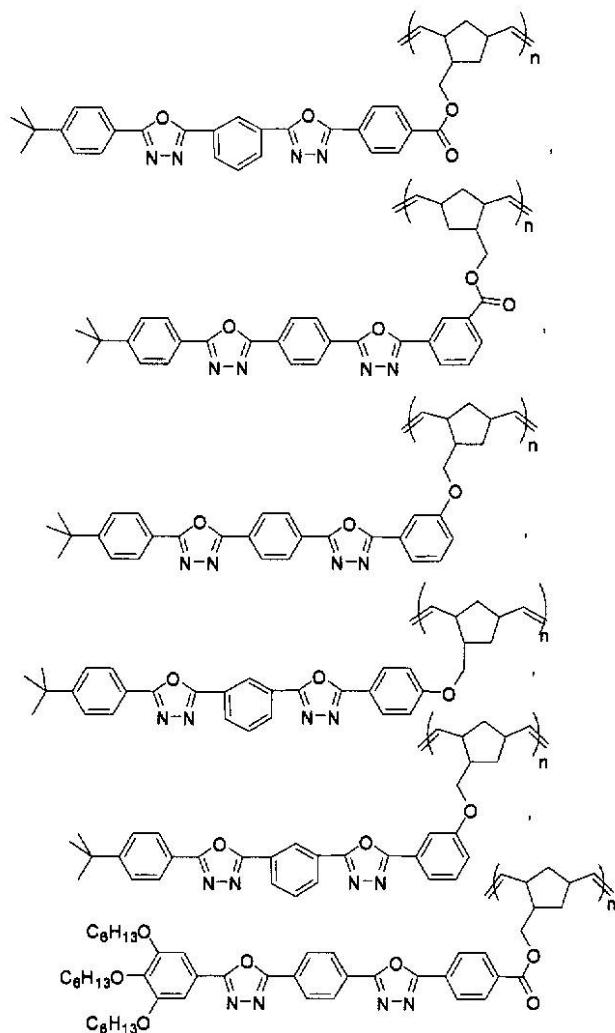
20

からなる群から選択される化合物を含む、物質組成物。

【請求項 5 0】

以下のもの：

【化 2 9】



10

20

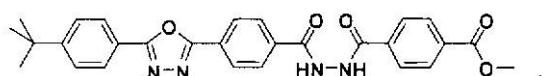
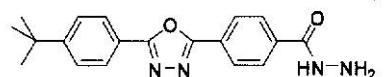
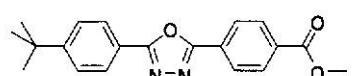
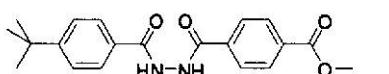
30

およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物を含む、物質組成物。

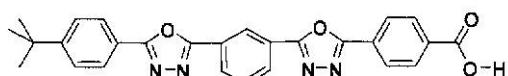
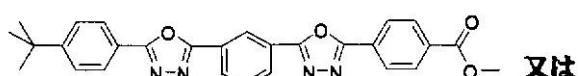
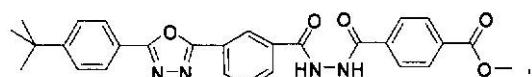
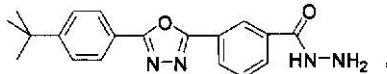
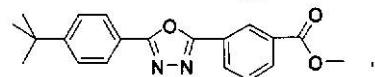
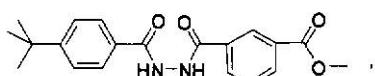
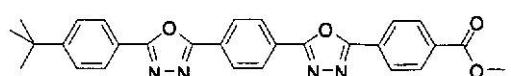
【請求項 5 1】

次式：

【化 3 0】



10



20

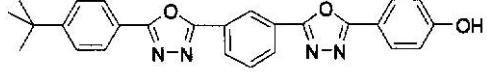
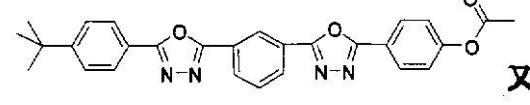
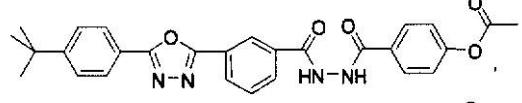
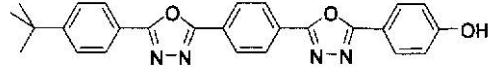
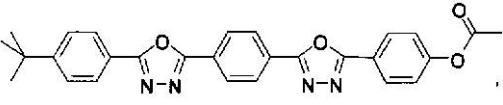
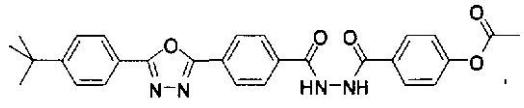
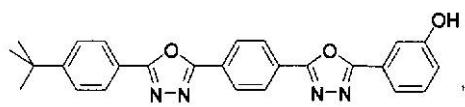
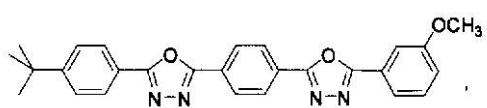
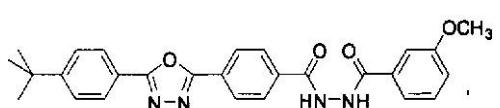
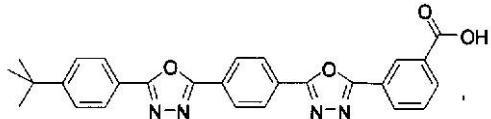
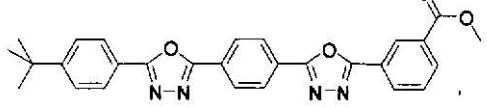
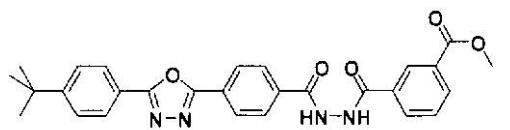
30

で表される化合物。

【請求項 52】

次式：

【化 3 1】



で表される化合物。

### 【請求項 5 3】

次式：

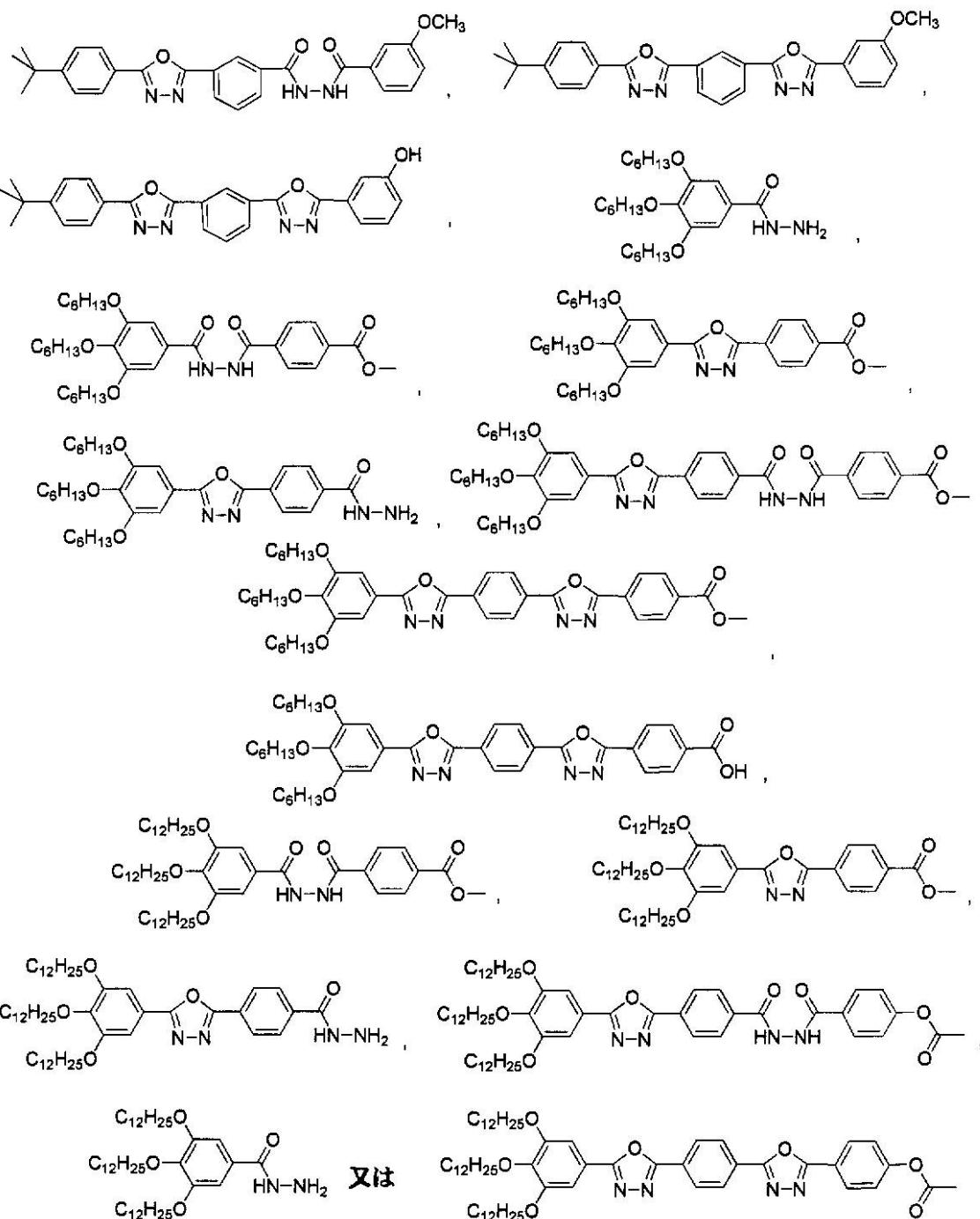
40

10

20

30

【化 3 2】



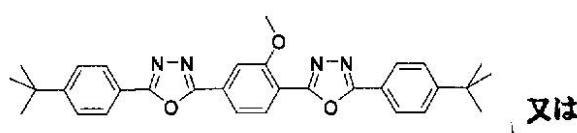
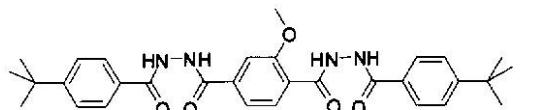
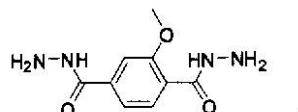
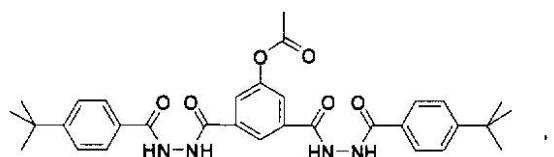
で表される化合物。

【請求項 5 4】

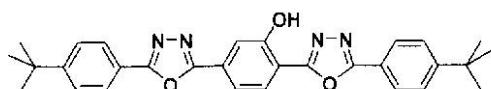
次式：

40

【化33】



又は



10

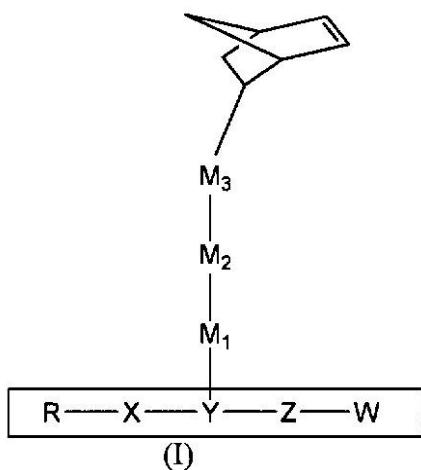
20

で表される化合物。

【請求項55】

下記式(I)で表される化合物：

【化34】



30

40

[式中、

$R$  および  $W$  はそれぞれ、アリールであり、非置換であるか、または独立して各種のアリール基、アルキル基、ハロゲン、フルオロアルキル基、アルコキシ基、およびアミノ基からなる群から選択される置換基で置換されており；

$X$  および  $Z$  はそれぞれ、オキサジアゾールであり；

$Y$  は存在しないか、またはアレーンジイルであるが；

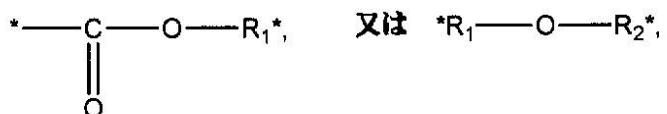
ここで、 $R - X - Y - Z - W$  はまとまって、結合  $M_1 - M_2 - M_3$  によってノルボルネンモノマーに結合されている単位であり、ここでその結合は、 $Y$  または  $W$  の内の一つに結合

50

されており；

$M_1$  および  $M_3$  は独立して、存在しないか、または存在する場合は次式：

【化 3 5】



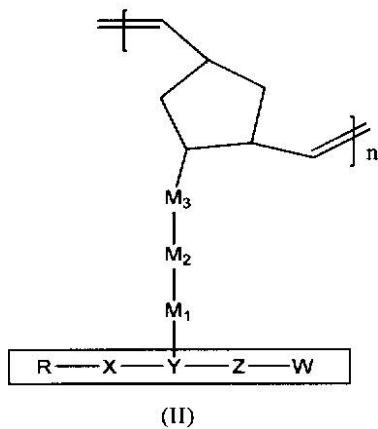
で表され、且つ前記エステル上の炭素もしくは酸素原子を介するか、または前記エーテルの酸素原子を介して R - X - Y - Z - W 単位に結合され、そして M<sub>2</sub> は R<sub>3</sub> であり； R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、独立して、存在しないか、または存在する場合はアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、およびアレーンジイルからなる群から選択されるが、それらはそれぞれ、1 ~ 20 個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式であり；そして

R<sub>3</sub>は、存在しないか、または存在する場合はアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイルを表すが、それらはそれぞれ、1～20の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式である。】

【請求項 5 6】

下記式（II）によって表される化合物：

【化 3 6】



[式中、

RおよびWはそれぞれ、アリールであり、非置換であるか、または独立して各種のアリール基、アルキル基、ハロゲン、フルオロアルキル基、アルコキシ基、およびアミノ基からなる群から選択される置換基で置換されており；

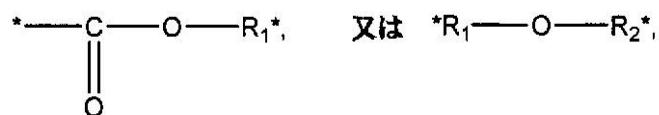
X および Z はそれぞれ、オキサジアゾールであり；

Yは存在しないか、またはアレンジイルであるが；

ここで、R-X-Y-Z-Wはまとまって、結合M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>によってノルボルネンポリマーに結合されている単位であり、ここでその結合は、YまたはWの内の一つに結合されており；

$M_1$  および  $M_3$  は独立して、存在しないか、または存在する場合は次式で表され

【化 3 7】



前記エステル上の炭素もしくは酸素原子を介するか、または前記エーテルの酸素原子を介して  $R - X - Y - Z - W$  単位に結合され、そして  $M_2$  は  $R_3$  であり；

$R_1$  および  $R_2$  は、独立して、存在しないか、または存在する場合はアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、およびアレーンジイルからなる群から選択されるが、それらはそれぞれ、1 ~ 20 個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式であり；

$R_3$  は、存在しないか、または存在する場合はアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイルを表すが、それらはそれぞれ、1~20の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式であり；そして

nは、約5～約2,000の整数である。】

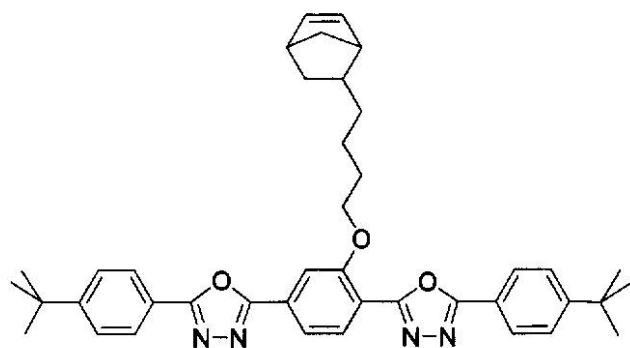
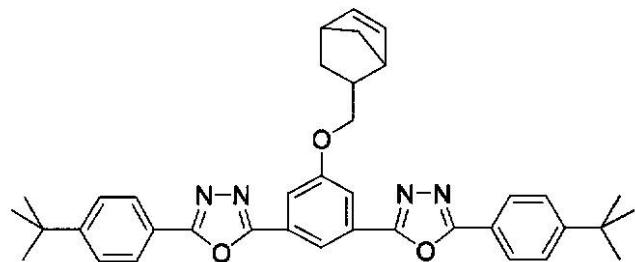
## 【請求項 5 7】

### 次式：

【化 3 8】

10

20



30

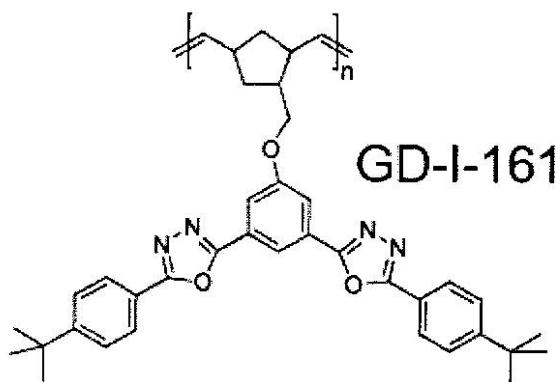
で表される、請求項 5 に記載の化合物。

40

【請求項 5 8】

### 次式の構造：

【化39】



10

20

30

40

50

を有する、請求項56に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

連邦政府支援研究開発についての陳述

本発明は、米国海軍研究所 (the Office of Naval Research)、認可番号第68A-1060806号の認可の政府支援を用いてなされたものである。米国政府は、本発明に関して、しかるべき権利を有している。

【0002】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許仮出願番号第61,015,777号（2007年12月21日出願）の優先権を主張する。先行出願の開示のすべてを、引用することにより、本明細書に組み入れたものとする。

【0003】

本発明は、一般的には、官能化ビス・オキサジアゾール側鎖を含む、ノルボルネンモノマー、ポリ（ノルボルネン）ホモポリマー、およびポリ（ノルボルネン）コポリマー化合物、ならびに、これらの化合物を含む、電子注入／輸送および／または正孔ブロッキング層、有機ルミネセンス層のための電子輸送発光材料およびホスト材料、有機電子デバイス、および組成物に関する。

【背景技術】

【0004】

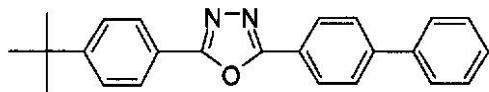
近年になって、電気光学的デバイスおよび有機発光ダイオードにおいて応用するためのポリマー材料の開発に多くの研究が注がれてきた。モノマー性のオキサジアゾールは、効果的な電子注入および輸送機能を有し、正孔ブロッキング性を示すことが可能であり、さらにリン光（フォスフォレッセンス）有機発光ダイオードのためのホストとしても役立つことができる。（非特許文献1）；（非特許文献2）；（非特許文献3）；および（非特許文献4）。

【0005】

初期の研究では、オキサジアゾールの小分子の2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)（下記）を使用したので、モノマー性の2,5-ジアリール-1,3,4-オキサジアゾールが、それらの電子受容性およびそれらの高い熱安定性のために、OLEDデバイス中の電子輸送および正孔ブロッキング材料として使用してきた。それらが高いフォトルミネセンス量子収率を示すことから、OLEDの発光成分としてもそれらが使われるようになった。しかしながら、PBDの真空蒸発された非晶質な薄膜は、デバイス操作中のジュール加熱のために

、時間の経過とともに結晶化することが見出された。この結晶化が、デバイスの寿命を縮めることになる。

【化1】



PBD

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】C. Adachi, et al., Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 799

【非特許文献2】G. Hughes, et al., Mater. Chem., 2005, 15, 94

【非特許文献3】Michikawa, et al., J. Mater. Chem., 2006, 16, 221

【非特許文献4】M. K. Leung, et al., Org. Lett., 2007, 9, 235

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

小さなオキサジアゾール分子が、リン光有機発光デバイスのための電子輸送ホストとして、開発してきた。オキサジアゾールをベースとする正孔ブロッキング材料もまた開発された。それにも関わらず、改良された性能および改良された加工性を有する、改良された電子輸送および/または正孔ブロッキング材料が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

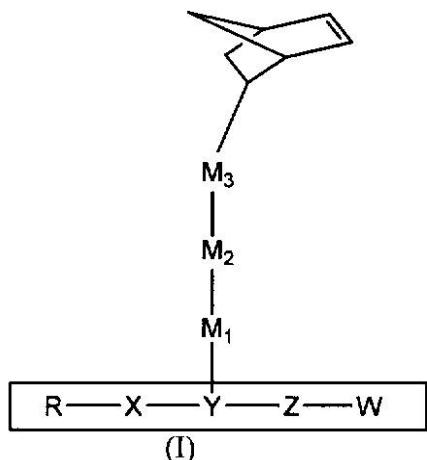
本発明の目的は、機能化ビス-オキサジアゾール側鎖を有する、溶液加工が可能なノルボルネンモノマー、ポリ(ノルボルネン)ホモポリマー、およびポリ(ノルボルネン)コポリマー化合物を提供すること、ならびに、これらの化合物を含む、電子注入/輸送および/または正孔ブロッキング層、有機ルミネセンス層のための電子輸送発光材料およびホスト材料、有機電子デバイス、および物質組成物を提供することである。

【0009】

本発明の目的に従えば、本明細書において具体化し、広く説明しているように、いくつかの態様においては、これらの発明は式(I)の範囲に入る化合物に関連する。

30

## 【化2】



[式中、

RおよびWは、アリール基である（これについては、後にさらに詳しく説明する）；

XおよびZは、オキサジアゾールを含み；

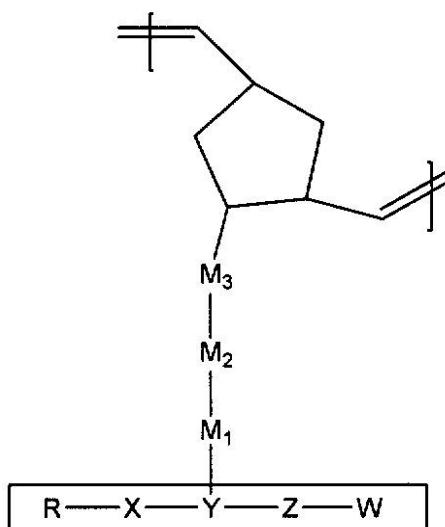
Yは存在しないか、またはアレーンジイルであり；

R-X-Y-Z-W単位はまとまって、M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>結合基によってノルボルネンモノマーに結合されているが、ここでM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、およびM<sub>3</sub>基の素性は、後にさらに詳しく説明する]

【0010】

別な態様においては、本発明は、式IIの範囲に入るモノマー単位を含むポリマーまたはコポリマーに関する。

## 【化3】

[式中、R、X、Y、Z、W、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、およびM<sub>3</sub>は本明細書に記載のものである]関連する態様において、本発明は、有機電子デバイスにおいて使用するための式Iのモノマー、または式IIのポリマーおよびコポリマーを含む、電子注入／輸送および／または正孔ブロッキング層、電子輸送発光材料、およびホスト材料に関する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例17のデバイス構成を示す図である。

40

50

【図2】実施例17のOLEDデバイスにおける電流密度-電圧(J-V)特性である。

【図3】実施例17のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

【図4】実施例18のデバイス構成を示す図である。

【図5】実施例18のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

【図6】実施例19のデバイス構成を示す図である。

【図7】実施例19のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

【図8】実施例20のデバイス構成を示す図である。

【図9】実施例20のOLEDデバイスにおける電流密度-電圧(J-V)特性である。

【図10】実施例20のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

【図11】実施例21のデバイス構成を示す図である。

【図12】実施例21のOLEDデバイスにおける電流密度-電圧(J-V)特性である。

【図13】実施例21のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

【図14】実施例22のデバイス構成を示す図である。

【図15】実施例22のOLEDデバイスにおける電流密度-電圧(J-V)特性である。

【図16】実施例22のOLEDデバイスにおける、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0012】

以下の本発明の好ましい実施態様についての詳しい説明およびそこに含まれる実施例を参照することによって、本発明をよりよく理解することができるであろう。

##### 【0013】

本発明は、新規なタイプの、その中でビス-オキサジアゾールが重合可能なノルボルネン基に共有結合的に結合されている、オキサジアゾールモノマー、さらにはそれらのモノマーのホモポリマーおよびコポリマーに関する。これらの物質は、電子輸送、正孔プロッキング、エネルギー移動ホストおよび/またはルミネセント機能性部分として機能することができる。フェニル-オキサジアゾール単位を含む共役ポリマーは極めて興味深いものであるが、その理由は、それらが熱的に安定であり、極めて興味深い電気光学的および電子的性質を有しているからである。小さなオキサジアゾール分子に比較すると、オキサジアゾール含有ポリマーは、湿式加工法たとえばスピンドローリング法および印刷法によって、非晶質の薄膜に容易に加工することが可能であるために、OLEDを安価に製造することが可能となる。

##### 【0014】

本願発明者らは新規な化合物の開発に成功したが、それは、ビス-オキサジアゾールモノマーおよび関連のポリマーであって、ここでM<sub>1</sub>、R、X、Y、Z、およびW基は、非直線的に配置されるかおよび/または場合によっては置換されていてもよく、これらモノマー性およびポリマー性化合物の溶解性および加工性が改良されている。

##### 【0015】

#### 定義

本発明の化合物、組成物、物品、デバイス、および/または方法を開示し、説明するより前に、本明細書において使用される用語は、特定の実施態様を記述することだけを目的としており、限定的にしようとする意図はないということを理解しておかれたいたい。

##### 【0016】

本明細書および添付の特許請求項において使用する場合、単数形の用語には、明確にそ

10

20

30

40

50

うではないと判る文脈以外では、複数のものも含むということに注目されたい。したがって、たとえば、「環式化合物」には、複数の芳香族化合物の混合物も含まれる。

#### 【0017】

以下の明細書および特許請求項においては、定義されるべきいくつかの用語は以下のようない意味合いを有している。

#### 【0018】

本明細書においては、「約」特定の数値から、および／または「約」特定の数値までとして、範囲を表していることが多い。そのような範囲の表記をした場合、他の実施態様には、一つの特定の数値から、および／または他の特定の数値までが含まれる。同様にして、数値が、先行詞「約」を使用することによって、近似値を表している場合には、その特定の数値が、他の実施態様を形成していると理解されたい。10

#### 【0019】

「ハロゲン」または「ハロ」の用語は、臭素、塩素、フッ素およびヨウ素を指している。。

#### 【0020】

「アルコキシ」という用語は、直鎖状、分岐状、または環式のC<sub>1</sub>～<sub>20</sub>アルキル-Oを指しているが、そのアルキル基は、場合によっては本明細書に記載されているようにして置換されていてもよい。

#### 【0021】

「ジイル(diy1)」という用語は、二つの場所で、二つの他の異なった原子のグループに結合している原子の群を指す。20

#### 【0022】

「アルカンジイル(alkanediylまたはalkane diyl)」という用語は、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖または環式のアルファ、オメガ-アルカンジイルを指し、たとえばメタンジイル、エタンジイル、プロパンジイルなどである。

#### 【0023】

「アルケンジイル(alkenediylまたはalkene diyl)」という用語は、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖または環式のアルファ、オメガ-アルケンジイルを指し、たとえばエテンジイル、プロペンジイル、ブタンジイルなどである。30

#### 【0024】

「アルキンジイル(alkyne diylまたはalkyne diyl)」という用語は、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖または環式のアルファ、オメガ-アルキンジイルを指し、たとえばエチニル、プロピンジイル、ブチンジイルなどである。

#### 【0025】

「アレーンジイル」という用語は、1～20個の炭素原子の鎖長を有し、2個の水素原子が除去された位置で基が置換できるように、2個の水素原子が除去された、芳香族またはヘテロ芳香族アリール基を指している。40

#### 【0026】

「アルキル」という用語は、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有する分岐状または直鎖状の飽和炭化水素基を指していて、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシル、テトラコシル、シクロヘンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。置換される場合には、アルキル基は、CN、NO<sub>2</sub>、S、NH、OH、COO-、およびハロゲンからなる群から選択される少なくとも一つのメンバーを用いて、各種可能な結合位置で置換されていてよい。アルキル基が、アルキルで置換されているという場合、これは、「分岐状アルキル」基という用語と区別なく使用される。

## 【0027】

「アルケニル」という用語は、2～10個の炭素原子および少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む直鎖状、分岐状、または環式の炭化水素基を指している。好適なアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、ブテニルおよびシクロヘキセニルが挙げられる。

## 【0028】

「アルキニル」という用語は、2～10個の炭素原子および少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を含む直鎖状または分岐状の炭化水素基を指している。好適なアルキニル基としては、エチニル、プロピニル、およびブチニルが挙げられる。

## 【0029】

「環式」および「アリール」という用語は、置換基として使用される芳香族環、たとえば、フェニル、置換フェニル、ベンゼンなど、さらには縮合された環、たとえば、ナフチル、フェナントレニルなどを指す。したがって、環式またはアリール基には、少なくとも6個の原子を有する少なくとも一つの環が含まれる。環式またはアリール基の上の置換基は、各種の位置、すなわち、オルト、メタまたはパラ位に存在してもよいし、あるいは芳香族環に縮合されてもよい。好適な環式またはアリール基は、フェニル、ナフチル、およびフェナントレニルなどである。より詳しくは、環式またはアリール基は、非置換であるか、または芳香族またはヘテロ芳香族基で置換されていてよく、その芳香族またはヘテロ芳香族基は、各種のアリール基、アルキル基、ハロゲン、フルオロアルキル基、アルコキシ基、およびアミノ基からなる群から独立して選択される置換基を用いて置換されていてよい。好ましい置換アリールまたは環式基としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。

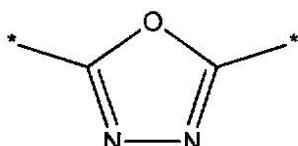
## 【0030】

「ヘテロサイクリック」または「ヘテロアリール」という用語は、少なくとも1個のヘテロ原子、O、S、またはNを含む、5または6個の原子を有する共役单環式芳香族炭化水素基、8～10個の原子を有する共役2環式芳香族基、または少なくとも12個の原子を有する共役多環式芳香族基を指しており、そこでは、CまたはN原子が結合位置であり、そこでは1個または2個のさらなる炭素原子が場合によっては、OまたはSから選択されるヘテロ原子によって置換されていてもよく、そしてそこでは、1～3個のさらなる炭素原子が、場合によっては窒素ヘテロ原子によって置換されていてもよく、前記ヘテロアリール基は、場合によっては、本明細書に記載のように置換されていてもよい。このタイプの例は、ピロール、オキサゾール、チアゾール、ピリジル、およびオキサジンである。第一の窒素および酸素または硫黄と共にさらなる窒素原子が存在して、たとえばチアジアゾールなどであってもよい。好適なヘテロサイクリック化合物は、オキサジアゾール、プリン、インドール、プリン、ピリジル、ピリミジン、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、フラン、チオフェン、トリアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラジン、ピリダジン、およびトリアジンである。

## 【0031】

本明細書で使用するとき、「オキサジアゾール」という用語は、次式のような1-オキサ-3,4-ジアゾル-2,5-ジイル基を記述することを意味している：

## 【化4】



## 【0032】

本明細書において使用しているアステリスク(\*)は、その化学構造上での結合点を示すためのものである。

10

20

30

40

50

## 【0033】

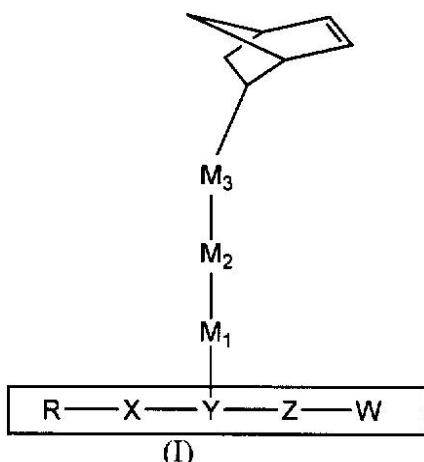
添字の「 $n$ 」は、ポリマー中における繰り返し単位の数を表している。

## 【0034】

## モノマー性オキサジアゾール

本発明の多くの実施態様は、式(I)で表される化合物に関する。

## 【化5】



10

20

30

## [式中、

RおよびWはそれぞれアリールであり、場合によっては置換されていてもよく；

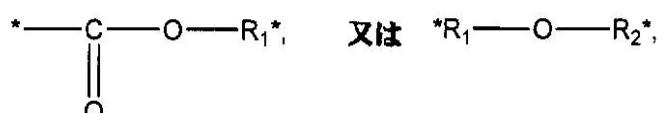
XおよびZはそれぞれオキサジアゾールであり；

Yは存在しないか、またはアレーンジイルであるが；

ここで、R-X-Y-Z-Wは、まとまって、結合M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>によってノルボルネンモノマーに結合されている単位であり、ここでその結合は、YまたはWの内の一つに結合されており；

M<sub>1</sub>およびM<sub>3</sub>は独立して、存在しないか、または次式で表され

## 【化6】



エステル上の炭素もしくは酸素原子を介するか、またはエーテルの酸素原子を介してR-X-Y-Z-W単位に結合され、そしてM<sub>2</sub>はR<sub>3</sub>であり；

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、独立して、存在しないか、またはアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、およびアレーンジイルからなる群から選択されるが、それらはそれぞれ、1~20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式であり；そしてR<sub>3</sub>は、存在しないか、またはアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイルを表すが、それらはそれぞれ、1~20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式である。]

40

## 【0035】

本願発明者らが発見したところでは、M<sub>1</sub>、R、X、Y、Z、およびW部分の骨格に沿って、非直線的な配置を形成するように、M<sub>1</sub>、R、X、Y、Z、およびW部分が結合されている場合には、それらのモノマー性およびポリマー性化合物の溶解性および加工性が顕著に改良される。より詳しくは、二つのオキサジアゾールXおよびZ基がY基に対して非直線的に位置している場合には、通常、可溶性のビス-オキサジアゾールが得られる。XおよびZの二つのオキサジアゾール基が、Y基を介して直線的に結合されている場合に

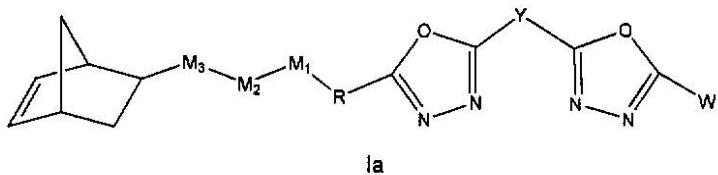
50

は、分子の中に非直線的配置をもたらすM<sub>1</sub>基を付加することによって、その溶解性を改良することができる。

【0036】

たとえば、本発明のカルバゾールモノマーは、式Iaで表すことができる。

【化7】



10

【0037】

RおよびYまたはY基の周りでの置換基の配置が直鎖的ではないのが好ましく、それによって、少なくとも、RおよびYの両方の周りの配置が直線的である化合物に比較して、得られる化合物Iaの溶解性およびYまたは加工性を実質的に改良することができる。

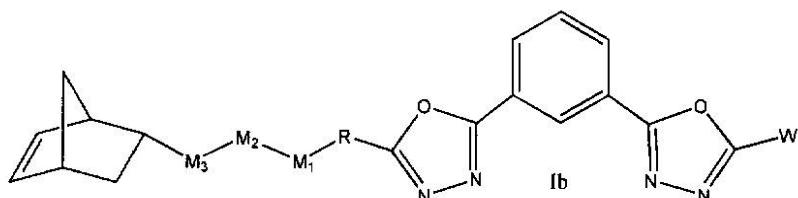
【0038】

式IおよびIaにおいて、Yは存在しなくてもよいか、またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アレーンであり、たとえばYは、以下の置換または非置換の環のいずれかとすることができます：フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジル、またはビフェニル。

【0039】

Yは、好ましくはフェニル基、特には次式に示すようなm-フェニル基とすることができる。

【化8】



30

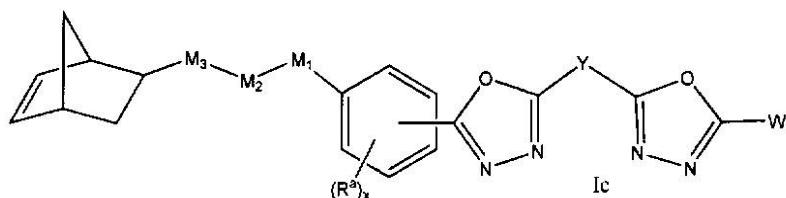
【0040】

式IおよびIaにおいて、Rは、場合によっては独立して選択された1、2または3個のアルキルまたはアルコキシ基により置換されていてもよい、6～20個の炭素原子を含むアレーンとすることができます。たとえば、Rは、次の置換または非置換の環のいずれかとすることができます：フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレニル、ピリジル、またはビフェニル。

【0041】

好ましくは、Rを次に示すフェニルとすることができます。

【化9】



40

50

[式中、存在していても存在していないてもよいR<sup>a</sup>基は存在する場合はそれぞれ、C<sub>1</sub>～<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシ基とすることができます、xは整数の1、2、または3である。]

オキサジアゾール環は、フェニル環の上で、場合によっては置換されていてもよいベンゼン基のパラ位に配置されていないのが好ましい。

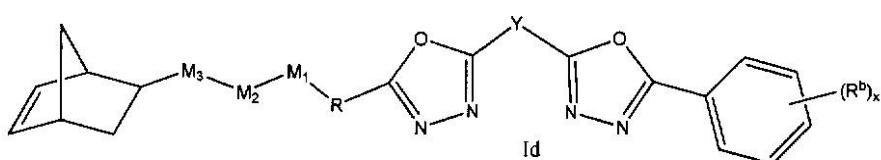
【0042】

式IおよびIaにおいて、Wは、場合によっては独立して選択された1、2または3個のアルキルまたはアルコキシ基により置換されていてもよい、6～20個の炭素原子を含むアレーンとすることができます。たとえば、Wは、次の置換または非置換の環のいずれかとすることができます：フェニル、ナフチル、アントラセニル、フルオレニル、フェナントレンイル、ピリジル、またはビフェニル。

【0043】

好ましくは、Wを次式に示すようなフェニルとすることができます。

【化10】



10

20

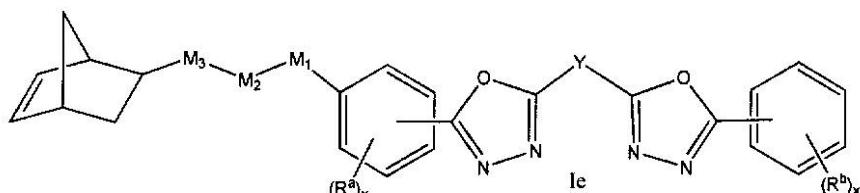
[式中、存在していても存在していないてもよいR<sup>b</sup>基は存在する場合はそれぞれ、1個または複数のC<sub>1</sub>～<sub>20</sub>アルキルまたはアルコキシ基とすることができます、xは整数の1、2、または3である。]

関連する実施態様においては、R<sup>b</sup>をtert-ブチル基とすることができます。また別な関連する実施態様においては、R<sup>b</sup>を、\* - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> CH<sub>3</sub>とすることができますが、ここでzは、整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または12であり、R<sup>b</sup>は、\*印で示した位置でフェニルに結合されている。

【0044】

本発明の関連する実施態様においては、RおよびWの両方を、次式に示すフェニルとすることができます：

【化11】



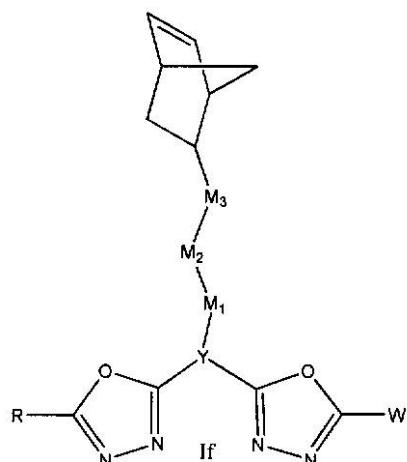
30

40

[式中、それぞれ任意のR<sup>a</sup>またはR<sup>b</sup>は、先に式IcおよびIdに記載したものである。]

本発明の関連する実施態様においては、M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub>は、次式に示すようなY基を介して結合される結合基である。

【化12】



10

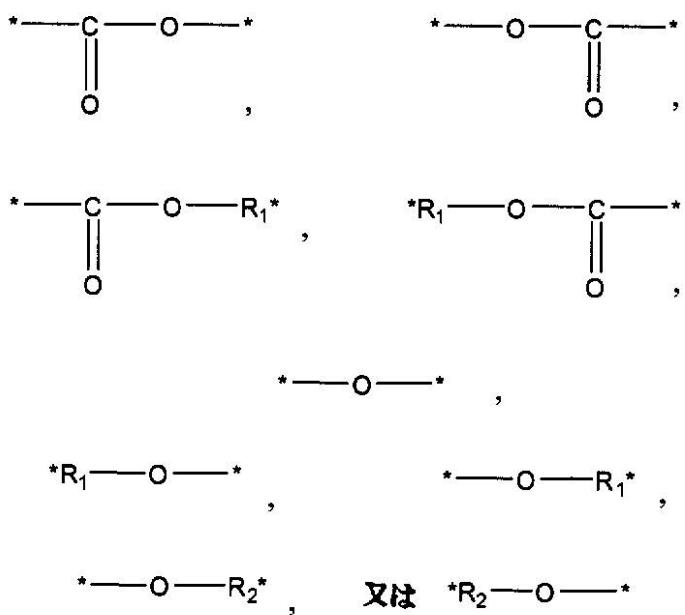
[式中、R、W、Y、M<sub>1</sub>およびM<sub>3</sub>は、本明細書に記載されているものである。]

【0045】

式I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、およびIfにおいては、M<sub>1</sub>およびM<sub>3</sub>は任意成分であるか、または独立して次のものから選択される。

20

【化13】



30

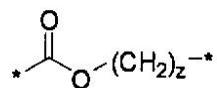
40

[式中、M<sub>1</sub>およびM<sub>3</sub>は、\*印によって示された位置で、ノルボルネンまたはRに結合されている。]

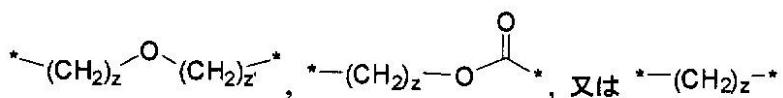
【0046】

いくつかの実施態様においては、M<sub>2</sub>が存在しなくてもよい。他の実施態様においては、M<sub>2</sub>を\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-\*とすることができますが、ここでzは、整数の1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、または11である。また別な関連の実施態様においては、M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub>をまとめて、

【化14】



【化15】



10

とすることができますが、ここで $z$ は、整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10とすることができます。

【0047】

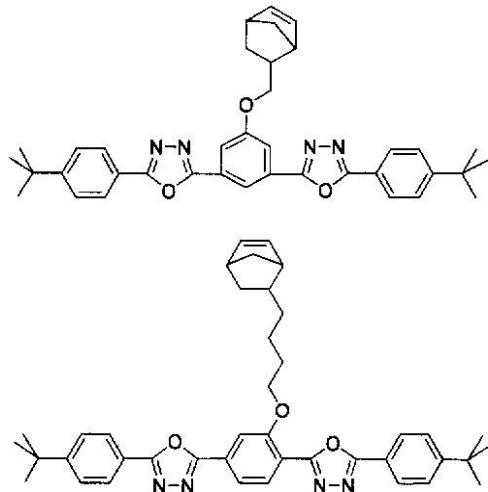
式I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、およびIfにおいて、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、任意の独立して選択されたC<sub>1</sub>～<sub>20</sub>アルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイル基である。いくつかの関連する実施態様においては、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は- (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-とすることができますが、ここで $z$ は独立して選択された整数の0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、または12である。また別な関連の実施態様においては、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が存在しない。

20

【0048】

関連する実施態様においては、本発明は、次式の新規な置換ノルボルネニルモノマー性化合物に関する。

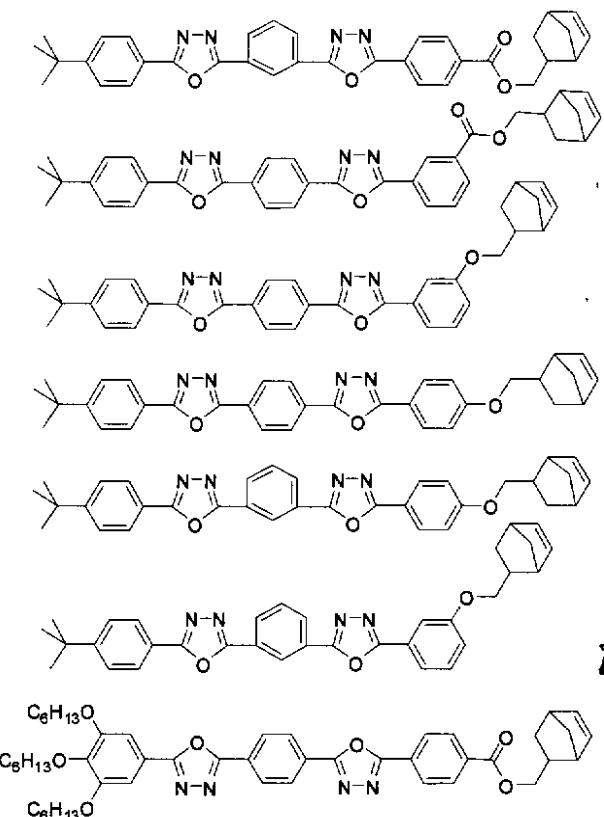
【化16A】



30

40

【化16B】

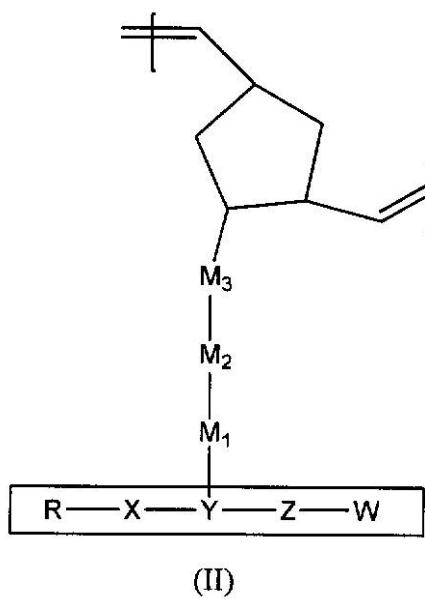


【0049】

ポリマー性オキサジアゾール

第二の態様においては、本発明は、式(II)により表される化合物に関する。

【化17】



[式中、

RおよびWはそれぞれ、アリールであり、非置換であるか、または独立して各種のアリール基、アルキル基、ハロゲン、フルオロアルキル基、アルコキシ基、およびアミノ基からなる群から選択される置換基で置換されており；

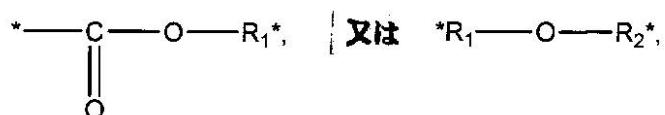
XおよびZはそれぞれ、オキサジアゾールであり；

Yは存在しないか、またはアレーンジイルであるが；

ここで、R - X - Y - Z - Wはまとまって、結合M<sub>1</sub> - M<sub>2</sub> - M<sub>3</sub>によってノルボルネンポリマーに結合されている単位であり、ここでその結合は、YまたはWの内の一つに結合されており；

M<sub>1</sub>およびM<sub>3</sub>は独立して、存在しないか、または次式で表され

【化18】



10

エステル上の炭素もしくは酸素原子を介するか、またはエーテルの酸素原子を介してR - X - Y - Z - W単位に結合され、そしてM<sub>2</sub>はR<sub>3</sub>であり；

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、独立して、存在しないか、またはアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、およびアレーンジイルからなる群から選択されるが、それらはそれぞれ、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有する直鎖、分岐鎖、または環式であり；

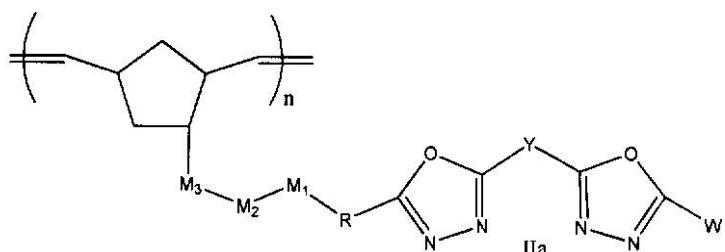
R<sub>3</sub>は存在しないか、またはアルカンジイル、アルケンジイル、アルキンジイル、またはアレーンジイルを表すが、それらのそれぞれは、直鎖、分岐鎖または環式であり、1～20個の炭素原子の炭素鎖長を有し、そしてnは、約1～約2,000の整数である。】

【0050】

20

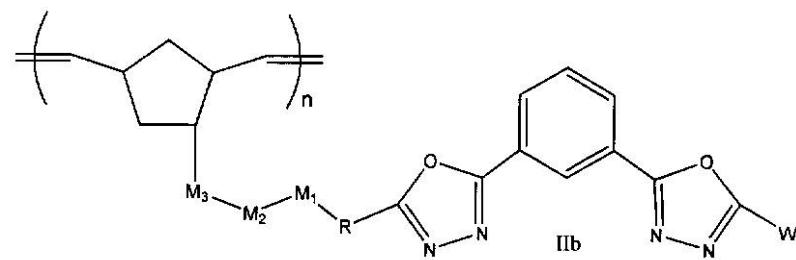
たとえば、それらのポリマーは、式IIa、IIb、IIc、IId、IIeおよびIIfにより表すことができる。

【化19】

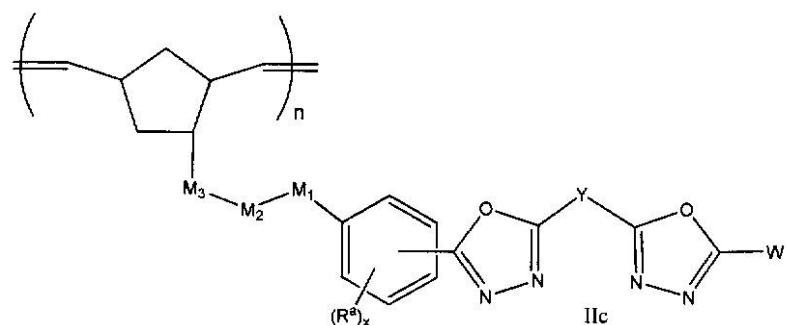


30

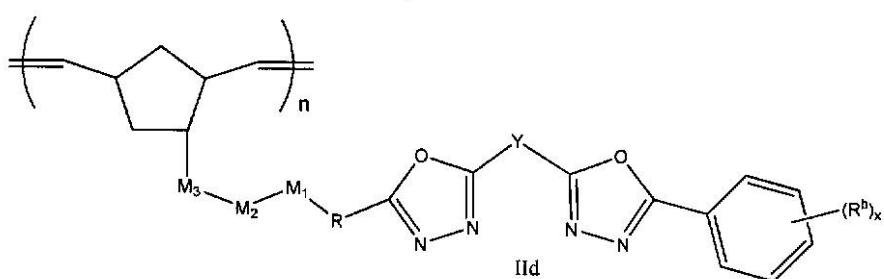
## 【化 2 0 A】



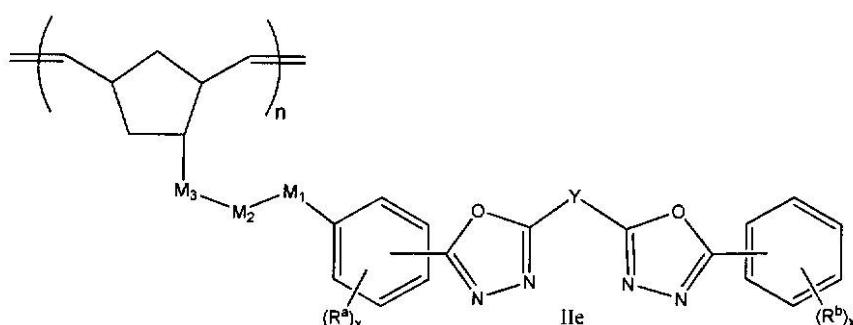
10



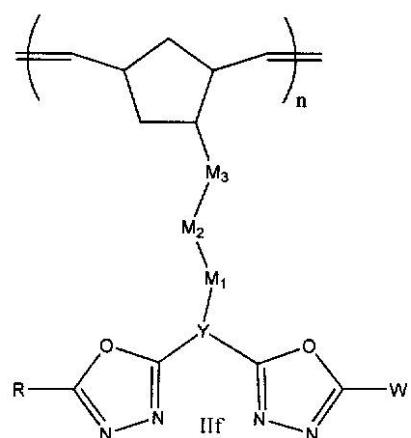
20



30



## 【化 2 0 B】



40

50

**【 0 0 5 1 】**

ここで、R、X、W、Y、Z、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>、およびxは、モノマー前駆体に関連した説明したものである。ポリマーII、およびIIa～IIfにおいて、nは約5～約2000の整数とすることができます。添字の「n」は、ポリマー中における繰り返し単位の数を表している。より好ましくは、「n」は、約700～約1,500の繰り返し単位である。最も好ましくは、「n」は、約20～約500の繰り返し単位である。

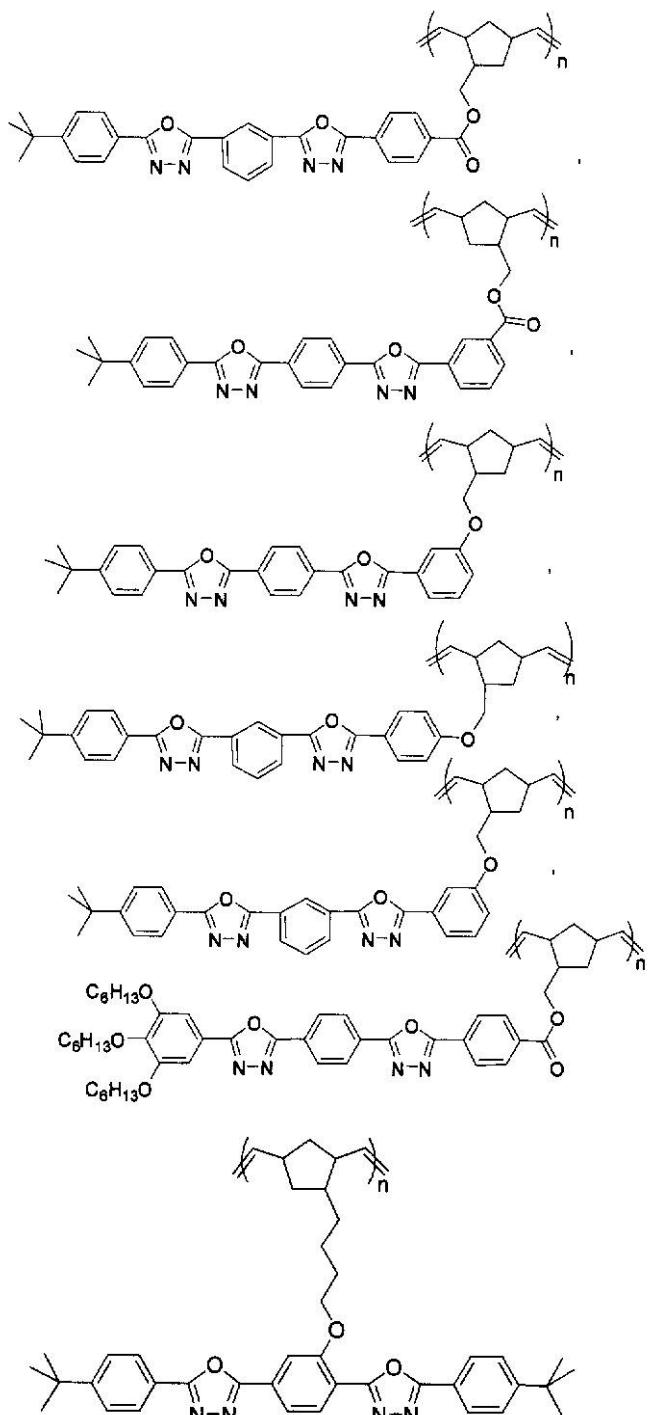
**【 0 0 5 2 】**

この新規な発明はさらに、広く各種の官能化非晶質ポリマーを提供するが、それらは、官能基の間での相互作用を最小に抑えながらも、オキサジアゾールの高い含有量をもたらすのに適している。10

**【 0 0 5 3 】**

関連する実施態様においては、本発明は、次式の新規なホモポリマーに関する。

## 【化 2 1】



## 【0054】

本発明の関連する実施態様では、ポリマーまたはコポリマーを調製するためのプロセスを必要とするが、そこでは、1種または複数のモノマー性化合物IおよびIa～Ifを、開環メタセシス触媒および場合によっては1種または複数のさらなるノルボルネニルモノマーと混合し、次いで重合させて、ポリノルボルネンIIおよびIIa～IIfを形成させるか、または式Ia～IfまたはIに示される繰り返し単位を含むコポリマーを形成させる。

## 【0055】

また別な関連の実施態様においては、本発明は、モノマーI、およびIa～Ifの少なくとも1種と、場合によっては他の適切なモノマーとの混合物を、開環メタセシス触媒の

存在下に重合または共重合させることにより製造される、ポリマーまたはコポリマー生成物に関する。

#### 【0056】

また別な関連の実施態様においては、その重合プロセスを、そのモノマー混合物の中に別の任意のモノマーを混合し、次いで適切なROMP触媒を用いてその混合物を共重合させて、カルバゾール官能化ポリ(ノルボルネン)とすることにより実施することができる。

#### 【0057】

ポリ(ノルボルネン)は、開環メタセシス重合(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)を介して重合させることができるが、このリビング重合法では、調節された分子量と低分散性を有するポリマーが得られ、さらに、ブロックコポリマーを容易に形成させることもできる。たとえば以下の文献を参照されたい: Fuerstner, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3013; T.M. Trnka, T.M.; Grubbs, R.H., *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 18;『Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization』(第2版、Ivin, J., Mol, I.C.編、Academic, New York, 1996);および『Handbook of Metathesis』(Grubbs, R.H.編、Wiley-VCH, Weinheim, 2003(これらそれぞれを、引用することにより、ROMP重合のための方法および触媒に関する教示を本明細書に組み入れたものとする)。当業者により通常使用されている触媒としては、グラブスのルテニウム触媒が挙げられる(下記参照)。

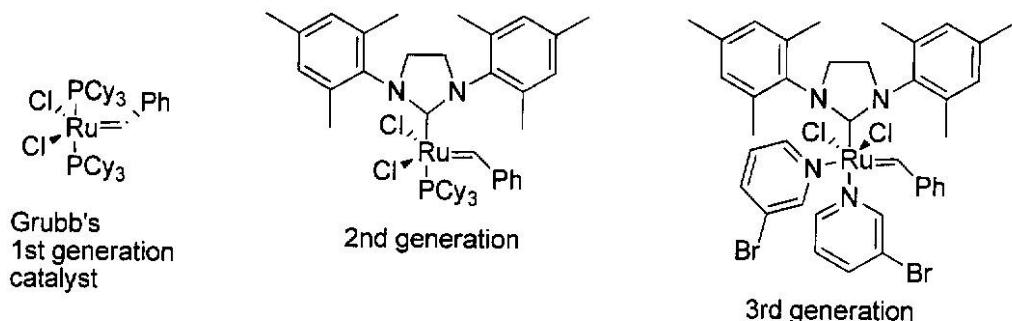
10

20

20

30

#### 【化22】



#### 【0058】

ROMP重合は、たとえば次の文献に記載されているようなモリブデン触媒またはタンゲステン触媒を用いて実施することも可能である: Schrock,『Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization』(第2版; Ivin, J., Mol, I.C.編、Academic: New York)(この文献を、引用することにより、ROMP重合におけるモリブデン触媒またはタンゲステン触媒に関する教示について、それぞれ本明細書に組み入れたものとする)。さらに、ルテニウムをベースとするROMP重合開始剤は、官能基に対する耐性が高いので、蛍光およびリン光金属錯体を含むノルボルネンモノマーの重合を可能とする。

40

#### 【0059】

本明細書に開示されたコポリマーは、場合によっては置換されていてもよい歪みのある環状オレフィンから誘導される共重合サブユニットを含むことができるが、そのようなものとしては、たとえばジシクロペニタジエニル、ノルボルネニル、シクロオクテニル、およびシクロブテンモノマーが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。そのようなモノマーは、適切な金属触媒を使用する開環メタセシス重合によって、式I、およびIa~Ifの化合物と共に重合させることができるが、これは当業者にとっては自明のことである。

50

ある。

**【0060】**

さらに、本発明には、 $(-\text{CH}_2)_x\text{SiCl}_3$ 、 $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、または $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ドーパントまたは置換基を含むことができるが（これらに限定される訳ではない）、ここで、それらのモノマーは、当業者公知の条件下で水と反応して、薄膜かまたはモノリシック構造の有機変性ゾルゲルガラスもしくは変性シリケーテッド表面のいずれかを生成するが、ここで $x$ は、0～25の整数（たとえば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、および25）である。

**【0061】**

本発明の関連する実施態様は、式I、Ia-I<sub>f</sub>、IIa-II<sub>f</sub>、またはIIおよびそれらのブレンド物の1種または複数の化合物を含むビス-オキサジアゾール材料を含む有機電子デバイスに関する。有機電子デバイスとしては以下のようなものを挙げることができる（これらに限定される訳ではない）：アクティブ型電子部品、パッシブ型電子部品、エレクトロルミネセント（EL）デバイス（たとえば、有機発光デバイス（OLED））、光電池、発光ダイオード、電界効果トランジスタ、フォトトランジスタ、無線周波数IDタグ、半導体デバイス、光導電ダイオード、金属-半導体接合（たとえば、ショットキーバリアダイオード）、p-n接合ダイオード、p-n-p-nスイッチデバイス、光検出器、光学センサー、光トランスデューサー、バイポーラ接合型トランジスタ（BJT）、ヘテロ接合バイポーラトランジスタ、スイッチングトランジスタ、電荷移動デバイス、薄膜トランジスタ、有機放射線検出器、赤外線発光体、出力波長可変同調マイクロキャビティ、遠距離通信デバイスおよび用途、光コンピュータデバイス、光学記憶デバイス、ケミカル検出器、それらの組合せなど。

**【0062】**

本発明の関連する実施態様は、式(I)または(II)を含む電子注入／輸送および／または正孔ブロッキング層、電子輸送発光材料、ならびに有機ルミネンス層のためのホスト材料に関する。化合物I、Ia～I<sub>f</sub>、II、およびIIa～II<sub>f</sub>はそれぞれ、有機電子デバイスの電子注入／輸送および／または正孔ブロッキング成分として使用することができる。

**【0063】**

電荷輸送分子およびポリマー材料は、その中で電界の影響を受けて電荷が移行することが可能な半導性材料である。それらの電荷は、酸化剤または還元剤を用いたドーピングの結果として存在していて、それにより、ポリマー繰り返し単位の輸送分子の一部がラジカルカチオンまたはアニオンとして存在していてもよい。より普通には、電荷は、電界の影響下に他の材料から注入されることにより導入される。電荷輸送材料は、正孔輸送材料と電子輸送材料とに分類することができる。正孔輸送材料においては、ドーピングまたは注入のいずれかによって、軌道の充填マニホールドから電子が抜き出されて、正に荷電した分子またはポリマー繰り返し単位が得られる。分子またはポリマー繰り返し単位とそれに相当するラジカルカチオンとの間の電子移動によって、輸送が起きるが、このことは、この電子の移動とは反対の方向への正の電荷（正孔）の移動とみなすことができる。電子輸送材料においては、ドーピングまたは注入のいずれかによって、余分な電子が加わるが、ここで、その輸送過程には、分子またはポリマーの繰り返し単位のラジカルアニオンから、対応する中性の種への電子の移動が含まれる。

**【0064】**

本明細書に記載の有機電子デバイスには、次の層を含むことができる：透明基板、その基板の上に載せられた透明導電性陽極、その陽極の上の正孔輸送層および／または電子ブロッキング層、発光層、電子輸送および／または正孔ブロッキング層、ならびに陰極層。

**【0065】**

電荷輸送材料の複数の層は、約0.01～1000μm、0.05～100μm、0.05～10μmの厚みを有することが可能な電荷輸送層を形成するように製造することが

10

20

30

40

50

できる。電荷輸送層の長さと幅は、その用途に依存して変化させることができるが、一般的には、その長さが約 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ cm}$ 、幅が約 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ cm}$ とすることができる。

#### 【0066】

本明細書に記載したもの、さらにはその他のものを含むその他の電子輸送材料との混合物として電荷輸送材料を使用することも可能であることに注目されたい。同様にして、その電荷輸送材料は、デバイスに他の機能を加える目的で、他の正孔輸送材料、増感剤、発光体、発色団などと組み合わせて使用することも可能である。

#### 【0067】

本発明の関連する実施態様は、リン光ドーパントと組み合わせた式(I)または(II)を含む、電子注入/輸送および/または正孔ブロッキング層のための物質組成物、電子輸送発光材料、ならびに有機ルミネセンス層のためのホスト材料に関する。本発明のデバイスの関連する実施態様においては、そのデバイスの発光層には、ポリマーII、IIa～IIfおよびモノマーI、Ia～Ifで表すことが可能なポリ(ノルボルネン)モノマー、ホモポリマー、またはコポリマー化合物を含むことができる。いくつかの態様においては、オキサジアゾールポリマーホストとゲスト発光体との混合物を使用して、本発明の発光層を形成させることができる。ゲスト発光体は、1種または複数のリン光金属錯体とすることができるが、これについては後に詳しく説明する。

#### 【0068】

本発明のノルボルネンモノマー、ポリマーおよびコポリマーは、ゲストとしてのリン光金属錯体を用いてドープさせても、あるいは重合可能なノルボルネニル基を含む金属リン光錯体と共に重合させてもよい。そのリン光ドーパントが、Ir、Rd、Pd、Pt、OsおよびReなどからなる群から選択される少なくとも1種の金属を含む金属錯体であるのが好ましい。リン光ドーパントのより具体的な例としては以下のようないかげられる(これらに限定される訳ではない):トリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)ルテニウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)白金、トリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン、イリジウム(III)ビス[(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジナト-N,C<sup>2</sup>]ピコリネート(ファーピック(Firpic))、トリス-(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)イリジウム(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、緑色材料のビス-(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2</sup>)イリジウム(アセチルアセトネット)(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))、ならびに赤色材料の2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ホルфин白金(II)(PtOEP)、さらには、その他の当業者公知のOLEDおよび金属有機化合物。一つの好ましい実施態様においては、そのゲスト発光体がIr(ppy)<sub>3</sub>である。

#### 【0069】

その有機エレクトロルミネセンスデバイスが、赤色光、黄色光、緑色光、青色光、白色光、または複数の色ピークを含む広帯域光を発光するのが好ましい。本発明のノルボルネン化合物を、他のポリマーとドープして、白色の有機発光ダイオードを得ることも可能である。

#### 【0070】

関連する実施態様においては、本発明は、以下の新規な化合物に関するが、それらの合成については以下の実施例に記述する。これらの化合物は、本明細書に記載のモノマーおよびポリマーを調製する目的で、所望のR-X-Y-Z-W基をノルボルネニル/M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>/M<sub>3</sub>基に結合させるための合成中間体として以下の実施例において使用される。

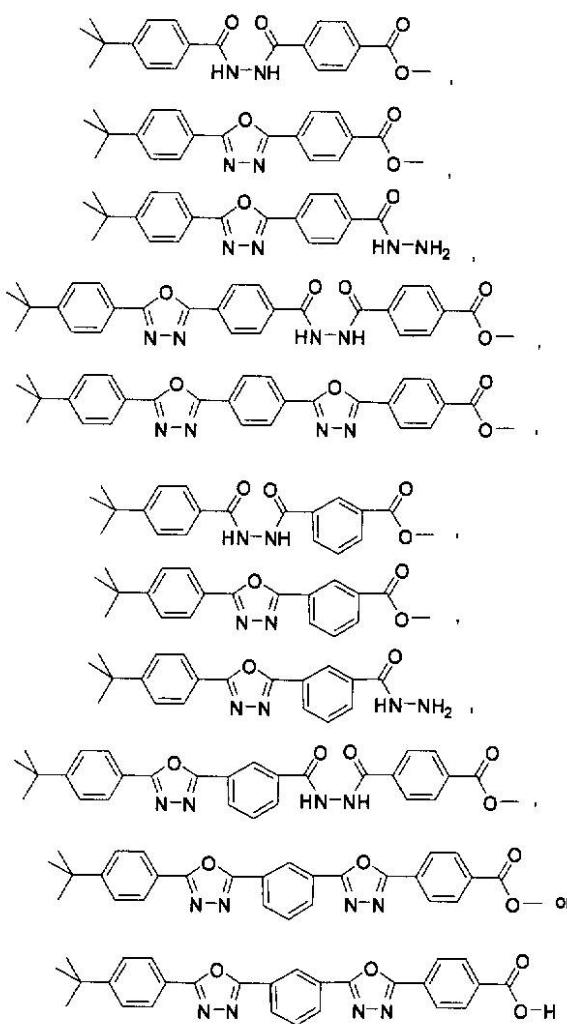
10

20

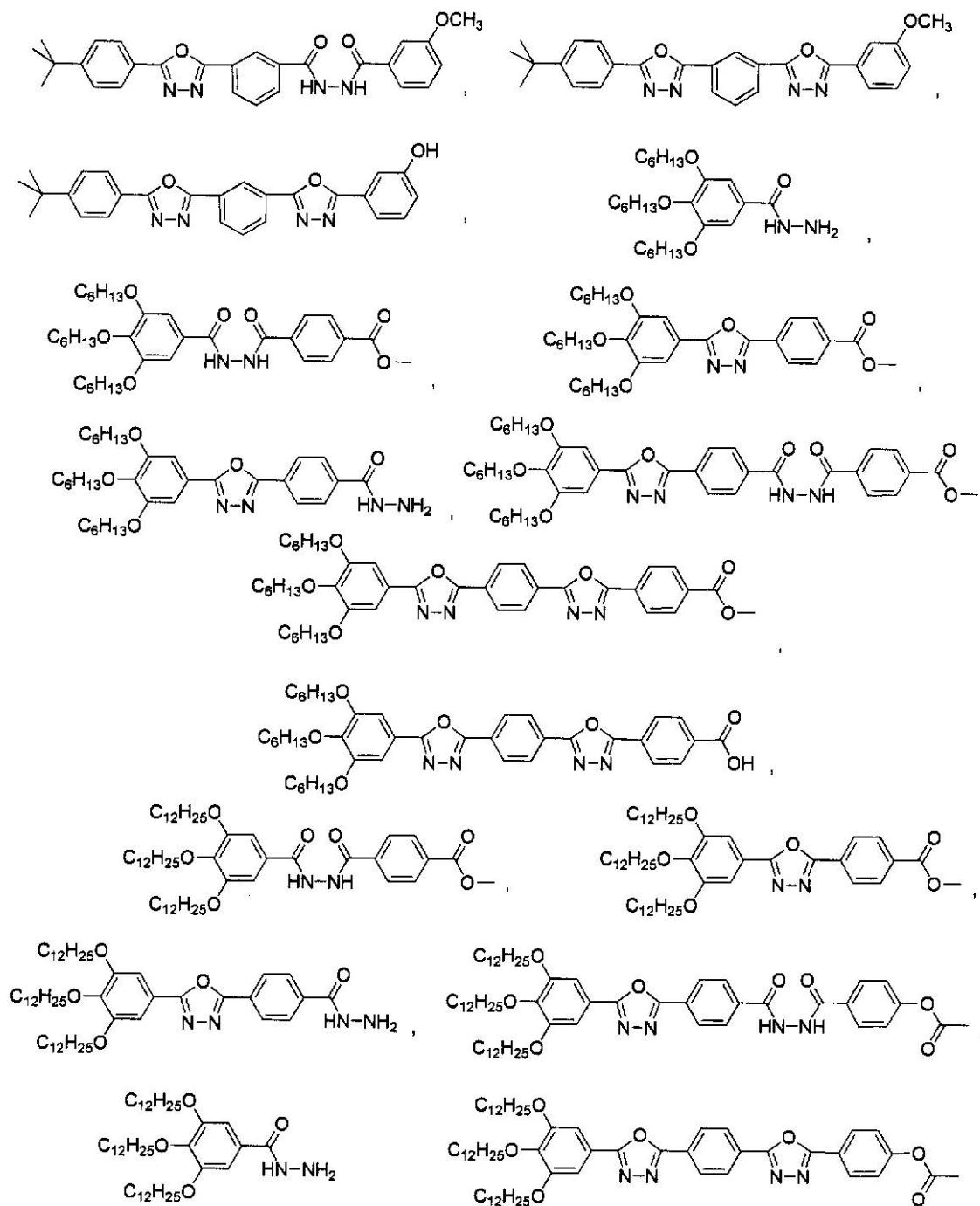
30

40

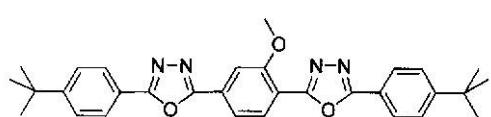
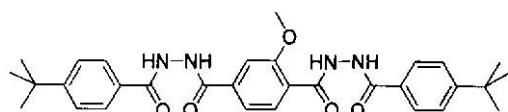
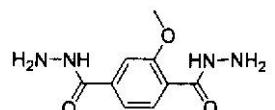
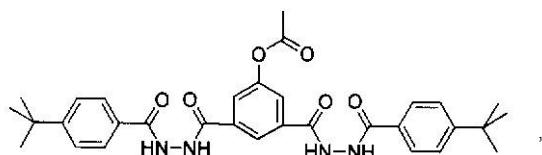
【化 2 3】



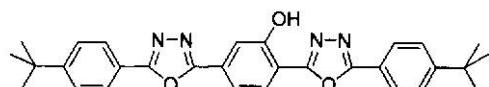
【化 2 4】



## 【化 2 5】



及び



10

20

30

## 【0 0 7 1】

当業者にとっては、以下の実施例において記載されたのと類似の合成手順により、別の置換を行った芳香族出発物質を採用するだけで、これら同一の化合物の各種の別な置換されたものをどのように調製するかは、明白であろう。

## 【実施例】

## 【0 0 7 2】

## 実験

以下の実施例は、本明細書において特許請求された化合物、組成物、物品、デバイスおよび／または方法をいかに製造し評価するかを、当業者に対して完全に開示し、説明するための提示であり、これらは、本発明の単純な例示を意図しているものであって、本発明者らが発明と認識していることの範囲を本発明者らが限定することを意図したものではない。数値（たとえば、量、温度など）に関しては正確であるように努めたが、幾分かの誤差や偏差は許されたい。特に断らない限り、部は重量部であり、温度は であり、周囲 (ambient) 温度および圧力は、大気または大気近傍のものである。

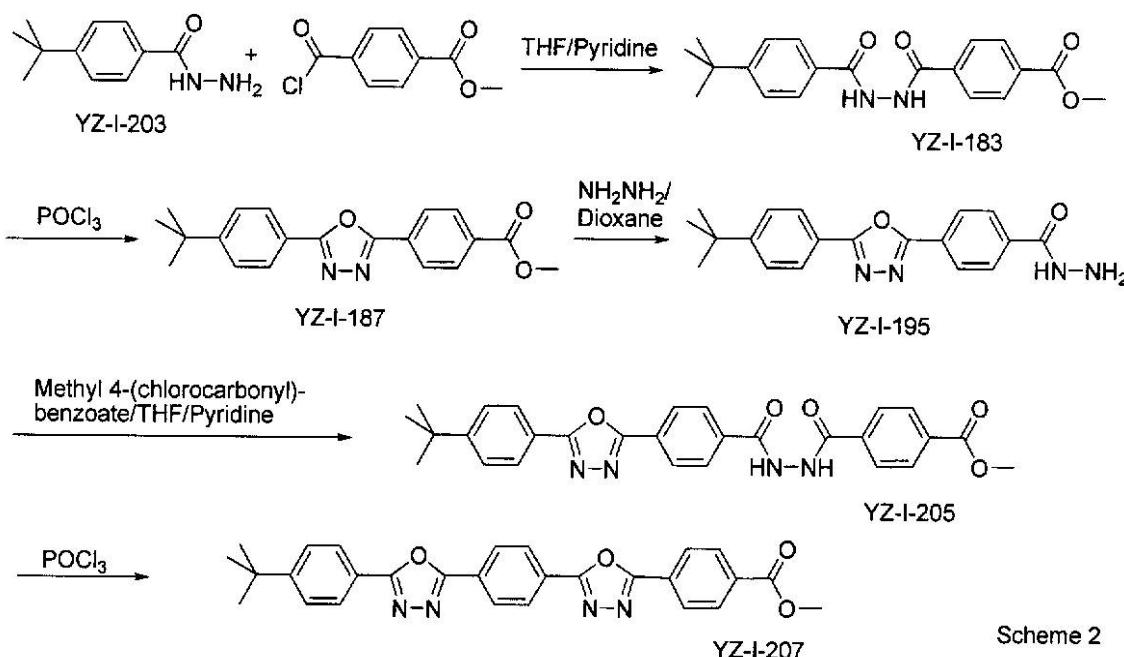
## 【0 0 7 3】

## 調製実施例 1

## YZ - I - 207 の合成

40

【化26】



Scheme 2

出発物質：4 - t e r t - ブチルベンゾヒドラジン（YZ - I - 203）の調製：

ジオキサン（120 mL）中の4 - t e r t - ブチル安息香酸メチル（40.0 g、0.21 mol）に、ヒドラジン水化物（60.0 g、1.20 mol）を添加した。その反応混合物を、28時間還流させた。反応混合物を冷却して室温とし、水（1000.0 mL）の中に注いだ。白色の生成物固形物を濾過により集め、真空下に乾燥させた。反応収率は36.0 g（90.0%）であった。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.67 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.40 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、4.15 (br, 2H, NH<sub>2</sub>)、1.29 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm。

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 168.54、155.38、129.54、126.72、125.57、34.90、31.07 ppm。

## 【0074】

ステップ1：4 - (2 - (4 - t e r t - ブチルベンゾイル) ヒドラジンカルボニル) 安息香酸メチル（YZ - I - 183）：

4 - t e r t - ブチルベンゾヒドラジン（2.0 g、10.04 mmol）の脱水THF（60 mL）の中の溶液に、4 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチル（2.1 g、10.06 mmol）を、窒素下室温で徐々に添加した。4 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチルを添加しているあいだに、白色の固形物が現れた。その反応混合物を室温で4時間攪拌してから、ピリジン（5.0 mL）を加え、さらに30分間攪拌した。その反応混合物を水（250 mL）の中に注いだ。その白色の固形物を濾過により集めた。真空下で乾燥させると、3.2 g（86.5%）の生成物が白色の粉状物として得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.70 (s, 1H, NH)、10.51 (s, 1H, NH)、8.08 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、8.02 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、7.85 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、7.53 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1.29 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0075】

ステップ2：4 - (5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1,3,4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸メチル（YZ - I - 187）：

10

20

30

40

50

4 - ( 2 - ( 4 - t e r t - プチルベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル ( 2 . 4 6 g、 6 . 9 4 m m o l ) を P O C l <sub>3</sub> ( 2 0 . 0 m L ) の中に懸濁させ、 加熱を開始した。その反応を 8 5 に保った。加熱している間に、白色固体の出発物質が溶解して透明な溶液となつたが、薄層クロマトグラフィーによってこの反応をモニターした。4 時間後に、その反応混合物を室温とし、氷水 ( 2 0 0 m L ) の中に慎重に滴下した。沈殿してきた白色の固体を濾過により集め、真空下に乾燥させると、2 . 1 g ( 9 0 . 1 % ) の白色の粉状物が得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z、 C D C l <sub>3</sub> ) : 8 . 2 2 ( s , 2 H ) 、 8 . 2 1 ( s , 2 H ) 、 8 . 0 8 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 5 6 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 3 . 9 8 ( s , 3 H , O C H <sub>3</sub> ) 、 1 . 3 8 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m .

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z、 C D C l <sub>3</sub> ) : 1 6 6 . 1 3 、 1 6 5 . 1 6 、 1 6 3 . 6 0 、 1 5 5 . 7 3 、 1 3 2 . 7 0 、 1 3 0 . 2 5 、 1 2 7 . 7 1 、 1 2 6 . 9 0 、 1 2 6 . 7 9 、 1 2 6 . 1 3 、 1 2 0 . 7 1 、 5 2 . 4 8 、 3 5 . 1 3 、 3 1 . 0 9 p p m .

。

### 【 0 0 7 6 】

ステップ3 : 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾヒドラジン ( Y Z - I - 1 9 5 ) :

4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸メチル ( 2 . 3 8 g、 7 . 0 7 m m o l ) のジオキサン ( 5 0 . 0 m L ) の中の溶液に、ヒドラジン水化物 ( 7 . 0 m L ) を添加した。その反応混合物を加熱して 1 0 0 とし、この温度で 2 3 時間保った。反応混合物を冷却して室温とし、水 ( 2 0 0 . 0 m L ) の中に注いだ。白色の固体を濾過により集め、真空下に乾燥させた。収量は 2 . 0 5 g ( 8 6 . 1 % ) である。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z、 D M S O - d <sub>6</sub> ) : 1 0 . 0 2 ( s , b r , 1 H , N H ) 、 8 . 1 8 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 8 . 0 6 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 8 . 0 3 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 7 . 6 4 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 4 . 6 5 ( s , b r , 2 H , N H <sub>2</sub> ) 、 1 . 3 2 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m .

### 【 0 0 7 7 】

ステップ4 : 4 - ( 2 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) - 安息香酸メチル ( Y Z - I - 2 0 5 ) :

4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾヒドラジン ( 2 . 0 g、 5 . 9 5 m m o l ) の T H F ( 8 0 . 0 m L ) の中の溶液に、4 - ( クロロカルボニル ) 安息香酸メチル ( 1 . 3 g、 6 . 5 5 m m o l ) を窒素下室温で徐々に添加した。その反応混合物を室温で 2 2 時間攪拌してから、ピリジン ( 1 5 . 0 m L ) を加えた。その反応混合物をさらに半時間攪拌してから、その溶液の 2 / 3 を除き、その後で水 ( 2 0 0 . 0 m L ) を添加した。形成した白色の沈殿物を濾過により集め、水を用いて洗浄し、真空下に乾燥させると、2 . 6 4 g ( 8 9 . 2 % ) 白色の固体が得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z、 D M S O - d <sub>6</sub> ) : 1 0 . 8 5 ( s , b r , 1 H , N H ) 、 1 0 . 8 3 ( s , b r , 1 H , N H ) 、 8 . 2 8 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 8 . 1 6 ~ 8 . 0 4 ( m , 8 H ) 、 7 . 6 5 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 3 . 8 9 ( s , 3 H , O C H <sub>3</sub> ) 、 1 . 3 2 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m .

### 【 0 0 7 8 】

ステップ5 : 4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) - 安息香酸メチル ( Y Z - I - 2 0 7 ) :

4 - ( 2 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾイル ) - ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル ( 2 . 5 g、 5 . 0 5 m m o l ) および P O C l <sub>3</sub> ( 5 0 m L ) を 1 0 0 m L の丸底フラスコに入れた

10

20

30

40

50

。その反応を 100 に保った。加熱している間に(約 30 分間)、出発物質の固体物が見えなくなった。2 時間の反応の後に、生成物が  $\text{POCl}_3$  には溶けないために、固体物が現れた。100 で 7 時間たってから、その反応混合物を放冷して室温とし、氷水(200.0 mL)の中に徐々に滴下した。形成した白色の固体物を濾過により集め、真空下に乾燥させると、2.2 g (91.7%) の収量となった。この化合物が通常の有機溶媒には極めて難溶性であるために、精製および同定は困難であった。

## 【0079】

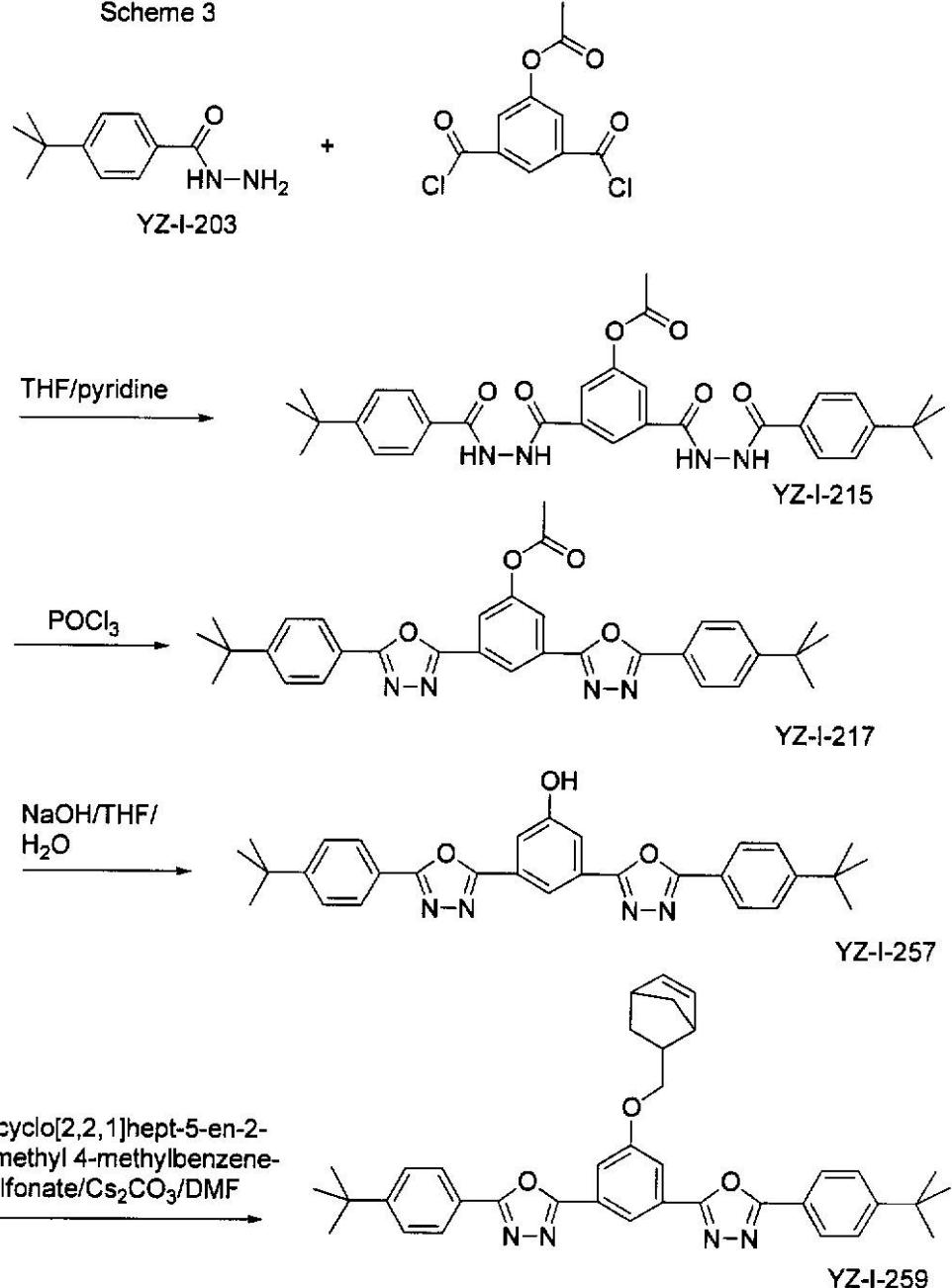
## 調製実施例 2

## YZ-I-259 の合成

## 【化27】

10

Scheme 3



ステップ 1：酢酸 3 , 5 - ビス ( 2 - ( 4 - t e r t - ブチルベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) フェニル ( YZ - I - 215 ) :

4 - t e r t - ブチルベンゾヒドラジン ( 3 . 2 g 、 16 . 64 mmol ) ( YZ - I - 203 ) および酢酸 3 , 5 - ビス ( クロロカルボニル ) フェニル ( 2 . 2 g 、 8 . 43

50

mmol)を、窒素下室温で、脱水テトラヒドロフラン(50.0mL)の中に加えた。その反応混合物を室温で6時間搅拌してから、ピリジン(8.0mL)を加え、さらに1時間搅拌した。その反応混合物の中に水(200.0mL)を添加した。褐色の固体物を濾過により集め、真空下に乾燥させると、4.6g(95.8%)の收量が得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 10.37(s, br, 2H, 2xNH)、9.83(s, br, 2H, 2xNH)、8.11(s, 1H)、7.71(d, 4H, J = 8.4Hz)、7.54(s, 2H)、7.25(d, 4H, J = 8.4Hz)、2.11(s, 3H, CH<sub>3</sub>)、1.24(s, 18H, 6xCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 【0080】

ステップ2：酢酸3,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル(YZ-I-217)：

酢酸3,5-ビス(2-(4-tert-ブチルベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)フェニル(2.1g、3.67mmol)をPOCl<sub>3</sub>(20.0mL)に添加した。その反応物を加熱して100とし、この温度で2時間保った。室温に冷却してから、氷水(300.0mL)の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された褐色の固体物を真空濾過により集めた。粗生成物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン/酢酸エチル(9.5:0.5)を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン/メタノールから再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が、收量0.58g(29.4%)で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.75(t, 1H, J = 1.2Hz)、8.11(d, 4H, J = 8.4Hz)、8.07(d, 2H, J = 1.2Hz)、7.58(d, 4H, J = 8.4Hz)、2.42(s, 3H, CH<sub>3</sub>)、1.39(s, 18H, 6xCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 168.81、165.30、162.74、155.81、151.57、126.98、126.45、126.15、122.99、122.16、120.59、35.14、31.09、21.04 ppm。

MS-EI(m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 536.2、実測値 : 536.2。

#### 【0081】

ステップ3：3,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェノール(YZ-I-257)：

酢酸3,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル(1.2g、2.24mmol)およびNaOH(0.2g、5.00mmol、1.0mLの水中)をTHF(40.0mL)の中に加えた。その反応液を加熱して還流させ、30分間還流状態に保った。加熱している間に、その反応溶液が黄色に変化した。冷却して室温としてから、その反応混合物に濃HCl(3.0mL)を加えた。観察されていた黄色が消え、白色の固体物が現れた。反応溶媒を除去してから、水(100.0mL)を加えた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。真空下に乾燥させると、生成物が白色の固体物として、1.07g(96.4%)の收量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.18(t, 1H, J = 1.6Hz)、8.07(d, 4H, J = 8.8Hz)、7.70(d, 2H, J = 1.6Hz)、7.65(d, 4H, J = 8.8Hz)、1.33(s, 18H, 6xCH<sub>3</sub>) ppm。

#### 【0082】

ステップ4：5,5'-(5-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)-1,3-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(YZ-I-259)：

3,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾー

10

20

30

40

50

ル - 2 - イル) フエノール (1.0 g、2.02 mmol) および 4 - メチルベンゼンスルホン酸ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル (1.6 g、5.75 mmol) の DMF (25.0 mL) の中の溶液に、窒素下室温で Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.0 g、12.28 mmol) を加えた。その反応を 100 °C で 3 時間実施し、冷却して室温としてから、その反応混合物の中に水 (120.0 mL) を添加した。褐色固体の沈殿物を濾過により集め、メタノールを用いて洗浄し、次いで真空下に乾燥させた。粗生成物を、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル (9.5 : 0.5) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン / メタノールから再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が、収量 0.84 g (69.4%) で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.42 および 8.40 (2t, 1H, J = 1.2 Hz, endo および exo)、8.11 (d, 4H, J = 8.4 Hz)、7.86 および 7.82 (2d, 2H, J = 1.2 Hz, endo および exo)、7.57 (d, 4H, J = 8.4 Hz)、6.24 ~ 6.00 (m, 2H, C=C-H, endo および exo)、4.24 ~ 3.72 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, endo および exo)、3.12 (s, br)、2.91 (m, br)、2.63 (m, br)、1.98 (m)、1.52 (m)、1.39 (s, 18H, 6 × CH<sub>3</sub>)、1.40 ~ 1.23 (m)、0.71 (m) ppm。

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.10、163.45、159.94、155.64、137.82、136.97、136.28、132.20、126.91、126.10、126.05、120.73、117.08、117.00、115.68、73.03、72.25、49.43、45.08、43.87、43.69、42.23、41.61、38.49、38.26、35.10、31.08、29.61、28.96 ppm。

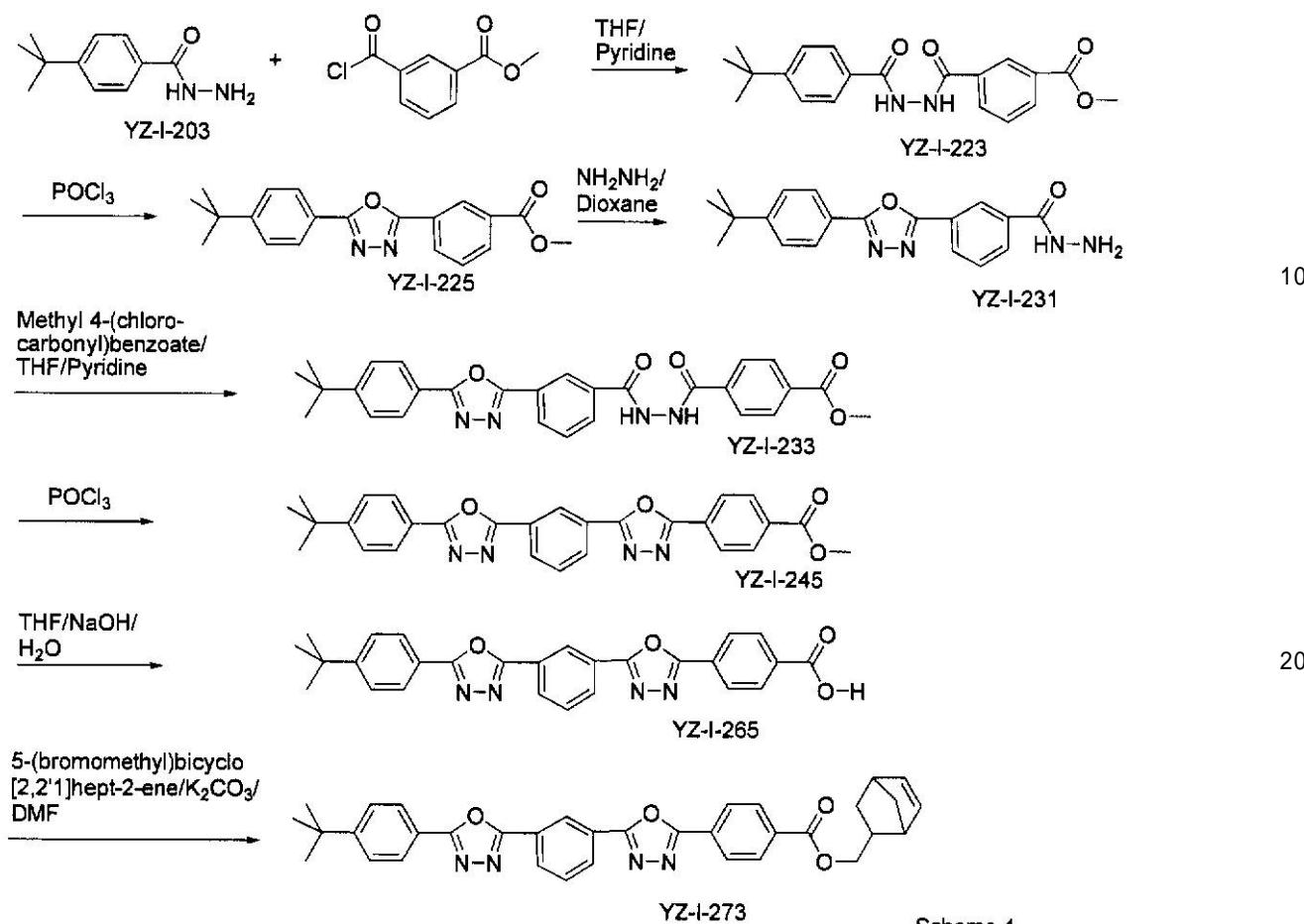
MS (m/z) : [M + 1]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 601.3、実測値 : 601.3。

### 【0083】

#### 調製実施例 3

YZ - I - 273 の合成

【化28】



ステップ1：3 - (2 - (4 - tert - プチルベンゾイル) ヒドラジンカルボニル) 安息香酸メチル (YZ - I - 223) :

4 - tert - プチルベンゾヒドラジン (5 . 8 g、30 . 17 mmol) の無水テトラヒドロフラン (100 . 0 mL) の中の溶液に、3 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチル (6 . 0 g、30 . 21 mmol) を窒素下室温で徐々に添加した。3 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチルを添加している間に、白色の固体物が現れた。その反応混合物を15時間攪拌してから、ビリジン (15 . 0 mL) を加え、さらに1時間攪拌した。その反応混合物を水 (300 mL) の中に注いだ。白色の固体物を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、10 . 0 g (93 . 4 %) の収量が得られた。

<sup>1</sup> H NMR (400 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) : 10 . 73 (s, 1H, NH)、10 . 50 (s, 1H, NH)、8 . 52 (t, 1H, J = 1 . 6 Hz)、8 . 17 (tt, 2H, J<sub>1</sub> = 7 . 2 Hz, J<sub>2</sub> = 1 . 6 Hz)、7 . 86 (d, 2H, J = 8 . 4 Hz)、7 . 69 (t, 1H, J = 7 . 2 Hz)、7 . 54 (d, 2H, J = 8 . 4 Hz)、3 . 90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1 . 31 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

【0084】

ステップ2：3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸メチル (YZ - I - 225) :

3 - (2 - (4 - tert - プチルベンゾイル) ヒドラジンカルボニル) 安息香酸メチル (9 . 5 g、26 . 81 mmol) をPOCl<sub>3</sub> (50 . 0 mL) の中に懸濁させた。その反応物を加熱して90 ℃とし、この温度で2時間保った。室温に冷却してから、氷水 (300 . 0 mL) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された褐色の固体物を真空濾過により集めた。粗生成物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル

(9.5:0.5)を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、アセトン／水から再結晶させると、純品の白色の固形の生成物が7.4g(82.2%)の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.77(t, 1H, J = 1.2Hz)、8.36(dt, 1H, J<sub>1</sub> = 7.6Hz, J<sub>2</sub> = 1.2Hz)、8.22(dt, 1H, J<sub>1</sub> = 7.6Hz, J<sub>2</sub> = 1.2Hz)、8.09(d, 2H, J = 8.8Hz)、7.64(t, 1H, J = 7.6Hz)、7.56(d, 2H, J = 8.8Hz)、4.00(s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1.38(s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>) ppm.  
<sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166.05, 164.97, 163.56, 155.54, 132.43, 131.17, 131.00, 129.30, 127.82, 126.84, 126.07, 124.44, 120.82, 52.48, 35.09, 31.08 ppm.

#### 【0085】

ステップ3：3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジン(YZ-I-231)：

3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸メチル(7.0g, 20.81mmol)の、ジオキサン(125.0mL)およびエタノール(25.0mL)の中の溶液に、ヒドラジン水化物(25.0mL)を添加した。その反応混合物を加熱して100とし、この温度で7時間保った。その反応混合物を冷却して室温とした。次いで、反応混合物に水(300.0mL)を加えた。白色の生成物固形物を濾過により集め、真空下に乾燥させた。収量は7.0g(100%)であった。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.07(s, br, 1H, NH)、8.55(t, 1H, J = 1.6Hz)、8.25(dt, 1H, J<sub>1</sub> = 8.0Hz, J<sub>2</sub> = 1.6Hz)、8.06(d, 2H, J = 8.8Hz)、7.69(t, 1H, J = 8.0Hz)、7.65(d, 2H, J = 8.8Hz)、4.60(s, br, 2H, NH<sub>2</sub>)、1.33(s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 【0086】

ステップ4：4-(2-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)-安息香酸メチル(YZ-I-233)：

3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジン(2.0g, 5.95mmol)の、脱水テトラヒドロフラン(80.0mL)およびDMF(5.0mL)の中の溶液に、4-(クロロカルボニル)安息香酸メチル(1.3g, 6.55mmol)を窒素下室温で徐々に添加した。3-(クロロカルボニル)安息香酸メチルを添加している間に、白色の固形物が現れた。その反応混合物を室温で21時間攪拌してから、ピリジン(10.0mL)を加え、さらに1時間攪拌した。その反応混合物を水(300mL)の中に注いだ。白色の固形物を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、2.8g(94.3%)の収量が得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.85(s, br, 1H, 2xNH)、8.66(s, 1H)、8.34(d, 1H, J = 8.0Hz)、8.17(d, 1H, J = 8.0Hz)、8.10~8.00(m, 6H)、7.81(t, 1H, J = 8.0Hz)、7.66(d, 2H, J = 8.4Hz)、3.89(s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1.33(s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 【0087】

ステップ5：4-(5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸メチル(YZ-I-245)：

4-(2-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)-ヒドラジンカルボニル)安息香酸メチル(2.4g,

10

20

30

40

50

4 . 8 1 m m o l ) を P O C l <sub>3</sub> ( 3 0 . 0 m L ) の中に加えた。その反応物を加熱して 90 とし、この温度で 7 . 5 時間保った。室温に冷却してから、冰水 ( 3 0 0 . 0 m L ) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された白色の固体を真空濾過により集めた。粗生成物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / �酢酸エチル ( 9 : 1 ) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン / メタノールから再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が、 1 . 4 7 g ( 6 3 . 6 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 8 . 8 9 ( t , 1 H , J = 1 . 2 H z ) 、 8 . 3 7 ( d d , 2 H , J <sub>1</sub> = 8 . 0 H z , J <sub>2</sub> = 1 . 2 H z ) 、 8 . 2 7 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 8 . 2 4 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 8 . 1 1 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 7 . 7 6 ( t , 1 H , J = 8 . 0 H z ) 、 7 . 5 9 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) 、 3 . 9 9 ( s , 3 H , O C H <sub>3</sub> ) 、 1 . 3 9 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m 。

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 1 6 6 . 0 6 、 1 6 5 . 1 8 、 1 6 4 . 2 6 、 1 6 3 . 3 0 、 1 5 5 . 7 3 、 1 3 3 . 0 4 、 1 3 0 . 3 4 、 1 3 0 . 0 9 、 1 3 0 . 0 0 、 1 2 9 . 7 8 、 1 2 7 . 3 5 、 1 2 7 . 0 1 、 1 2 6 . 9 2 、 1 2 6 . 1 5 、 1 2 5 . 2 3 、 1 2 5 . 0 6 、 1 2 4 . 7 1 、 1 2 0 . 7 0 、 5 2 . 5 3 、 3 5 . 1 3 、 3 1 . 1 0 p p m 。

M S - E I ( m / z ) : [ M ] <sup>+</sup> 計算値 ( C <sub>2</sub> <sub>8</sub> H <sub>2</sub> <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) : 4 8 0 . 2 、 実測値 : 4 8 0 . 2 。

#### 【 0 0 8 8 】

ステップ 6 : 4 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸 ( Y Z - I - 2 6 5 ) :

4 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸メチル ( 1 . 2 g 、 2 . 5 0 m m o l ) を、 T H F ( 1 5 0 . 0 m L ) およびエタノール ( 3 0 . 0 m L ) の中に加えた。その反応混合物を加熱して、還流させた。出発物質が T H F / エタノールの中に溶解したら、この還流している溶液に N a O H ( 0 . 7 4 g 、 2 . 0 m L の水中) を添加した。その反応液を、還流で 1 時間保った。冷却して室温としてから、その反応混合物に濃 H C l ( 3 . 0 m L ) を加えた。反応溶媒を除去した。水 ( 8 0 . 0 m L ) を添加すると、白色の固体の生成物が得られ、濾過により集めた。真空下に乾燥させると、白色の固体の生成物が 1 . 1 4 g ( 9 8 . 3 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , D M S O - d <sub>6</sub> ) : 8 . 6 7 ( t , 1 H , J = 1 . 6 H z ) 、 8 . 3 2 ( d , 2 H , J = 7 . 6 H z ) 、 8 . 2 4 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 8 . 1 3 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 8 . 0 5 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 8 6 ( t , 1 H , J = 7 . 6 H z ) 、 7 . 6 3 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 1 . 3 2 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m 。

#### 【 0 0 8 9 】

ステップ 7 : 4 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 エン - 2 - イルメチル ( Y Z - I - 2 7 3 ) :

4 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸 ( 1 . 0 g 、 2 . 1 4 m m o l ) および 5 - ( プロモメチル ) ビシクル [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - エン ( 0 . 8 g 、 4 . 2 8 m m o l ) の D M F ( 3 0 . 0 m L ) の中の溶液に、 K <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> ( 4 . 0 g 、 2 8 . 9 4 m m o l ) を室温で添加した。その反応を、 8 0 で 3 0 時間実施した。冷却して室温としてから、その反応混合物の中に水 ( 1 5 0 . 0 m L ) を加えた。桃色固体の沈殿物を濾過により集め、メタノールを用いて洗浄し、次いで真

10

20

30

40

50

空下に乾燥させた。ジクロロメタン／酢酸エチル（比率 1.5 : 1）を用いて溶出させる、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、その粗生成物を精製した。溶媒を蒸発させてから、白色の固体物をジクロロメタン／メタノールから再結晶させ、最後に真空下に乾燥させた。純品の生成物が白色の固体物として 1.04 g (84.6%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.89 (t, 1H, J = 1.6 Hz)、8.36 (dd, 2H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz)、8.28 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、8.25 (d, 2H, J = 8.0 Hz)、8.11 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.76 (t, 1H, J = 8.0 Hz)、7.59 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、6.24~6.02 (m, 2H, C=C-H, endoおよびexo)、4.49~3.94 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, endoおよびexo)、3.02 (s, br)、2.89 (m, br)、2.85 (s, br)、2.59 (m, br)、1.94 (m)、1.53 (m)、1.38 (s, 9H, 3×CH<sub>3</sub>)、1.43~1.23 (m)、0.68 (m) ppm。 10

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.50、165.17、164.30、164.03、163.30、155.72、137.80、137.05、136.16、133.45、133.37、132.10、130.30、130.09、129.99、129.78、127.23、126.98、126.91、126.14、125.22、125.04、124.72、120.70、69.55、68.88、49.42、44.99、43.96、43.69、42.20、41.60、38.03、37.83、35.13、31.10、29.60、28.96 ppm。 20  
MS (m/z) : [M + 1]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 573.2、実測値 : 573.3。

元素分析計算値 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : C、73.41 : H、5.63 : N、9.78。実測値 : C、73.20 : H、5.59 : N、9.67。

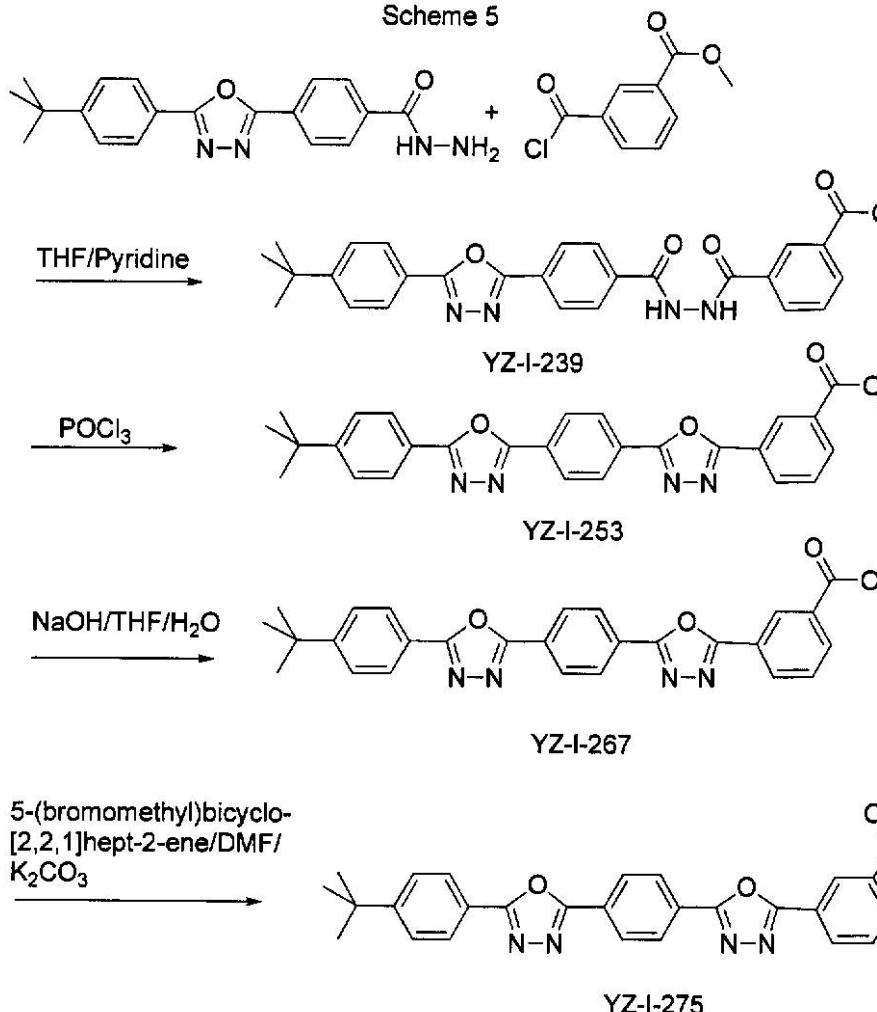
#### 【0090】

#### 調製実施例 4

YZ-I-275 の合成

【化29】

Scheme 5



10

20

30

40

ステップ1：3 - (2 - (4 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ベンゾイル) ヒドラジンカルボニル) - 安息香酸メチル (YZ - I - 239) :

4 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ベンゾヒドラジン (2 . 0 g、5 . 95 mmol) の脱水テトラヒドロフラン (80 . 0 mL) の中の溶液に、3 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチル (1 . 2 g、6 . 04 mmol) を注射器を用いて滴下により添加した。3 - (クロロカルボニル) 安息香酸メチルを添加している間に、固体物が現れた。その反応混合物を18時間攪拌してから、ピリジン (10 . 0 mL) を加え、さらに1 . 5時間攪拌した。次いで水 (300 . 0 mL) を加えた。黄色の固体物を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、2 . 67 g (90 . 2 %) の収量で得られた。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) : 10 . 83 (s, br, 2 H, 2  $\times$  NH)、8 . 35 (s, 1 H)、8 . 30 ~ 7 . 95 (m, 8 H)、7 . 70 (t, 1 H,  $J$  = 8 . 0 Hz)、7 . 65 (d, 2 H,  $J$  = 8 . 0 Hz)、3 . 90 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ )、1 . 32 (s, 9 H, 3  $\times$   $\text{CH}_3$ ) ppm。

【0091】

ステップ2：3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸メチル (YZ - I - 253) :

3 - (2 - (4 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジア

50

ゾール - 2 - イル) ベンゾイル) - ヒドラジンカルボニル) 安息香酸メチル (2.5 g、5.01 mmol) を、POCl<sub>3</sub> (25.0 mL) に加えた。その反応物を加熱して90とし、この温度で2時間保った。室温に冷却してから、氷水 (300.0 mL) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された黄色の固体を真空濾過により集めた。溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル (比率9:1) を使用したシリカゲルカラムによって、その粗製物を精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン / メタノールから再結晶させると、純品の生成物が白色の固体として1.22 g (50.6%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.80 (t, 1H, J = 1.6 Hz)、8.39 (dt, 1H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz)、8.34 (s, 2H)、8.33 (s, 2H)、8.25 (dt, 1H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz)、8.09 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.67 (t, 1H, J = 8.0 Hz)、7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1.39 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.94、165.16、164.22、164.02、163.42、155.73、132.82、131.29、131.14、129.44、127.98、127.58、127.48、126.88、126.19、126.13、124.02、120.70、52.55、35.12、31.08 ppm.

MS - FAB (m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 480.2、実測値 : 480.8。

### 【0092】

ステップ3 : 3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸 (YZ-I-267) :

3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸メチル (1.1 g、2.29 mmol) を、THF (150.0 mL) およびエタノール (35.0 mL) の中に加えた。その反応混合物を加熱して、還流させた。この還流している溶液に、NaOH (0.76 g、3.0 mL の水中) を加えた。その反応液を、還流で1時間保った。冷却して室温としてから、その反応混合物に濃HCl (3.0 mL) を加えた。反応溶媒を除去した。次いで、水 (80.0 mL) を加えると、白色の固体の生成物が得られ、濾過により集めた。真空下に乾燥させると、白色の固体の生成物が1.02 g (95.3%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.59 (s, 1H)、8.31 (m, 5H)、8.15 (d, 1H, J = 7.6 Hz)、8.03 (d, 2H, J = 8.8 Hz)、7.75 (t, 1H, J = 7.6 Hz)、7.62 (d, 2H, J = 8.8 Hz)、1.32 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

### 【0093】

ステップ4 : 3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル (YZ-I-275) :

3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) 安息香酸 (1.0 g、2.14 mmol) および5 - (ブロモメチル) ビシクル [2, 2, 1] ヘプタ - 2 - エン (0.8 g、4.28 mmol) のDMF (35.0 mL) の中の溶液に、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.0 g、57.88 mmol) を室温で添加した。その反応を、100で30時間実施した。冷却して室温としてから、その反応混合物を水 (100.0 mL) の中に注いだ。褐色固体の沈殿物を濾過により得て、メタノールを用いて洗浄し、次いで

10

20

30

30

40

50

真空下に乾燥させた。ジクロロメタン / 酢酸エチル（比率 15 : 1）を用いて溶出させる、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、その粗製物を精製した。溶媒を蒸発させてから、白色の固体物をジクロロメタン / メタノールから再結晶させ、最後に真空下に乾燥させた。純品の生成物が、白色の固体物として、0.91 g (74.0%) の収量を得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.81 (m, 1H)、8.39 (m, 1H)、8.34 (s, 4H)、8.25 (m, 1H)、8.10 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.67 (m, 1H)、7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、6.23 (q, 0.72 Hendo, J = 3.2 Hz)、6.15 (m, 0.56 Hext)、6.04 (q, 0.72 Hendo, J = 3.2 Hz)、4.48 (dd, 0.28 Hext)、2.14 × OCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 10.8 Hz, J<sub>2</sub> = 6.4 Hz)、4.31 (dd, 0.28 Hext)、2.14 × OCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 10.6 Hz, J<sub>2</sub> = 9.2 Hz)、4.18 (dd, 0.72 Hendo)、5.14 × OCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 10.8 Hz, J<sub>2</sub> = 6.4 Hz)、4.00 (dd, 0.72 Hendo)、5.14 × OCH<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 10.8 Hz, J<sub>2</sub> = 6.6 Hz)、J<sub>2</sub> = 9.2 Hz)、3.02 (s, br)、2.89 (m, br)、2.61 (m, br)、1.96 (m)、1.53 (m)、1.38 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>)、1.43 ~ 1.23 (m)、0.70 (m) ppm。 10

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.43、165.18、164.29、164.04、163.44、155.73、137.82、137.07、132.81、132.13、131.72、131.04、129.40、128.02、127.60、127.50、126.90、126.23、126.15、124.03、120.71、69.60、68.94、49.44、45.02、43.99、43.71、42.22、41.62、38.06、37.86、35.13、31.09、29.62、28.99 ppm。 20

MS (m/z) : [M + 1]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 573.3、実測値 : 573.3。

元素分析計算値 (C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : C、73.41 : H、5.63 : N、9.78。実測値 : C、73.18 : H、5.63 : N、9.63。

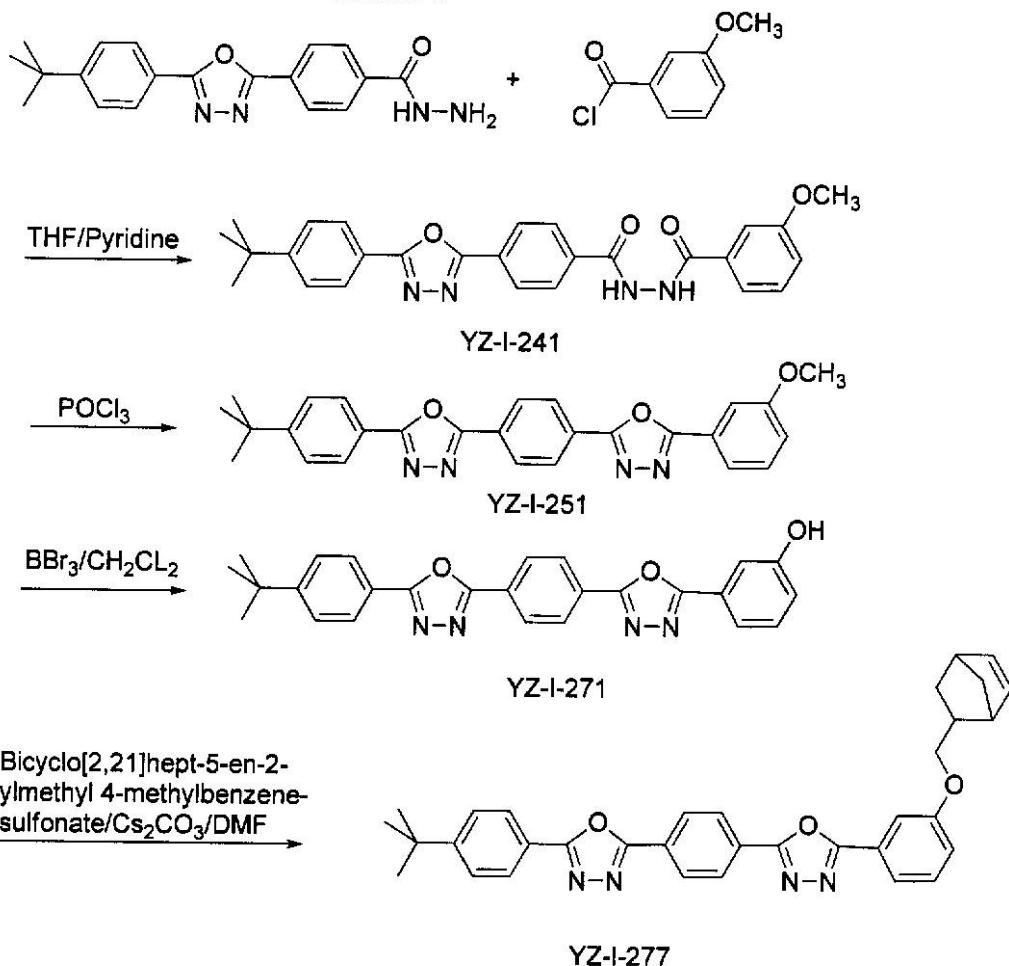
#### 【0094】

#### 調製実施例 5

#### YZ-I-277 の合成

【化30】

Scheme 6



ステップ1 : N' - (4 - (5 - (4 - t e r t - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ベンゾイル) - 3 - メトキシベンゾヒドラジド ( Y Z - I - 2 4 1 ) :

4 - (5 - (4 - t e r t - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ベンゾヒドラジン ( 2 . 0 g 、 5 . 9 5 m m o l ) の、脱水テトラヒドロフラン ( 8 0 . 0 m L ) および D M F ( 7 . 0 m L ) の中の溶液に、塩化 3 - メトキシベンゾイル ( 1 . 2 g 、 7 . 0 3 m m o l ) を室温で徐々に添加した。塩化 3 - メトキシベンゾイルを添加している間に、白色の固体物が現れた。その反応混合物を 1 8 時間攪拌してから、ピリジン ( 1 0 . 0 m L ) を加え、さらに 2 時間攪拌した。次いで水 ( 3 0 0 . 0 m L ) を加えた。得られた黄色の固体物を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、 2 . 7 0 g ( 9 6 . 4 % ) の収量が得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z 、 C D C l <sub>3</sub> ) : 1 0 . 6 4 ( s , b r , 2 H , 2 × N H ) 、 8 . 2 8 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 8 . 2 0 ~ 7 . 9 0 ( m , 5 H ) 、 7 . 6 5 ( m , 2 H ) 、 7 . 5 3 ~ 7 . 4 3 ( m , 2 H ) 、 7 . 1 7 ( m , 1 H ) 、 3 . 8 3 ( s , 3 H , O C H <sub>3</sub> ) 、 1 . 3 3 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m 。

【0095】

ステップ2 : 2 - (4 - t e r t - プチルフェニル) - 5 - (4 - (5 - (3 - メトキシフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( Y Z - I - 2 5 1 ) :

N' - (4 - (5 - (4 - t e r t - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾー

40

50

ル - 2 - イル) ベンゾイル) - 3 - メトキシベンゾヒドラジン (2.5 g、5.31 mmol) を、POCl<sub>3</sub> (25.0 mL) に加えた。その反応物を加熱して 90 ℃ とし、この温度で 4 時間保った。室温に冷却してから、氷水 (300.0 mL) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された黄色の固体物を真空濾過により集めた。粗製物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル (比率 9 : 1) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、THF / メタノールから再結晶すると、純品の生成物が白色の固体物として、1.43 g (59.6%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 8.32 (s, 4H)、8.08 (d, 2H, J = 8.8 Hz)、7.72 (dt, 1H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 1.2 Hz)、7.69 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 2.4 Hz, J<sub>2</sub> = 1.2 Hz)、7.57 (d, 2H, J = 8.8 Hz)、7.46 (t, 1H, J = 8.0 Hz)、7.12 (ddq, 1H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz, J<sub>3</sub> = 1.2 Hz)、3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1.39 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 165.12、164.94、163.71、163.45、159.97、155.70、130.28、127.47、127.42、126.87、126.70、126.40、126.13、124.65、120.71、119.38、118.39、111.67、55.54、35.12、31.08 ppm.

MS - FAB (m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 452.2、実測値 : 452.2.

#### 【0096】

ステップ3 : 3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェノール (YZ-I-271) :

2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4 - (5 - (3 - メトキシフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (1.2 g、2.65 mmol) のジクロロメタン (50.0 mL) の中の溶液に、BBr<sub>3</sub> (16.0 mL、ジクロロメタン中 1 M) を -78 ℃ (ドライアイス / アセトン) 室素下に滴下により添加した。BBr<sub>3</sub> 溶液を添加してから、その反応液を室温とし、室温で 5 時間保った。その反応混合物を氷水 (100.0 mL) の中に注いだ。ジクロロメタンを減圧下に蒸発させた。その白色の固体物を濾過により集めた。真空下に乾燥させると、白色の固体の生成物が 1.1 g (94.8%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.03 (s, 1H)、8.32 (s, 4H)、8.06 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.64 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.57 (d, 1H, J = 7.6 Hz)、7.52 (m, 1H)、7.43 (t, 1H, J = 7.6 Hz)、7.03 (d, 1H, J = 7.6 Hz)、1.32 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 【0097】

ステップ4 : 2 - (3 - (ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメトキシ) フェニル) - 5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (YZ-I-277) :

3 - (5 - (4 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェノール (1.0 g、2.28 mmol) および 4 - メチルベンゼンスルホン酸ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル (1.6 g、5.75 mmol) のDMF (50.0 mL) の中の溶液に、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.0 g、15.35 mmol) を室温で添加した。その反応を、100 ℃ で 5 時間実施した。冷却して室温としてから、その反応混合物を水 (150.0 mL) の中に注いだ。濾過により褐色の固体沈殿物が得られ、真空下に乾燥させた。粗生成物を、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル (9 : 3 : 0.

10

20

30

40

50

7) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン/メタノールから再結晶させると、純品の白色の固形の生成物が、1.1 g (88.7%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.32 (s, 2H), 8.31 (s, 2H), 8.10 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.74 ~ 7.65 (m, 2H), 7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.45 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 6.22 ~ 6.12 (m, 2H, C=C-H, endo, exo), 4.16 ~ 3.63 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, endo, exo), 3.08 (s, br), 2.89 (m, br), 2.62 (m, br), 1.96 (m), 1.51 (m), 1.39 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>), 1.40 ~ 1.23 (m), 0.67 (m) ppm.

10

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.14, 165.02, 163.72, 163.47, 159.57, 155.71, 137.70, 136.92, 136.36, 132.27, 130.27, 130.21, 127.49, 127.44, 126.89, 126.70, 126.45, 126.13, 124.61, 120.73, 119.25, 119.15, 118.87, 112.33, 72.58, 71.78, 49.43, 45.06, 43.88, 43.70, 42.23, 41.60, 38.53, 38.32, 35.13, 31.09, 29.63, 29.00 ppm.

MS (m/z) : [M + 1]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 545.3、実測値 : 545.3。

20

元素分析計算値 (C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C, 74.981 : H, 5.92 : N, 10.29。実測値 : C, 75.03 : H, 5.78 : N, 10.25。

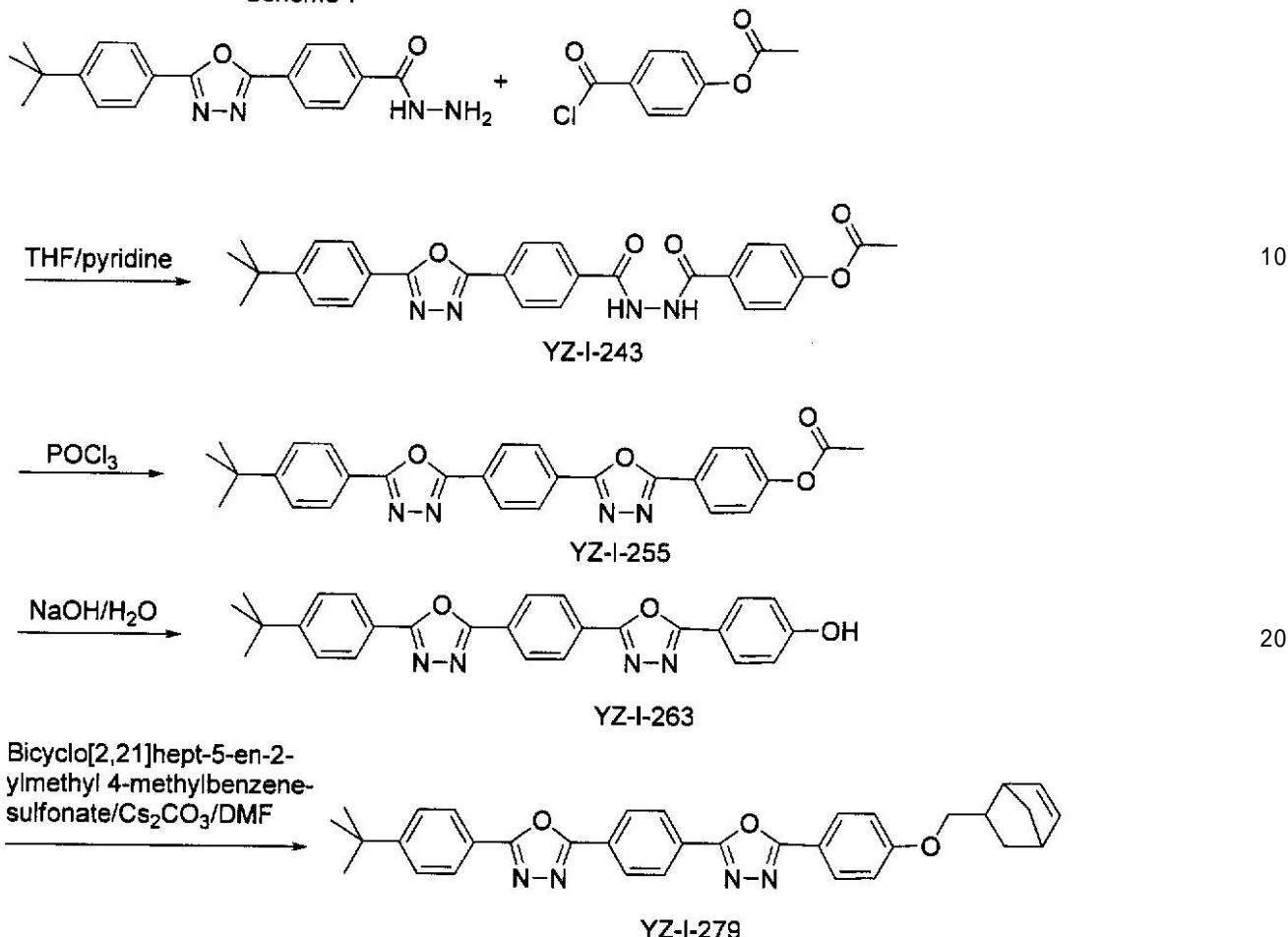
### 【0098】

#### 調製実施例 6

YZ-I-279 の合成

【化31】

Scheme 7



ステップ1：酢酸4-(2-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)フェニル(YZ-I-243)：

4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジン(2.0 g、5.95 mmol)の、無水テトラヒドロフラン(80.0 mL)およびDMF(7.0 mL)の中の溶液に、酢酸4-(クロロカルボニル)フェニル(1.3 g、6.55 mmol)を室温で徐々に添加した。酢酸4-(クロロカルボニル)フェニルを添加している間に、白色の固体が現れた。その反応混合物を19時間攪拌してから、ピリジン(10.0 mL)を加え、さらに1.5時間攪拌した。次いで水(300.0 mL)を加えた。黄色の固体を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、2.70 g(90.0%)の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>)： 10.79(s, 1H, NH)、10.64(s, 1H, NH)、8.28(d, 2H, J = 8.4 Hz)、8.15(d, 2H, J = 8.4 Hz)、8.08(d, 2H, J = 8.0 Hz)、7.97(d, 2H, J = 8.8 Hz)、7.66(d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.30(d, 2H, J = 8.8 Hz)、2.31(s, 3H, CH<sub>3</sub>)、1.33(s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0099】

ステップ2：酢酸4-(5-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル(YZ-I-255)：

30

40

50

酢酸 4 - ( 2 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾイル ) ヒドラジン - カルボニル ) フェニル ( 2 . 5 g , 5 . 0 1 m m o l ) を P O C l 3 ( 2 5 . 0 m L ) の中に加えた。その反応物を加熱して 9 0 とし、この温度で 2 時間保った。室温に冷却してから、氷水 ( 3 0 0 . 0 m L ) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された黄色の固体物を真空濾過により集めた。粗製物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル ( 比率 9 : 1 ) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、T H F / メタノールから再結晶すると、純品の生成物が白色の固体物として、0 . 8 6 g ( 3 5 . 8 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 8 . 3 2 ( s , 4 H ) , 8 . 2 0 ( d , 2 H , J = 8 . 0 H z ) , 8 . 0 9 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) , 7 . 5 7 ( d , 2 H , J = 8 . 0 H z ) , 7 . 3 1 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) , 2 . 3 6 ( s , 3 H , C H 3 ) , 1 . 3 9 ( s , 9 H , 3 × C H 3 ) p p m .

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 1 6 8 . 8 7 , 1 6 5 . 1 4 , 1 6 4 . 3 5 , 1 6 3 . 7 8 , 1 6 3 . 4 5 , 1 5 5 . 7 1 , 1 5 3 . 4 4 , 1 2 8 . 4 3 , 1 2 7 . 4 8 , 1 2 7 . 4 6 , 1 2 6 . 8 8 , 1 2 6 . 7 5 , 1 2 6 . 3 5 , 1 2 6 . 1 3 , 1 2 2 . 5 5 , 1 2 1 . 1 7 , 1 2 0 . 7 1 , 3 5 . 1 2 , 3 1 . 0 8 , 2 1 . 1 5 p p m .

M S - F A B ( m / z ) : [ M ] <sup>+</sup> 計算値 ( C 2 8 H 2 4 N 4 O 4 ) : 4 8 0 . 2 、 実測値 : 4 8 0 . 7 .

#### 【 0 1 0 0 】

ステップ 3 : 4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェノール ( Y Z - I - 2 6 3 ) :

酢酸 4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ( 0 . 8 g , 1 . 6 6 m m o l ) を T H F ( 1 5 0 . 0 m L ) の中に加えた。その反応混合物を加熱して、還流させた。出発物質が T H F の中に溶解したら、この還流している溶液に N a O H ( 0 . 3 g , 1 . 5 m L の水中 ) を添加した。N a O H を添加している間に、反応溶液の色が変化して黄色となった。その反応を還流状態で 1 時間保ち、加熱を停止した。冷却して室温としてから、その反応混合物に濃 H C l ( 3 . 0 m L ) を加えた。次いで、反応溶媒を除去した。水 ( 8 0 . 0 m L ) を添加すると、白色の固体の生成物が得られ、濾過により集めた。真空下に乾燥させると、白色の固体の生成物が 0 . 7 2 g ( 9 8 . 6 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , D M S O - d 6 ) : 1 0 . 3 7 ( s , b r , 1 H , O H ) , 8 . 2 5 ( s , 4 H ) , 8 . 0 2 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) , 7 . 9 4 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) , 7 . 6 1 ( d , 2 H , J = 8 . 8 H z ) , 6 . 9 6 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) , 1 . 3 1 ( s , 9 H , 3 × C H 3 ) p p m .

#### 【 0 1 0 1 】

ステップ 4 : 2 - ( 4 - ( ビシクル [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメトキシ ) フェニル ) - 5 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( Y Z - I - 2 7 9 ) :

4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェノール ( 0 . 7 0 g , 1 . 6 0 m m o l ) および 4 - メチルベンゼンスルホン酸ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル ( 1 . 0 g , 3 . 5 9 m m o l ) の D M F ( 5 0 . 0 m L ) の中の溶液に、 C s 2 C O 3 ( 3 . 8 g , 1 1 . 6 6 m m o l ) を室温で添加した。その反応を、 1 0 0 で 3 時間実施した。冷却して室温としてから、その反応物を水 ( 1 5 0 . 0 m L ) の中に注いだ。白色固体の沈殿物を濾過により得て、メタノールを用いて洗浄し、次いで真空下に乾燥させた。生成物が 0 . 7 7 g ( 8 8 . 5 % ) の収

10

20

30

40

50

量で得られた。

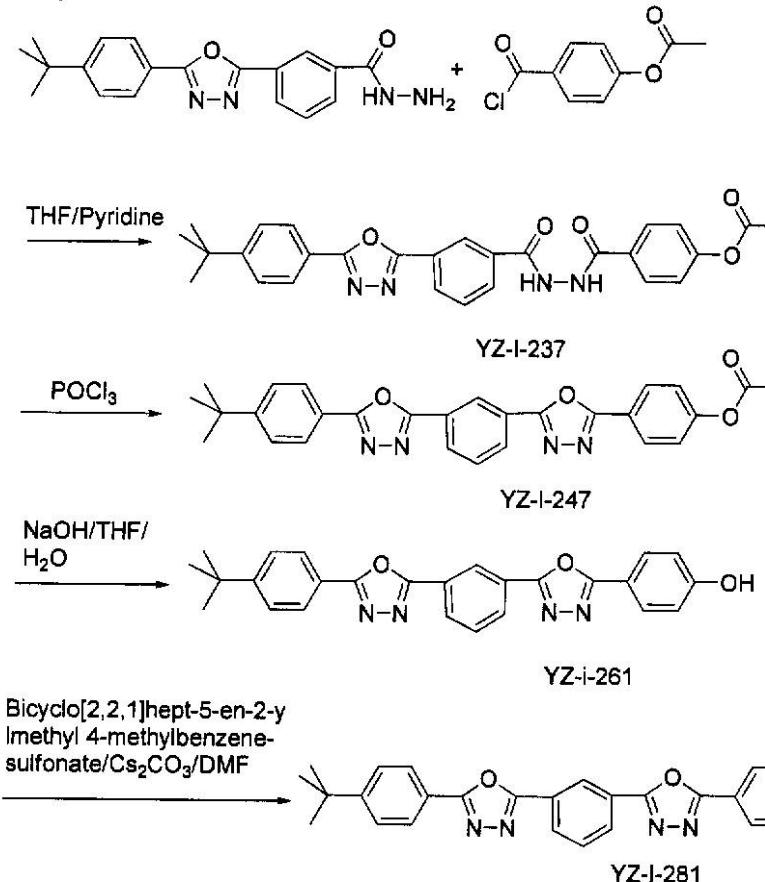
【0102】

調製実施例7

YZ-I-281の合成

【化32】

Scheme 8



10

20

30

ステップ1：酢酸4-(2-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)フェニル(YZ-I-237)：

3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジン(2.0 g、5.95 mmol)の、無水テトラヒドロフラン(100.0 mL)およびDMF(5.0 mL)の中の溶液に、酢酸メチル4-(クロロカルボニル)フェニル(1.3 g、6.54 mmol)を窒素下室温で徐々に添加した。酢酸メチル3-(クロロカルボニル)フェニルを添加している間に、白色の固体物が現れた。その反応混合物を室温で18時間攪拌してから、ピリジン(10.0 mL)を加え、さらに1時間攪拌した。次いで、その反応混合物の中に水(300.0 mL)を添加した。白色の固体物を濾過により集め、真空下に一夜乾燥させると、2.7 g(90.9%)の収量で得られた。

40

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>)： 10.88(s, br, 2 H, 2 × NH)、8.52(t, 1 H, J = 1.6 Hz)、8.22(dt, 2 H, J<sub>1</sub> = 7.6 Hz, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz)、8.05(m, 4 H)、7.71(t, 1 H, J = 7.6 Hz)、7.65(m, 4 H)、2.49(s, 3 H,  $\text{CH}_3$ )、1.33(s, 9 H, 3 ×  $\text{CH}_3$ ) ppm。

【0103】

ステップ2：酢酸4-(5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,

50

4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル (YZ - I - 247) :

酢酸 4 - (2 - (3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) - ベンゾイル) - ヒドラジンカルボニル) フェニル (2 . 1 g、4 . 21 mmol) を、POCl<sub>3</sub> (30 . 0 mL) の中に加えた。その反応物を加熱して90 とし、この温度で3時間保った。室温に冷却してから、氷水 (300 . 0 mL) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された白色の固体物を真空濾過により集めた。粗生成物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル (比率8 . 5 : 1 . 5) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去すると、純品の白色の固体の生成物が1 . 23 g (60 . 9 %) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 8 . 86 (t , 1H , J = 1 . 6 Hz) 、8 . 34 (m , 2H) 、8 . 22 (d , 2H , J = 8 . 8 Hz) 、8 . 12 (d , 2H , J = 8 . 8 Hz) 、7 . 74 (t , 1H , J = 7 . 6 Hz) 、7 . 58 (d , 2H , J = 8 . 8 Hz) 、7 . 32 (d , 2H , J = 8 . 8 Hz) 、2 . 36 (s , 3H , CH<sub>3</sub>) 、1 . 39 (s , 9H , 3 × CH<sub>3</sub>) ppm。

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz、CDCl<sub>3</sub>) : 169 . 16、165 . 41、164 . 63、163 . 96、163 . 63、162 . 04、155 . 95、153 . 71、130 . 30、130 . 07、129 . 95、128 . 75、127 . 18、126 . 41、125 . 43、125 . 22、125 . 16、122 . 82、121 . 45、120 . 99、35 . 40、31 . 36、21 . 43 ppm。

MS - EI (m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : 480 . 2、実測値 : 480 . 2。

#### 【0104】

ステップ3 : 4 - (5 - (3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェノール (YZ - I - 261) :

酢酸 4 - (5 - (3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) - フェニル (1 . 2 g、2 . 50 mmol) およびNaOH (0 . 2 g、1 . 0 mLの水中) を、THF (35 . 0 mL) の中に加えた。その反応液を加熱して還流させ、1時間還流状態に保った。還流をさせている間に、黄色の固体物が現れた。冷却して室温としてから、その反応混合物に濃HCl (3 . 0 mL) を加えた。反応溶媒を除去してから、水 (80 . 0 mL) を加えた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。真空下に乾燥させると、白色の固体の生成物が1 . 10 g (100 %) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz、DMSO - d<sub>6</sub>) : 10 . 38 (s , 1H) 、8 . 67 (s , 1H) 、8 . 31 (m , 2H) 、8 . 07 (d , 2H , J = 8 . 4 Hz) 、7 . 99 (d , 2H , J = 8 . 4 Hz) 、7 . 85 (t , 1H , J = 7 . 6 Hz) 、7 . 63 (d , 2H , J = 8 . 4 Hz) 、6 . 98 (d , 2H , J = 8 . 4 Hz) 、1 . 33 (s , 9H , 3 × CH<sub>3</sub>) ppm。

#### 【0105】

ステップ4 : 2 - (4 - (ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメトキシ) フェニル) - 5 - (3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (YZ - I - 281) :

4 - (5 - (3 - (5 - (4 - tert - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェノール (1 . 0 g、2 . 28 mmol) および4 - メチルベンゼンスルホン酸ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル (1 . 6 g、5 . 75 mmol) のDMF (50 . 0 mL) の中の溶液に、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 . 24 g、13 . 01 mmol) を窒素下室温で添加した。その反応を、100 で2時間実施した。冷却して室温としてから、そ

10

20

30

40

50

の反応混合物の中に水(150.0 mL)を加えた。褐色固体の沈殿物を濾過により集め、メタノールを用いて洗浄し、次いで真空下に乾燥させた。粗生成物を、溶出液としてジクロロメタン/酢酸エチル(比率9.3:0.7)を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン/メタノールから再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が、1.12 g (90.3%) の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.85 (t, 1H, J = 1.6 Hz)、8.32 (dd, 2H, J<sub>1</sub> = 7.6 Hz, J<sub>2</sub> = 1.6 Hz)、8.10 (m, 4H)、7.72 (t, 1H, J = 7.6 Hz)、7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.05 (m, 2H)、6.22~5.98 (m, 2H, C=C-H, endoおよびexo)、4.14~3.62 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>, endoおよびexo)、3.07 (s, br)、2.89 (m, br)、2.60 (m, br)、1.95 (m)、1.50 (m)、1.39 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>)、1.40~1.23 (m)、0.67 (m) ppm。  
10

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.11、165.02、163.43、163.12、162.14、155.64、137.75、136.92、136.33、132.20、129.94、129.56、129.53、128.83、128.79、126.90、126.12、125.16、125.06、124.81、120.75、115.83、115.05、72.47、71.71、49.43、45.04、43.85、43.66、42.21、41.58、38.46、38.24、35.11、31.09、29.60、28.99 ppm。  
20

MS (m/z) : [M+1]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 545.3、実測値: 545.2。

元素分析計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、74.98 : H、5.92 : N、10.29。実測値: C、74.99 : H、5.76 : N、10.18。

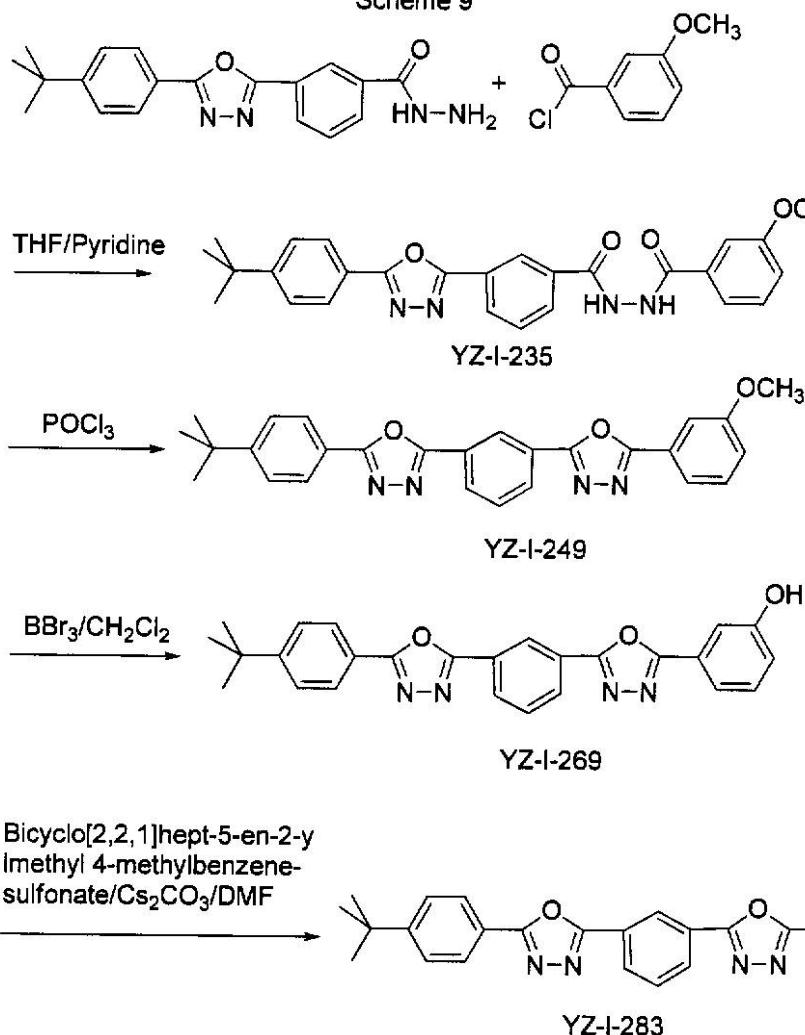
### 【0106】

#### 調製実施例8

#### YZ-I-283の合成

【化33】

Scheme 9



ステップ1：3 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) - N ' - (3 - メチオキシベンゾイル) ベンゾヒドラジン (YZ - I - 235) :

3 - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ベンゾヒドラジン (1 . 5 g、4 . 46 mmol) の、無水テトラヒドロフラン (50 . 0 mL) および DMF (5 . 0 mL) の中の溶液に、塩化3 - メトキシベンゾイル (0 . 8 g、4 . 69 mmol) を窒素下室温で徐々に添加した。塩化3 - メトキシベンゾイルを添加している間に、白色の固体物が現れた。その反応混合物を室温で21時間攪拌してから、ピリジン (10 . 0 mL) を加え、さらに1時間攪拌した。次いで、その反応混合物の中に水 (300 . 0 mL) を添加した。白色の固体物を濾過により集め、真空中に一夜乾燥させると、1 . 9 g (90 . 4 %) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H NMR (400 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) : 10 . 83 (s, br, 1H, NH)、10 . 64 (s, br, NH)、8 . 66 (s, 1H)、8 . 34 (d, 1H, J = 7 . 6 Hz)、8 . 17 (d, 1H, J = 7 . 6 Hz)、8 . 07 (d, 2H, J = 8 . 0 Hz)、7 . 80 (t, 1H, J = 7 . 6 Hz)、7 . 65 (d, 2H, J = 8 . 0 Hz)、7 . 54 ~ 7 . 43 (m, 3H)、7 . 17 (d, 1H, J = 8 . 0 Hz)、3 . 83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、1 . 33 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>) ppm.

【0107】

ステップ2：2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (3 - (5 - (3 - メトキシフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキ

40

50

## サジアゾール( Y Z - I - 2 4 9 ) :

3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) - N ' - ( 3 - メトキシベンゾイル ) ベンゾヒドラジン ( 1 . 7 5 g , 3 . 7 2 m mol ) を P O C l <sub>3</sub> ( 1 5 . 0 mL ) の中に加えた。その反応物を加熱して 9 0 とし、この温度で 4 時間保った。室温に冷却してから、氷水 ( 3 0 0 . 0 mL ) の中にその反応混合物を徐々に滴下した。形成された白色の固体物を真空濾過により集めた。粗製生成物を乾燥させ、溶出液としてジクロロメタン / 酢酸エチル ( 比率 9 : 1 ) を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去すると、純品の白色の固体の生成物が 1 . 1 8 g ( 7 0 . 2 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 8 . 8 6 ( t , 1 H , J = 1 . 6 H z ) 10  
、 8 . 3 4 ( d t , 2 H , J <sub>1</sub> = 7 . 6 H z , J <sub>2</sub> = 1 . 6 H z ) 、 8 . 1 1 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 7 3 ( m , 3 H ) 、 7 . 5 7 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 4 7 ( t , 1 H , J = 7 . 6 H z ) 、 7 . 3 2 ( d d , 1 H , J <sub>1</sub> = 7 . 6 H z , J <sub>2</sub> = 1 . 6 H z ) 、 3 . 9 3 ( s , 3 H , O C H <sub>3</sub> ) 、 1 . 3 9 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m 。

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 1 6 5 . 1 1 、 1 6 4 . 9 4 、 1 6 3 . 6 2 、 1 6 3 . 3 4 、 1 5 9 . 9 5 、 1 5 5 . 6 4 、 1 3 0 . 2 6 、 1 2 9 . 9 7 、 1 2 9 . 7 4 、 1 2 6 . 8 9 、 1 2 6 . 1 0 、 1 2 5 . 1 0 、 1 2 4 . 9 2 、 1 2 4 . 9 0 、 1 2 4 . 6 5 、 1 2 0 . 7 0 、 1 1 9 . 4 2 、 1 1 8 . 4 2 、 1 1 1 . 6 0 、 5 5 . 5 6 、 3 5 . 1 0 、 3 1 . 0 8 p p m 。

M S - E I ( m / z ) : [ M ] <sup>+</sup> 計算値 ( C <sub>2</sub> <sub>8</sub> H <sub>2</sub> <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) : 4 5 2 . 2 、 実測値 : 4 5 2 . 2 。

## 【 0 1 0 8 】

ステップ 3 : 3 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェノール ( Y Z - I - 2 6 9 ) :

2 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 5 - ( 3 - ( 5 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( 1 . 0 g , 2 . 2 1 m m o l ) のジクロロメタン ( 3 0 . 0 mL ) の中の溶液に、 B B r <sub>3</sub> ( 1 6 . 0 mL 、ジクロロメタン中 1 M ) を - 7 8 ( ドライアイス / アセトン ) 窒素下に滴下により添加した。 B B r <sub>3</sub> 溶液を添加してから、その反応液を室温とし、室温で 7 時間保った。その反応混合物を氷水 ( 1 5 0 . 0 mL ) の中に注いだ。ジクロロメタンを減圧下に蒸発させた。その白色の固体物を濾過により集めた。真空下に乾燥せると、白色の固体の生成物が 0 . 9 8 g ( 1 0 0 % ) の収量で得られた。

: 1 0 . 0 2 ( s , 1 H ) 、 8 . 6 8 ( s , 1 H ) 、 8 . 3 1 ( m , 2 H ) 、 8 . 0 7 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 8 6 ( t , 1 H , J = 8 . 0 H z ) 、 7 . 6 3 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 5 8 ( d , 1 H , J = 7 . 6 H z ) 、 7 . 5 3 ( s , 1 H ) 、 7 . 4 2 ( t , 1 H , J = 7 . 6 H z ) 、 7 . 0 3 ( d d , 1 H , J <sub>1</sub> = 7 . 6 H z , J <sub>2</sub> = 1 . 6 H z ) 、 1 . 3 2 ( s , 9 H , 3 × C H <sub>3</sub> ) p p m 。

## 【 0 1 0 9 】

ステップ 4 : 2 - ( 3 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 エン - 2 - イルメトキシ ) フェニル ) - 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( Y Z - I - 2 8 3 ) :

3 - ( 5 - ( 3 - ( 5 - ( 4 - t e r t - プチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェノール ( 0 . 9 2 g , 2 . 1 0 m m o l ) および 4 - メチルベンゼンスルホン酸ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル ( 1 . 6 g , 5 . 7 5 m m o l ) の D M F ( 4 5 . 0 mL ) の中の溶液に、 C s <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> ( 4 . 5 g , 1 3 . 8 1 m m o l ) を窒素下室温で添加した。その反応を、 1 0 0 度で 2 時間実施した。冷却して室温としてから、そ

10

20

30

40

50

の反応混合物の中に水(100.0mL)を加えた。褐色固体の沈殿物を濾過により集め、メタノールを用いて洗浄し、次いで真空下に乾燥させた。粗生成物を、溶出液としてジクロロメタン/酢酸エチル(比率9.3:0.7)を使用したシリカゲルカラムによって精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン/メタノールから再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が、収量0.97g(85.1%)の量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.86(m, 1H), 8.34(dd, 2H, J<sub>1</sub> = 8.0Hz, J<sub>2</sub> = 1.6Hz), 8.11(d, 2H, J = 8.4Hz), 7.73(m, 2H), 7.67(m, 1H), 7.58(d, 2H, J = 8.4Hz), 7.45(m, 1H), 7.12(m, 1H), 6.22~5.99(m, 2H, C=C-H, endoおよびexo), 4.17~3.64(m, 2H, OCH<sub>2</sub>, endoおよびexo), 3.09(s, br), 2.91(m, br), 2.61(m, br), 1.95(m), 1.52(m), 1.39(s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>), 1.40~1.23(m), 0.68(m) ppm。 10

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.14, 163.65, 163.38, 159.57, 155.67, 137.68, 136.90, 136.38, 132.29, 130.26, 129.99, 129.77, 129.71, 126.92, 126.13, 125.13, 124.98, 124.94, 124.61, 120.73, 119.31, 119.22, 118.90, 112.29, 72.57, 71.78, 49.42, 45.06, 43.87, 43.69, 42.23, 41.60, 38.54, 38.32, 35.12, 31.10, 29.62, 28.99 ppm。 20

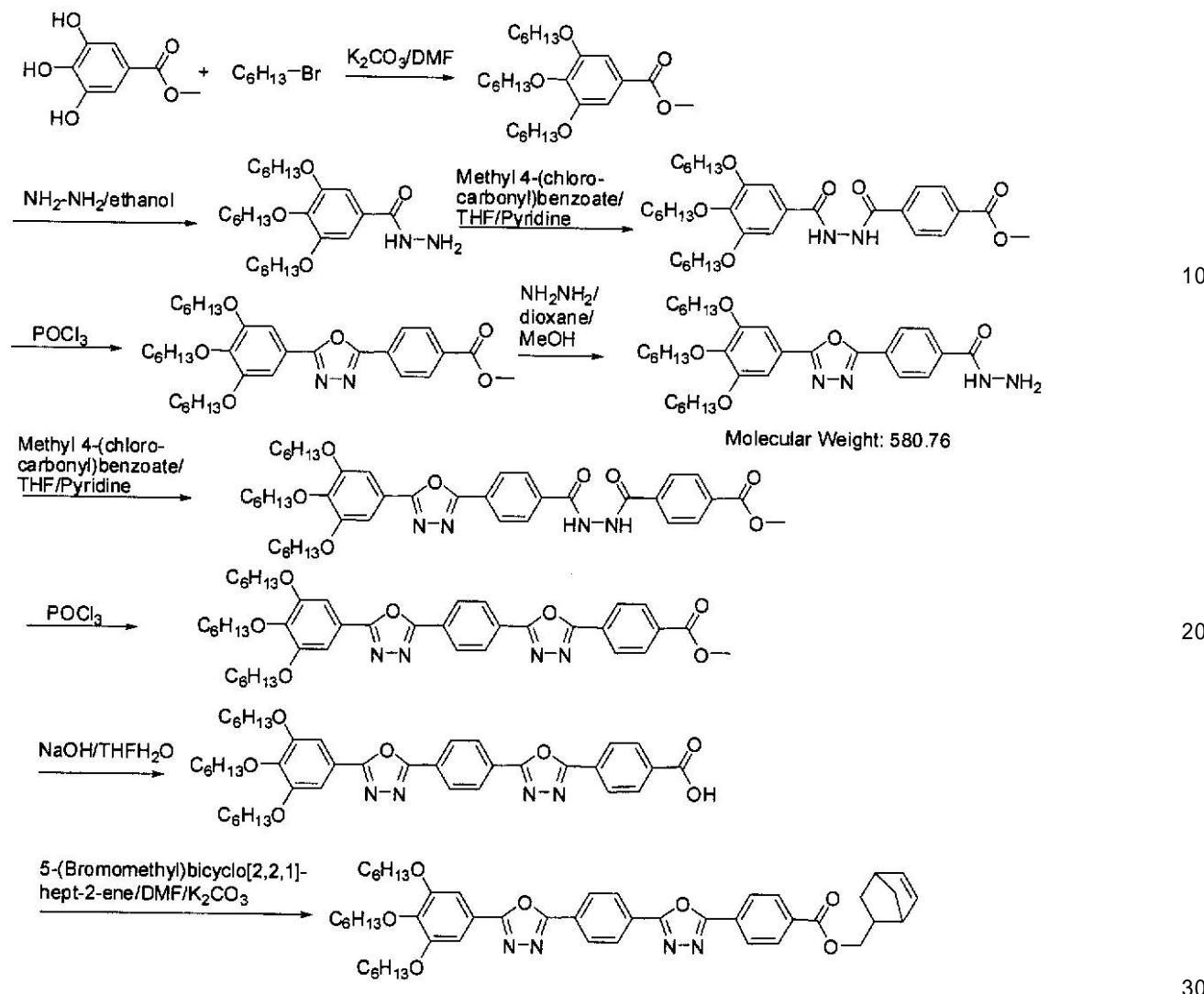
MS (m/z) : [M+1]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 545.3、実測値: 545.2。

元素分析計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、74.98 : H、5.92 : N、10.29。実測値: C、74.77 : H、6.02 : N、10.27。

【0110】

調製実施例9

【化34】



ステップ1：3，4，5 - トリス（ヘキサニルオキシ）安息香酸メチル（YZ-2-37）：

テフロン（登録商標）コートした磁気攪拌バーを入れた250mL丸底フラスコの中に、150mLのDMFおよび60.0g（363.48mmol）の1-ブロモヘキサンを入れた。その混合物に窒素を吹き込み、60.0gの無水K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および20g（108.61mmol）の3，4，5 - トリヒドロキシ安息香酸メチル1を添加し、N<sub>2</sub>吹き込みを続けた。その混合物を、N<sub>2</sub>雰囲気下で攪拌しながら、80°で24時間加熱した。TLC分析によりその反応の完了を判定した。その反応混合物を冷却して室温とした。水（700mL）を加え、エーテルを用いて生成物を抽出した。水を用いてその有機相を洗浄した。有機相を分離し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。溶媒を蒸発させてから、粗生成物を、溶出液としてヘキサン：酢酸エチル（9.5:0.5）を使用したシリカゲルに通した。生成物が、黄色の液状物として44.4g（93.6%）得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.27 (s, 2H)、4.01 (m, 6H, 3×OCH<sub>2</sub>)、3.89 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>)、1.82 (m, 4H, 2×CH<sub>2</sub>)、1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)、1.48 (m, 6H, 3×CH<sub>2</sub>)、1.22 (m, 12H, 6×CH<sub>2</sub>)、0.90 (m, 9H, 3×CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166.90、152.77、142.26、124.60、107.87、73.43、69.09、52.06、31.69、31.52、30.23、29.21、25.74、25.71、25.67、22.50

. 6 5 、 2 2 . 5 9 、 1 4 . 0 0 p p m 。

【 0 1 1 1 】

ステップ 2 : 3 , 4 , 5 - トリス (ヘキサニルオキシ) 安息香酸ヒドラジド ( Y Z - 2 - 8 5 ) :

25.0 g の 3 , 5 - ビス (ヘキサニルオキシ) 安息香酸メチル ( 57.26 mmol ) と過剰量のヒドラジン - 水和物 ( 50.0 mL ) との混合物をエタノール ( 200 mL ) 中に溶解させてから、その混合物を 80 °C で 24 時間加熱した。反応が終了してから、その反応混合物の中に水 ( 200 mL ) を注入すると、生成物が沈殿した。白色の固体物を集め、真空下に乾燥させた。エタノール / 水から再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が得られた。生成物の収量は 23.7 g ( 94.8 % ) であった。

10

<sup>1</sup> H - NMR ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : 7.85 ( s , 1H, NH ) 、 6.97 ( s , 2H ) 、 3.97 ( m , 8H, 3 × OCH<sub>2</sub> および NH<sub>2</sub> ) 、 1.79 ( m , 6H, 3 × CH<sub>2</sub> ) 、 1.46 ( m , 6H, 3 × CH<sub>2</sub> ) 、 1.32 ( m , 12H, 6 × CH<sub>2</sub> ) 、 0.90 ( t , 9H, 3 × CH<sub>3</sub> , J = 7.0 Hz ) p p m 。

<sup>13</sup> C - NMR ( 126 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : 168.65 、 153.08 、 141.21 、 127.36 、 73.43 、 69.17 、 31.65 、 31.48 、 30.17 、 29.20 、 25.67 、 25.63 、 22.60 、 22.54 、 14.00 、 13.96 p p m 。

元素分析計算値 ( C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( 436.63 ) ) : C, 68.77 : H, 10.16 : N, 6.42 。実測値 : C, 68.40 : H, 9.99 : N, 6.35 。

20

【 0 1 1 2 】

ステップ 3 : 4 - ( 2 - ( 3 , 4 , 5 - トリス (ヘキシルオキシ) ベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル ( Y Z - 2 - 73' ) :

3 , 4 , 5 - トリス (ヘキサニルオキシ) 安息香酸ヒドラジド ( 11.0 g, 25.19 mmol ) の THF ( 100.0 mL ) の中の溶液に、 0 °C で、 4 - ( クロロカルボニル ) 安息香酸メチル ( 5.0 g, 25.18 mmol ) を添加した。その反応液を、 0 °C で 2 時間、次いで室温で 6 時間保った。ピリジン ( 10.0 mL ) を添加した。ピリジンを添加した 20 分後に、その反応混合物の中に水 ( 200.0 mL ) を加え、固体の粗生成物を集めめた。乾燥させると、生成物が 14.7 g ( 97.5 % ) の収量で得られた。

<sup>1</sup> H - NMR ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : 10.35 ( s , 1H, NH ) 、 9.91 ( s , 1H, NH ) 、 8.02 ( d , 2H, J = 8.5 Hz ) 、 7.88 ( d , 2H, J = 8.5 Hz ) 、 7.07 ( s , 2H ) 、 3.98 ( t , 2H, OCH<sub>2</sub> , J = 6.5 Hz ) 、 3.93 ( s , 3H, OCH<sub>3</sub> ) 、 3.91 ( t , 4H, 2 × OCH<sub>2</sub> , J = 6.5 Hz ) 、 1.76 ( m , 6H, 3 × CH<sub>2</sub> ) 、 1.47 ( m , 6H, 3 × CH<sub>2</sub> ) 、 1.30 ( m , 12H, 6 × CH<sub>2</sub> ) 、 0.88 ( m , 9H, 3 × CH<sub>3</sub> ) p p m 。

30

<sup>13</sup> C - NMR ( 126 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : 166.03 、 165.60 、 164.48 、 153.11 、 141.77 、 134.88 、 133.30 、 129.72 、 127.40 、 125.46 、 105.63 、 73.46 、 69.09 、 52.43 、 31.71 、 31.53 、 30.24 、 29.24 、 25.69 、 22.66 、 22.58 、 14.06 、 13.99 p p m 。

40

【 0 1 1 3 】

ステップ 4 : 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス (ヘキシルオキシ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸メチル ( Y Z - 2 - 75' ) :

4 - ( 2 - ( 3 , 4 , 5 - トリス (ヘキシルオキシ) ベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル ( 14.0 g, 23.38 mmol ) を、 POC<sub>1</sub><sub>3</sub> ( 60.0 mL ) に加えた。その反応物を加熱して 80 °C とし、この温度で 4 時間保った。冷却後、氷水 ( 1500.0 mL ) の中にその反応混合物を徐々に添加した。粗生成物を黄色の固体物としてを集め、溶出液として酢酸エチル / ヘキサン ( 2 : 8 ) を使用したシリカゲルカラムにより精製した。純品の生成物が、 12.1 g ( 89.1 % ) の量で得られた。

<sup>1</sup> H - NMR ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : 8.23 ( d , 2H, J = 8.5 Hz )

50

、 8 . 2 0 ( d , 2 H , J = 8 . 5 H z ) 、 7 . 3 3 ( s , 2 H ) 、 4 . 0 9 ( t , 4 H , 2 x O C H 2 , J = 6 . 5 H z ) 、 4 . 0 5 ( t , 2 H , O C H 2 , J = 6 . 5 H z ) 、 3 . 9 7 ( s , 3 H , O C H 3 ) 、 1 . 8 6 ( m , 4 H , 2 x C H 2 ) 、 1 . 7 7 ( m , 2 H , C H 2 ) 、 1 . 5 2 ( m , 6 H , 3 x C H 2 ) 、 1 . 3 7 ( m , 1 2 H , 6 x C H 2 ) 、 0 . 9 2 ( m , 9 H , 3 x C H 3 ) p p m.

<sup>1</sup> <sup>3</sup> C - N M R ( 1 2 6 M H z , C D C l 3 ) : 1 6 6 . 1 4 、 1 6 5 . 2 1 、 1 6 3 . 6 1 、 1 5 3 . 6 0 、 1 4 1 . 5 2 、 1 3 2 . 6 7 、 1 3 0 . 2 2 、 1 2 7 . 7 3 、 1 2 6 . 7 8 、 1 1 8 . 1 4 、 1 0 5 . 4 4 、 7 3 . 6 2 、 6 9 . 3 6 、 5 2 . 4 9 、 3 1 . 7 0 、 3 1 . 5 3 、 3 0 . 2 6 、 2 9 . 2 4 、 2 5 . 7 3 、 2 5 . 7 0 、 2 2 . 6 8 、 2 2 . 6 2 、 1 4 . 0 8 、 1 4 . 0 3 p p m.

10

## 【 0 1 1 4 】

ステップ 5 : 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシルオキシ ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾヒドラジド ( Y Z - 2 - 8 3 ' ) :

4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシルオキシ ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) 安息香酸メチル ( 5 . 6 、 9 . 6 4 m m o l ) の M e O H / p - ジオキサン ( 6 0 . 0 m L : 6 0 . 0 m L ) の中の溶液に、 N H 2 N H 2 H 2 O ( 1 0 . 0 g 、 1 9 9 . 7 6 m m o l ) を 8 0 度で添加した。その反応液を 8 0 度で 1 4 時間保った。冷却後、水 ( 2 0 m L ) を添加した。その生成物を白色の固体として、濾過により集めた。乾燥させると、生成物が 5 . 1 g ( 9 1 . 1 % ) の量で得られた。

<sup>1</sup> H - N M R ( 5 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 8 . 1 9 ( d , 2 H , J = 8 . 5 H z ) 、 7 . 9 1 ( d , 2 H , J = 8 . 5 H z ) 、 7 . 8 0 ( s , 1 H , N H ) 、 7 . 3 0 ( s , 2 H ) 、 4 . 0 7 ( m , 8 H , 3 x O C H 2 および N H 2 ) 、 1 . 8 5 ( m , 4 H , 2 x C H 2 ) 、 1 . 7 7 ( m , 2 H , C H 2 ) 、 1 5 1 ( m , 6 H , 3 x C H 2 ) 、 1 . 3 6 ( m , 1 2 H , 6 x C H 2 ) 、 0 . 9 1 ( 9 H , 3 x C H 3 ) p p m.

20

<sup>1</sup> <sup>3</sup> C - N M R ( 1 2 6 M H z , C D C l 3 ) : 1 6 7 . 5 8 、 1 6 5 . 1 5 、 1 6 3 . 4 5 、 1 5 3 . 5 7 、 1 4 1 . 4 6 、 1 3 5 . 2 2 、 1 2 7 . 6 1 、 1 2 7 . 0 8 、 1 2 6 . 8 5 、 1 1 8 . 0 7 、 1 0 5 . 3 5 、 7 3 . 6 2 、 6 9 . 3 3 、 3 1 . 6 9 、 3 1 . 5 2 、 3 0 . 2 3 、 2 9 . 2 3 、 2 5 . 7 1 、 2 5 . 6 7 、 2 2 . 6 5 、 2 2 . 5 9 、 1 4 . 0 6 、 1 4 . 0 2 p p m.

30

## 【 0 1 1 5 】

ステップ 6 : 4 - ( 2 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシルオキシ ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾイル ) - ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル :

4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシルオキシ ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾヒドラジド ( 4 . 0 g 、 6 . 8 9 m m o l ) の T H F ( 1 0 0 . 0 m L ) の中の溶液に、 4 - ( クロロカルボニル ) 安息香酸エステル ( 1 . 4 g 、 7 . 0 5 m m o l ) を 0 度で添加した。その反応液を、 0 度で 2 時間、次いで室温で 6 時間保った。ピリジン ( 1 0 . 0 m L ) を添加した。ピリジンを添加してから 2 0 分後に、反応混合物の中に水 ( 2 0 0 . 0 m L ) を加えた。粗生成物を白色の固体として集めた。真空下に乾燥させると、生成物が 4 . 8 g ( 9 2 . 3 % ) の収量で得られた。

40

<sup>1</sup> H - N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 9 . 9 1 ( d , 1 H , N H , J = 4 . 4 H z ) 、 9 . 8 3 ( d , 1 H , N H , J = 4 . 4 H z ) 、 8 . 2 0 ( d , 2 H , J = 8 . 0 H z ) 、 8 . 1 0 ( d , 2 H , J = 8 . 0 H z ) 、 8 . 0 1 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 9 3 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 3 1 ( s , 2 H ) 、 4 . 0 5 ( m , 6 H , 3 x O C H 2 ) 、 3 . 9 5 ( s , 3 H , O C H 3 ) 、 1 . 8 6 ~ 1 . 7 3 ( m , 6 H , 3 x C H 2 ) 、 1 . 5 1 ( m , 6 H , 3 x C H 2 ) 、 1 . 3 6 ( m , 1 2 H , 6 x C H 2 ) 、 0 . 9 1 ( m , 9 H , 3 x C H 3 ) p p m.

<sup>1</sup> <sup>3</sup> C - N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 1 6 7 . 5 8 、 1 6 5 . 1 5 、 1 6 3 . 4 5 、 1 5 3 . 5 7 、 1 4 1 . 4 6 、 1 3 5 . 2 2 、 1 2 7 . 6 1 、 1 2 7 . 0 8 、 1 2 6 . 8 5 、 1 1 8 . 0 7 、 1 0 5 . 3 5 、 7 3 . 6 2 、 6 9 . 3 3 、 3 1 . 6 9 、 3 1

50

. 5 2 、 3 0 . 2 3 、 2 9 . 2 3 、 2 5 . 7 1 、 2 5 . 6 7 、 2 2 . 6 5 、 2 2 . 5 9 、  
1 4 . 0 6 、 1 4 . 0 2 p p m 。

### 【 0 1 1 6 】

ステップ 7 :

4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル - 1 , 3 , 4  
- オキサジアール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル )  
安息香酸メチル :

4 - ( 2 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル ) - 1 , 3  
, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) ベンゾイル ) ヒドラジンカルボニル ) 安息香酸メチル ( 4 . 7 g 、 6 . 3 2 m m o l ) を、 P O C l 3 ( 6 0 . 0 m L ) に加えた。その反応  
物を加熱して 8 0 とし、この温度で 4 時間保った。冷却後、氷水 ( 4 0 0 . 0 m L ) の中にその反応混合物を徐々に添加した。粗生成物を黄色の固体として集め、溶出液として酢酸エチル / ヘキサン ( 2 : 8 ) を使用したシリカゲルカラムにより精製した。純品の  
生成物が 4 . 1 2 g ( 8 9 . 8 % ) の量で得られた。

<sup>1</sup> H - N M R ( 4 0 0 M H z 、 C D C l 3 ) : 8 . 3 3 ( s , 4 H ) 、 8 . 2 5 ( d ,  
2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 8 . 2 3 ( d , 2 H , J = 8 . 4 H z ) 、 7 . 3 4 ( s , 2 H )  
) 、 4 . 0 8 ( m , 6 H , 3 × O C H 2 ) 、 3 . 9 8 ( s , 3 H , O C H 3 ) 、 1 . 8 6  
~ 1 . 7 3 ( m , 6 H , 3 × C H 2 ) 、 1 . 5 1 ( m , 6 H , 3 × C H 2 ) 、 1 . 3 7 ( m ,  
1 2 H , 6 × C H 2 ) 、 0 . 9 2 ( m , 9 H , 3 × C H 3 ) p p m 。

<sup>1</sup> <sup>3</sup> C - N M R ( 1 0 0 M H z 、 C D C l 3 ) : 1 6 6 . 0 1 、 1 6 5 . 2 4 、 1 6 4  
. 2 5 、 1 6 4 . 1 6 、 1 6 3 . 4 1 、 1 5 3 . 6 3 、 1 4 1 . 6 2 、 1 3 3 . 0 6 、 1  
3 0 . 3 3 、 1 2 7 . 5 8 、 1 2 7 . 5 0 、 1 2 7 . 3 2 、 1 2 6 . 9 5 、 1 2 6 . 9 0  
、 1 2 6 . 1 4 、 1 1 8 . 0 6 、 1 0 5 . 4 8 、 7 3 . 6 2 、 6 9 . 3 9 、 5 2 . 5 3 、  
3 1 . 7 1 、 3 1 . 5 4 、 3 0 . 2 6 、 2 9 . 2 5 、 2 5 . 7 3 、 2 5 . 6 9 、 2 2 . 6  
6 、 2 2 . 6 0 、 1 4 . 0 7 、 1 4 . 0 2 p p m 。

### 【 0 1 1 7 】

ステップ 8 : 4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル )  
- 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール  
- 2 - イル ) 安息香酸 ( Y Z - I - 1 7 7 ) :

4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル - 1 , 3 ,  
4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル )  
安息香酸メチル ( 4 . 0 g 、 5 . 5 2 m m o l ) を、 T H F ( 1 8 0 . 0 m L ) およびメタノール ( 6 0 . 0 m L ) の中に加えた。出発物質が T H F / メタノールの中に溶解してから、この溶液混合物に N a O H ( 6 . 0 g 、 3 . 0 m L の水中) を室温で加えた。  
N a O H 溶液を添加している間に、黄色の固体物が現れた。その反応液を室温で 2 5 時間保った。 H C l ( 2 0 0 . 0 m L 、 2 M ) を添加した。 H C l を添加している間に、黄色の固体物が消えた。さらに H C l 溶液を加えていくと、黄色の固体生成物が現れた。その黄色の固体生成物を濾過により集めた。真空下に乾燥させると、生成物が 3 . 6 g ( 9 2 . 3 % ) の収量で得られた。この生成物は、さらなる精製をすることなく、次のステップに使用することができた。

### 【 0 1 1 8 】

ステップ 9 : 4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル )  
- 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール  
- 2 - イル ) 安息香酸ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 エン - 2 - イルメチル ( Y  
Z - I - 1 7 9 )

4 - ( 5 - ( 4 - ( 5 - ( 3 , 4 , 5 - トリス ( ヘキシリオキシ ) フェニル ) - 1 , 3  
, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル ) フェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 -  
イル ) 安息香酸 ( 1 . 0 g 、 1 . 4 1 m m o l ) および 5 - ( ブロモメチル ) ビシクロ [  
2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - エン ( 0 . 6 g 、 3 . 2 1 m m o l ) の D M F ( 2 5 . 0 m L )  
の中の溶液に、 K 2 C O 3 ( 2 . 0 g 、 1 4 . 4 7 m m o l ) を室温で添加した。その

10

20

30

40

50

反応を、100℃で48時間実施した。冷却して室温としてから、その反応混合物の中に水(150.0mL)を加えた。濾過により白色の固体沈殿物を集め、真空下に乾燥させた。ジクロロメタン/酢酸エチル(比率9:1)を用いて溶出させる、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、その粗生成物を精製した。溶媒を蒸発させてから、白色の固体物をジクロロメタン/メタノールから再結晶させ、最後に真空下に乾燥させた。純品の生成物が白色の固体物として1.06g(93.0%)の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.32(s, 4H), 8.21(m, 4H), 7.34(s, 2H), 6.24~6.02(m, 2H, C=C-H, endoおよびexo)、4.48~3.96(m, 14H)、2.90(m, br)、2.85(s, br)、2.59(m, br)、1.97~1.75(m, 7H)、1.54(m, 7H)、1.42(s, 14H)、0.94(m, 9H)、0.68(m) ppm。

<sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.24, 165.03, 164.07, 163.94, 163.20, 153.45, 141.49, 137.66, 136.91, 135.99, 133.35, 131.95, 130.16, 127.45, 127.37, 127.10, 126.80, 126.05, 117.97, 105.45, 73.62, 69.57, 69.42, 68.90, 49.49, 45.08, 44.05, 43.79, 42.30, 41.70, 38.14, 37.95, 31.81, 31.64, 30.37, 29.72, 29.37, 29.08, 25.85, 25.82, 22.79, 22.73, 14.22, 14.17 ppm。

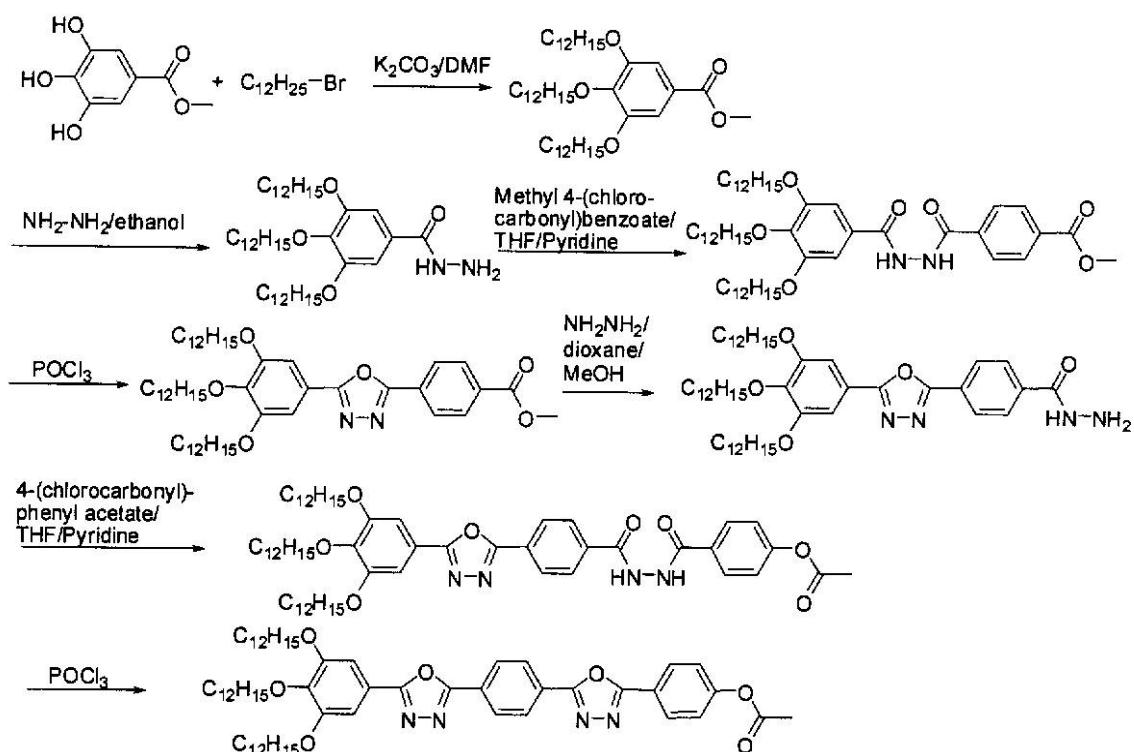
MS(m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>49</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) : 817.5、実測値: 817.6。

元素分析計算値(C<sub>49</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) : C、72.03; H、7.40; N、6.86。実測値: C、71.91; H、7.37; N、6.79。

### 【0119】

#### 調製実施例10

#### 【化35】



ステップ1: 3,4,5-トリス(ドデカニルオキシ)安息香酸メチル(YZ-2-43) :

10

20

30

40

50

テフロン(登録商標)コートした磁気攪拌バーを入れた 250 mL 丸底フラスコの中に、200 mL の DMF および 80.0 g (320.99 mmol) の 1-ブロモドデカンを入れた。その混合物に窒素を吹き込み、60.0 g の無水  $K_2CO_3$  および 18.0 g (97.75 mmol) の 3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸メチル 1 を添加し、 $N_2$  吹き込みを続けた。その混合物を、 $N_2$  雰囲気下で攪拌しながら、80°で 24 時間加熱した。 TLC 分析によりその反応の完了を判定した。その反応混合物を冷却して室温とした。水 (700 mL) を加え、エーテルを用いて生成物を抽出した。水を用いてその有機相を洗浄した。有機相を分離し、 $MgSO_4$  上で乾燥させた。溶媒を蒸発させてから、粗生成物を、溶出液としてヘキサン：酢酸エチル (9.5 : 0.5) を使用したシリカゲルに通した。生成物が黄色液状物として 64.6 g (95.9%) 得られた。

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、TMS、500 MHz) : 7.25 (s, 2H,  $\text{arom}$ )、4.01 (m, 6H,  $3 \times OCH_2$ )、3.89 (s, 3H,  $OCH_3$ )、1.81 (m, 4H,  $2 \times CH_2$ )、1.72 (m, 2H,  $CH_2$ )、1.47 (m, 6H,  $3 \times CH_2$ )、1.26 (m, 48H,  $24 \times CH_2$ )、0.88 (t, 9H,  $3 \times CH_3$ ,  $J = 7.5\text{ Hz}$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ 、126 MHz) : 166.93、152.77、142.22、124.60、107.85、73.45、69.09、52.10、31.91、30.30、29.71、29.68、29.63、29.56、29.38、29.35、29.27、26.06、26.03、22.69、14.12 ppm.

### 【0120】

ステップ 2 : 3,4,5-トリス(ドデカニルオキシ)安息香酸ヒドラジド (YZ-2-59) :

20.0 g の 3,4,5-ビス(ドデカニルオキシ)安息香酸メチル (29.02 mmol) と過剰量のヒドラジン-水和物 (38.0 mL) との混合物を、エタノール (250 mL) の中に溶解させてから、その混合物を 80°で 14 時間加熱した。反応が終了してから、その反応混合物の中に水 (280 mL) を注入すると、生成物が沈殿した。白色の固体物を集め、真空下に乾燥させた。エタノール / 水から再結晶させると、純品の白色の固体の生成物が得られた。その生成物の収量は 19.1 g (95.5%) であった。

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、TMS、500 MHz) : 7.61 (s, 1H, CONH)、6.95 (s, 2H,  $\text{arom}$ )、3.98 (m, 8H,  $3 \times OCH_2$ ,  $NH_2$ )、1.79 (m, 4H,  $2 \times CH_2$ )、1.73 (m, 2H,  $CH_2$ )、1.46 (m, 6H,  $3 \times CH_2$ )、1.26 (m, 48H,  $24 \times CH_2$ )、0.88 (t, 9H,  $3 \times CH_3$ ,  $J = 7.0\text{ Hz}$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ 、126 MHz) : 168.69、153.13、141.29、127.37、105.38、73.47、69.23、31.89、30.25、29.67、29.62、29.60、29.54、29.35、29.33、29.27、26.03、22.66、14.08 ppm.

元素分析計算値 ( $C_{43}H_{80}N_2O_4$  (689.11)) : C, 74.95 : H, 11.70 : N, 4.07。実測値 : C, 74.66 : H, 11.81 : N, 4.15。

### 【0121】

ステップ 3 : 4-(2-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)安息香酸メチル (YZ-2-73') :

3,4,5-トリス(ドデカニルオキシ)安息香酸ヒドラジド (10.0 g, 14.51 mmol) の THF (100.0 mL) の中の溶液に、4-(クロロカルボニル)安息香酸メチル (5.0 g, 25.18 mmol) を 0°で添加した。その反応液を、0°で 2 時間、次いで室温で 6 時間保った。ピリジン (10.0 mL) を添加した。ピリジンを添加した 20 分後に、その反応混合物の中に水 (200.0 mL) を加え、固体の粗生成物を集めた。乾燥させると、生成物が 14.7 g (97.5%) の収量で得られた。

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ) : 10.35 (s, 1H, NH)、9.91 (s, 1H, NH)、8.02 (d, 2H,  $J = 8.5\text{ Hz}$ )、7.88 (d, 2H,

10

20

30

40

50

$J = 8.5\text{ Hz}$ )、7.07(s, 2H)、3.98(t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J = 6.5\text{ Hz}$ )、3.93(s, 3H,  $\text{OCH}_3$ )、3.91(t, 4H,  $2 \times \text{OCH}_2$ ,  $J = 6.5\text{ Hz}$ )、1.76(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.47(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.30(m, 12H,  $6 \times \text{CH}_2$ )、0.88(m, 9H,  $3 \times \text{CH}_3$ ) ppm.  
 $^1\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 166.03, 165.60, 164.48, 153.11, 141.77, 134.88, 133.30, 129.72, 127.40, 125.46, 105.63, 73.46, 69.09, 52.43, 31.71, 31.53, 30.24, 29.24, 25.6 ppm.

## 【0122】

ステップ4: 4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸メチル:  
 10

4-(2-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)安息香酸メチル(10.0 g, 11.75 mmol)を、 $\text{POCl}_3$  (60.0 mL)に加えた。その反応物を加熱して80°とし、この温度で5時間保った。冷却後、氷水(800.0 mL)の中にその反応混合物を徐々に添加した。粗生成物を黄色の固体として集め、溶出液として酢酸エチル/ヘキサン(2:8)を使用したシリカゲルカラムにより精製した。純品の生成物が7.8 g (79.6%)の量で得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.21(ss, 4H)、7.33(s, 2H)、4.07(m, 6H,  $3 \times \text{OCH}_2$ )、3.98(s, 3H,  $\text{OCH}_3$ )、1.90~1.73(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.50(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.27(m, 48H,  $24 \times \text{CH}_2$ )、0.88(m, 9H,  $3 \times \text{CH}_3$ ) ppm.  
 20

## 【0123】

ステップ5: 4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジド:  
 10

4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸メチル(6.0、7.20 mmol)のMeOH/ジオキサン(60.0 mL: 100 mL)の中の溶液に、ヒドラジン水化物(10.0 g, 199.76 mmol)を80°で添加した。その反応液を80°で24時間保った。冷却後、水(200.0 mL)を添加した。その生成物を白色の固体として、濾過により集めた。乾燥させると、生成物が5.6 g (93.3%)の量で得られた。  
 30

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.21(d, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ )、7.92(d, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ )、7.59(s, 1H, NH)、7.31(s, 2H)、4.19(s, br, 2H,  $\text{NH}_2$ )、4.07~4.03(m, 6H,  $3 \times \text{OCH}_2$ )、1.89~1.74(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.51(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.27(m, 48H,  $24 \times \text{CH}_2$ )、0.88(9H,  $3 \times \text{CH}_3$ ) ppm。  
 40

## 【0124】

ステップ6: 酢酸4-(2-(4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)-ヒドラジンカルボニル)フェニル(YZ-I-211):  
 40

4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾヒドラジド(2.5 g, 3.00 mmol)のTHF(100.0 mL)の中の溶液に、酢酸4-(クロロカルボニル)フェニル(0.7 g, 3.52 mmol)を室温で添加した。その反応液を室温で21時間保った。反応混合物の中にピリジン(6.0 mL)を加えた。その反応混合物をさらに60分間攪拌した。反応混合物の中に水(300.0 mL)を添加した。粗生成物を白色の固体として集めた。真空下に乾燥させると、生成物が2.7 g (90.0%)の収量で得られた。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.69(d, 1H, NH,  $J = 4.4\text{ Hz}$ )、9.54(d, 1H, NH,  $J = 4.4\text{ Hz}$ )、8.20(d, 2H,  $J = 8.0\text{ Hz}$ )、8.03(d, 2H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ )、7.91(d, 2H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ ) ppm.  
 50

$\text{z}$ )、7.32(s, 2H)、7.20(d, 2H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ )、4.07(m, 6H,  $3 \times \text{OCH}_2$ )、2.33(s, 3H,  $\text{CH}_3$ )、1.90~1.73(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.50(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.27(m, 48H,  $24 \times \text{CH}_2$ )、0.88(m, 9H,  $3 \times \text{CH}_3$ ) ppm。

## 【0125】

## ステップ7：

酢酸4-(5-(4-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル(YZ-I-219)：

酢酸4-(2-(4-(5-(3,4,5-トリス(ドデシルオキシ)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイル)ヒドラジンカルボニル)フェニル(2.5g、2.51mmol)を、 $\text{POCl}_3$ (35.0mL)に添加した。その反応物を加熱して100とし、この温度で5時間保った。冷却後、氷水(400.0mL)の中にその反応混合物を徐々に添加した。粗生成物を黄色の固体として集め、溶出液としてジクロロメタン/酢酸エチル(9:1)を使用したシリカゲルカラムにより精製した。純品の生成物が1.23g(50.2%)の量で得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ )：8.32(s, 4H)、8.21(d, 2H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ )、7.34(s, 2H)、7.32(d, 2H,  $J = 8.8\text{ Hz}$ )、4.11~4.04(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、2.36(s, 3H,  $\text{CH}_3$ )、1.90~1.75(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.504(m, 6H,  $3 \times \text{CH}_2$ )、1.27(m, 48H,  $24 \times \text{CH}_2$ )、0.88(m, 9H,  $3 \times \text{CH}_3$ )、0.68(m) ppm。

$^{13}\text{C NMR}$ (100MHz、 $\text{CDCl}_3$ )：168.89、165.22、164.37、163.77、163.47、153.63、153.45、141.57、128.44、127.48、126.70、126.36、122.57、121.17、118.09、105.46、73.64、69.38、31.09、30.32、29.73、29.69、29.65、29.63、29.57、29.40、29.35、29.30、26.08、22.68、21.16、14.11 ppm。

MS-EI( $m/z$ )：[M]<sup>+</sup> 計算値( $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_7$ )：976.7、実測値：976.5。

10

20

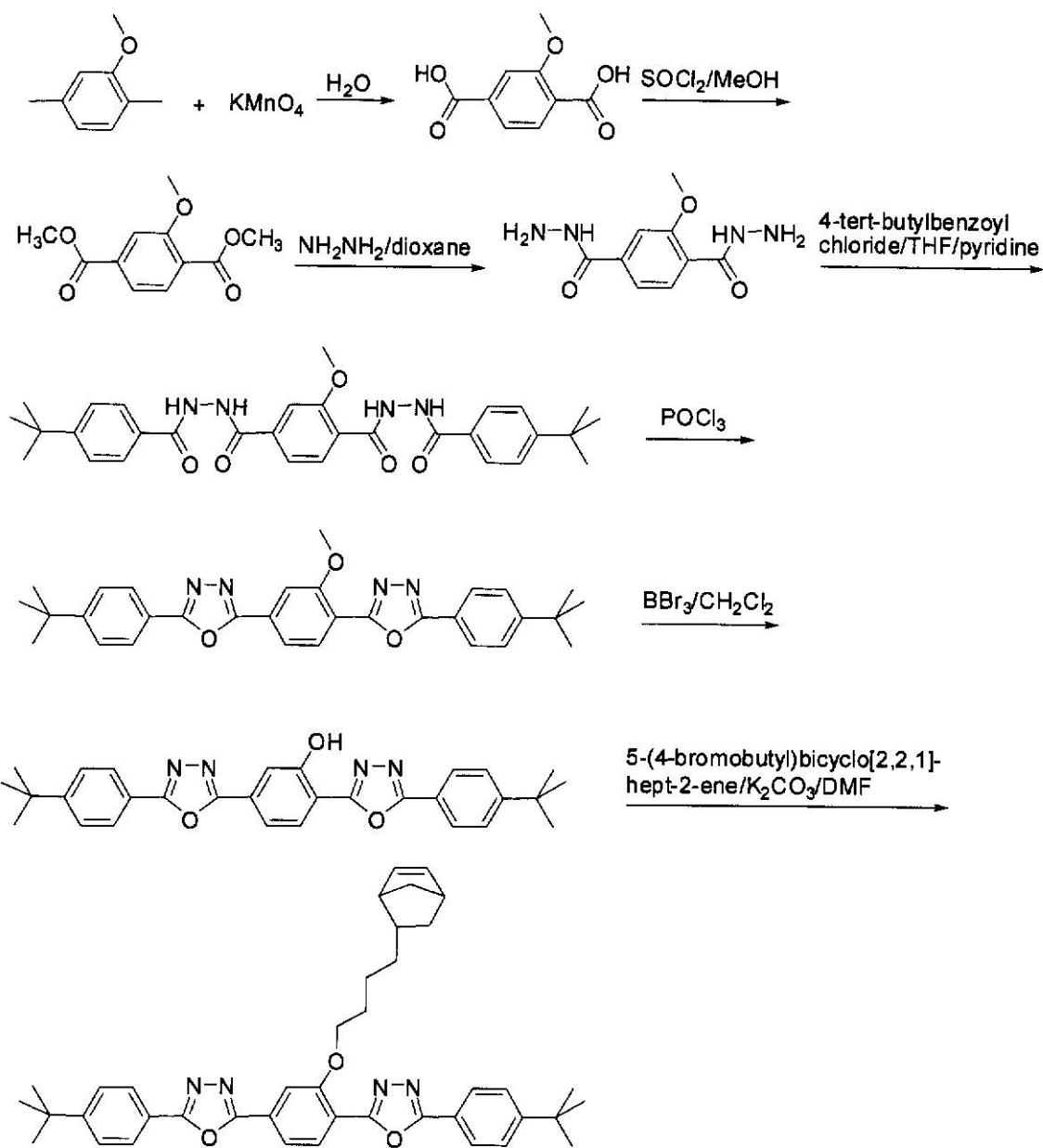
30

## 【0126】

## 調製実施例11

SKP-I-ODZ-31の合成

【化36】



ステップ1：2-メトキシテレフタル酸（SKP-I-ODZ-20）：

2,5-ジメチルアニソール（30.0 g、220.5 mmol）、過マンガン酸カリウム（120 g、760 mmol）および1000 mLの水を丸底フラスコの中に入れ、6時間還流させた。冷却して室温としてから、その反応液を500 mLの氷冷エタノールの中に注ぎ込み、次いで1/2時間攪拌した。その混合物を濾過、濃縮してから、塩酸を用いて酸性化させた。形成された白色の沈殿物を濾過により集め、乾燥させた。収量 = 19.7 g (46%)。報告されている収率は50%である。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz、アセトン-d<sub>6</sub>) : 11.40 (s, br, 2H)、7.91 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.73 (d, 1H, J = 3.2 Hz)、7.69 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 2.4 Hz, J<sub>2</sub> = 7.6 Hz)、4.04 (s, 3H) ppm。

【0127】

ステップ2：2-メトキシテレフタル酸ジメチル（SKP-I-ODZ-23）：

2-メトキシテレフタル酸（10.0 g、51.02 mmol）を400 mLのメタノ

40

50

ールの中に溶解させた。50mLのSOCl<sub>2</sub>を、滴下ロートを使用して滴下により加えた。その反応液を室温で15時間攪拌してから、過剰の水の中に注ぎ込んだ。白色のスラリーが得られたので、30%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を用いてその混合物を中和し、濾過し、次いで大量の水で洗浄した。真空下に乾燥させると、8.80g(77%)の白色の固形物が得られた。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.80(d, 1H, J = 8.4Hz)、7.64(m, 2H)、3.96(s, 3H)、3.94(s, 3H)、3.91(s, 3H) ppm。

### 【0128】

ステップ3：2-メトキシテレフタロヒドラジド(SKP-I-ODZ-24)：

2-メトキシテレタル酸ジメチル(5.0g、22.3mmol)を25mLのp-ジオキサンに溶解させ、次いで8.88mLのヒドラジン-水和物を添加した。その反応液を85°で7時間攪拌した。冷却して室温としてから、300mLの水を加えた。生成した白色の固形物を濾過し、水を用いて洗浄し、乾燥させた。収量=4.6g(92%)。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 9.89(s, br, 1H)、9.31(s, br, 1H)、7.64(s, br, 1H)、7.47(m, 2H)、4.54(s, 2H)、3.88(s, 2H) ppm。

### 【0129】

ステップ4：N<sup>1</sup>、N<sup>4</sup>-ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)-2-メトキシテレフタロヒドラジド(SKP-I-ODZ-25)：

2-メトキシテレフタロヒドラジド(4.0g、17.86mmol)を125mLの脱水テトラヒドロフランに溶解させてから、7.02mL(35.8mmol)の塩化4-tertブチルベンゾイルを滴下により加えた。その反応液を室温で7時間攪拌し、その後で、10mLのピリジンを加え、さらに1/2時間攪拌してから、それを500mLの水の中に注ぎ込んだ。得られた白色の沈殿物を濾過により集め、大量の水を用いて洗浄した。12時間真空下に乾燥させると、8.5g(87%)の白色固形物が得られた。

MS-EI(m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) : 544、実測値: 544。

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.65(s, 1H)、10.58(s, 1H)、10.49(s, 1H)、10.15(s, 1H)、8.04(d, 1H, J = 8.4Hz)、7.79~7.88(m, 5H)、7.49~7.64(m, 5H)、3.97(s, 3H)、1.31(s, 18H) ppm。

<sup>13</sup>C NMR(75.5MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 166.43、165.93、165.70、164.96、157.54、155.49、155.38、145.19、144.05、136.81、131.13、130.43、128.07、127.36、126.03、125.96、125.85、120.29、111.61、56.78、55.62、35.41、31.61 ppm。

元素分析計算値(C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) : C、68.36 : H、6.66 ; 10.29。実測値 : C、65.16 : H、6.62 : N、9.78。

### 【0130】

ステップ5：5,5'-(2-メトキシ-1,4-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾール)(SKP-I-ODZ-27) :

N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)-2-メトキシテレフタロヒドラジド(2.0g、3.68mmol)を75mLのPOCl<sub>3</sub>中に懸濁させ、その反応液を96°で8時間還流させた。その反応の間に、固形物のSKP-I-ODZ-25はPOCl<sub>3</sub>の中に完全に溶解した。冷却して室温としてから、その混合物を250mLの氷水混合物の中に注ぎ込んだ。形成された淡黄色の固形物を濾過により集め、真空下に乾燥させた。反応収量は1.75g(94%)である。

MS-EI(m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値(C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 508、実測値: 508。

0 8。

<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.22 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、8.08~8.11 (m, 4H)、7.89 (s, 1H)、7.83 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 1.6 Hz, J<sub>2</sub> = 8.0 Hz, 1H)、7.56~7.59 (m, 4H)、4.14 (s, 3H)、1.39 (s, 9H)、1.38 (s, 9H) ppm。

<sup>13</sup> C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165.15、164.78、163.50、162.32、158.05、155.70、155.41、131.03、127.77、126.88、126.86、126.10、126.02、120.94、120.67、118.95、115.90、109.99、56.44、35.09、35.07、31.07 ppm。

元素分析計算値 (C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、73.21 : H、6.34 : N、11.02。実測値 : C、72.53 : H、6.49 : N、10.91。

### 【0131】

ステップ6: 2,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェノール (SKP-I-ODZ-30) :

5,5'-(2-メトキシ-1,4-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル))<sub>1,3,4</sub>-オキサジアゾール (1.0 g, 1.97 mmol) を、30 mLの脱水ジクロロメタンの中に溶解させた。三臭化ホウ素 (2.6 mL, 27.5 mmol) のジクロロメタン中1(M)溶液を、-70で注射器を用いて滴下により添加した。1/2時間後に反応液を室温とし、一夜攪拌した。次いでその反応混合物を氷水の中に注ぎ込み、炭酸ナトリウム溶液を用いて中和させた。減圧下にジクロロメタンを蒸発させ、淡黄色固体物を濾過により集め、真空乾燥させた。反応収量は0.9 g (92%) である。

MS-EI (m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 494、実測値 : 494。

<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 10.48 (br, 1H)、8.08~8.11 (m, 4H)、8.03 (d, 1H, J = 12 Hz)、7.89 (s, 1H)、7.88 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.57~7.61 (m, 4H)、1.39 (s, 9H)、1.38 (s, 9H) ppm。

<sup>13</sup> C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 164.85、163.56、163.10、163.01、157.52、155.97、155.45、128.04、127.07、126.85、126.71、126.12、125.98、120.57、119.92、118.07、115.55、110.44、35.26、35.20、31.18、31.17 ppm。

元素分析計算値 (C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、72.85 : H、6.11 : N、11.33。実測値 : C、71.46 : H、6.02 : N、11.05。

### 【0132】

ステップ7: 5,5'-(2-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イル)ブトキシ)-1,4-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル))-1,3,4-オキサジアゾール (SKP-I-ODZ-31) :

2,5-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェノール (1.0 g, 2.02 mmol) を3 mLの無水ジメチルホルムアミドの中に溶解させ、次いで0.345 g (2.5 mmol) のK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えた。しばらく攪拌してから、臭化5-ノルボルネン-2-ブチル (0.465 g, 2.03 mmol) を添加した。その反応液を80で15時間攪拌した。冷却して室温とてから、その反応物を100 mLの水の中に注いだ。生成した黄色の固体物を濾過により集め、その粗製物を、ヘキサン/酢酸エチル(比率2:1)を用いて溶出するカラムクロマトグラフィーにより精製した。溶媒を蒸発させてから、メタノールを用いてその白色の固体物を洗浄し、最後に真空下に乾燥させた。反応収量は0.75 g (58%) である。

MS-EI (m/z) : [M]<sup>+</sup> 計算値 (C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : 642、実測値 : 6

10

20

30

40

50

42。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8.28 (d, J = 8.0 Hz, 1H)、8.07~8.11 (m, 4H)、7.85 (s, 1H)、7.80 (d, J = 8.0 Hz, 1H)、7.57 (t, J = 8.0 Hz, 4H)、6.08 (m, 1H)、5.87 (m, 1H)、4.26 (t, J = 6.4 Hz, 2H)、1.89~1.99 (m, 1H)、1.78~1.84 (m, 2H)、1.52~1.63 (m, 3H)、1.35~1.43 (m, 20H)、1.20 (m, 2H)、0.46~0.51 (m, 2H) ppm。

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 164.89、164.80、163.38、162.65、157.24、155.45、155.06、136.84、132.09、131.08、127.58、126.75、126.59、125.97、125.90、121.07、120.63、118.63、115.99、110.61、69.31、49.58、45.46、42.54、38.75、35.20、35.16、34.63、32.46、31.21、31.19、29.62、25.38 ppm。

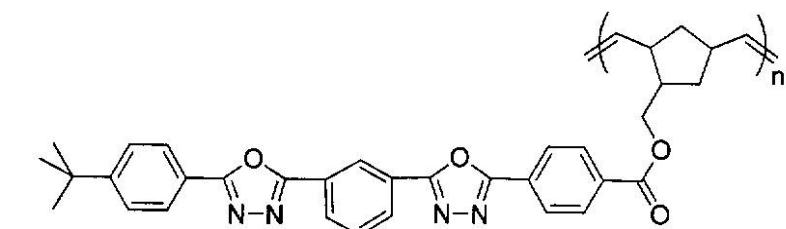
元素分析計算値 (C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、76.60 : H、7.21 : N、8.72。実測値 : C、76.50 : H、7.20 : N、8.63。

### 【0133】

調製実施例 12

YZ-1-285 の合成

【化37】



ポリ(4-(5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)(YZ-I-285) :

グローブボックス中で、4-(5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル(0.50 g、0.873 mmol)および第一世代のグラブス触媒(7.2 mg、0.0088 mmol)を室温で、攪拌しながらCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(15.0 mL)の中に十分に混ぜ込んだ。室温で23時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0 mL)をその反応混合物に添加した。反応混合物を1時間攪拌した。ポリマー溶液をメタノール(75.0 mL)の中に滴下すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中での再沈殿操作を3回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥させると、最終的な生成物が、白色の固体として0.30 g(60.0%)の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 8.65 (m, br, 1H)、8.10 (m, br, 8H)、7.49 (m, br, 3H)、5.40 (s, br, 2H, 2×C=C-H)、4.13 (m, br, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.25~1.00 (m, br, 7H)、1.33 (s, br, 9H, 3×CH<sub>3</sub>) ppm。

元素分析計算値 (C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) : C、73.41 : H、5.63 : N、9.75

10

20

40

50

8。実測値：C、72.77；H、5.64；N、9.60。

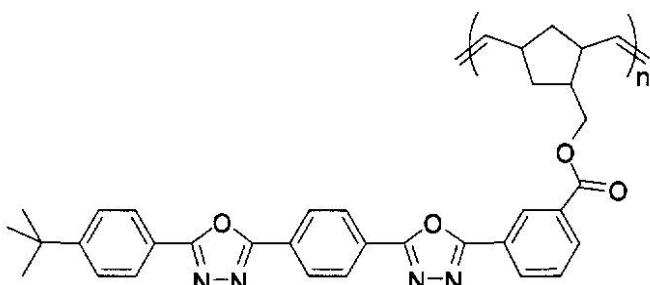
GPC(THF)：M<sub>w</sub> = 99000、M<sub>n</sub> = 40000、PDI = 2.5。

【0134】

調製実施例13

YZ-I-287の合成

【化38】



10

20

30

40

ポリ(3-(5-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)(YZ-I-287)：

グローブボックス中で、3-(5-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)安息香酸ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル(0.50g、0.873mmol)および第一世代のグラブス触媒(7.2mg、0.0088mmol)を室温で、攪拌しながらCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(12.0mL)の中に十分に混ぜ込んだ。室温で23時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0mL)をその反応混合物に添加した。その反応混合物を、30分間攪拌した。ポリマーのジクロロメタン溶液をメタノール(100.0mL)に滴下すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中の再沈殿操作を5回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥させると、最終的な生成物が、白色の固体として0.40g(80.0%)の収量で得られた。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)：8.65(s, br, 1H)、8.16(m, br, 8H)、7.49(m, br, 3H)、5.40(s, br, 2H, 2×C=C-H)、4.13(m, br, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.25~1.00(m, br, 7H)、1.33(s, br, 9H, 3×CH<sub>3</sub>)ppm。

元素分析計算値(C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)：C、73.41；H、5.63；N、9.78。実測値：C、72.82；H、5.68；N、9.64。

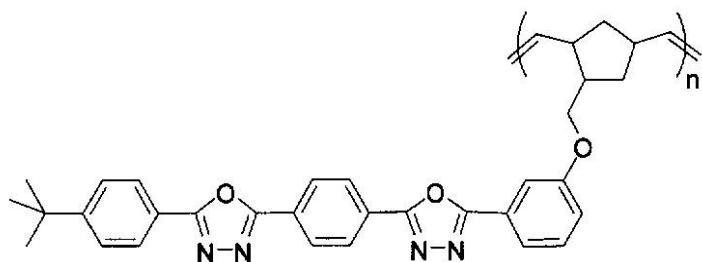
GPC(THF)：M<sub>w</sub> = 77000、M<sub>n</sub> = 29000、PDI = 2.7。

【0135】

調製実施例14

YZ-I-289の合成

## 【化39】



10

ポリ(2-(3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(YZ-I-289)：

グローブボックス中で、2-(3-(ビシクロ-[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(4-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(0.50g、0.920mmol)のジクロロメタン(10.0mL)の中の溶液に、第一世代のグラブス触媒(7.5mg、0.0091mmol、CH<sub>2</sub>C<sub>1</sub><sub>2</sub>(2.0mL)中)を室温で、攪拌しながら添加した。室温で22時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0mL)をその反応混合物に添加した。その反応混合物を、30分間攪拌した。ポリマー溶液をメタノール(100.0mL)の中に滴下すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中の再沈殿操作を5回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥すると、最終的な生成物が白色の固体として0.42g(84.0%)得られた。

<sup>1</sup>H NMR(CDC<sub>13</sub>)：8.00(m, br, 6H)、7.60~6.60(m, br, 6H)、5.42(m, br, 2H, 2×C=C-H)、3.85(m, br, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.00~1.00(m, br, 7H)、1.34(s, 9H, 3×CH<sub>3</sub>)ppm。

元素分析計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)：C、74.98；H、5.92；N、10.29。実測値：C、74.37；H、5.89；N、10.15。

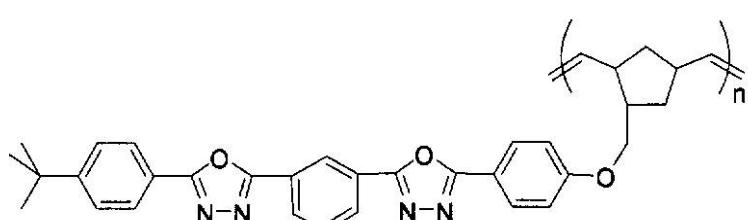
GPC(THF)：M<sub>w</sub>=113000、M<sub>n</sub>=35000、PDI=3.2。

## 【0136】

調製実施例15

YZ-I-291の合成

## 【化40】



40

ポリ(2-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(YZ-I-291)

50

： グローブボックス中で、2-(4-(ビシクロ-[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(0.50g、0.920mmol)のジクロロメタン(8.0mL)の中の溶液に、第一世代のグラブス触媒(7.5mg、0.0091mmol、CH<sub>2</sub>C<sub>1</sub><sub>2</sub>(2.0mL)中)を室温で、攪拌しながら添加した。室温で22時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0mL)をその反応混合物に添加した。その反応混合物を3時間攪拌した。ポリマーの溶液をメタノール(100.0mL)に添加すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中の再沈殿操作を3回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥すると、最終的な生成物が白色の固体として0.41g(82.0%)得られた。

<sup>1</sup>H NMR(CDC<sub>13</sub>) : 8.67(m, br, 1H)、8.02(m, br, 6H)、7.52(m, br, 3H)、6.80(m, 2H)、5.30(m, br, 2H, 2×C=C-H)、3.85(m, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.25~1.00(m, br, 7H)、1.35(s, 9H, 3×CH<sub>3</sub>) ppm。

元素分析計算値(C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、74.98% : H、5.92% : N、10.29%。実測値 : C、74.37% : H、5.89% : N、10.15%。

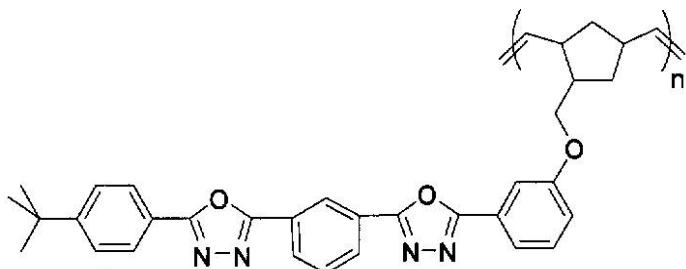
GPC(THF) : M<sub>w</sub> = 11900000、M<sub>n</sub> = 71000、PDI = 166.7。

### 【0137】

#### 調製実施例16

#### YZ-I-293の合成

#### 【化41】



ポリ(2-(3-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(YZ-I-293) :

グローブボックス中で、2-(3-(ビシクロ-[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)フェニル)-5-(3-(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(0.50g、0.920mmol)のジクロロメタン(8.0mL)の中の溶液に、第一世代のグラブス触媒(7.5mg、0.0091mmol、CH<sub>2</sub>C<sub>1</sub><sub>2</sub>(2.0mL)中)を室温で、攪拌しながら添加した。室温で23時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0mL)をその反応混合物に添加した。その反応混合物を、30分間攪拌した。ポリマーの溶液をメタノール(100.0mL)に添加すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中の再沈殿操作を3回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥すると、最終的な生成物が白色の固体として0.34g(68.0%)得られた。

10

20

30

40

50

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 8.72 (m, br, 1H)、8.10 (m, br, 4H)、7.30 (m, br, 6H)、7.00 (m, 1H)、5.32 (m, br, 2H, 2×C=C-H)、3.85 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.25~1.00 (m, br, 7H)、1.33 (s, 9H, 3×CH<sub>3</sub>) ppm。

元素分析計算値 (C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) : C、74.98% : H、5.92% : N、10.29%。実測値 : C、74.32% : H、5.86% : N、10.16%。

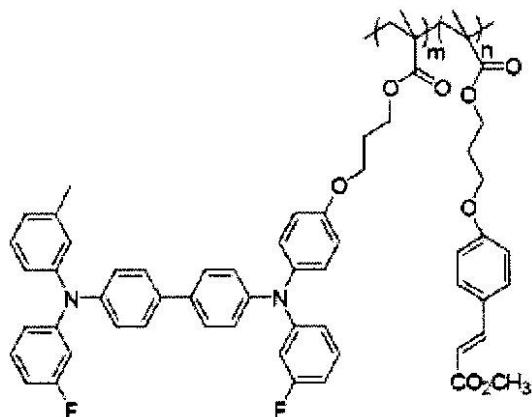
GPC (THF) : M<sub>w</sub> = 586000、M<sub>n</sub> = 73000、PDI = 8.0。

### 【0138】

#### 実施例 17

この実施例では、オキサジアゾールポリマー化合物のYZ-I-285 (実施例12)、YZ-I-291 (実施例15)、およびYZ-I-293 (実施例16)を電子輸送および/または正孔ブロッキング層として使用した、OLEOLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成を図1に示すが、ITO / ポリ-TPD-F (25nm) / オレンジコポリマーシンナメート (17nm) / YZ-I-285 (実施例12)またはYZ-I-291 (実施例15)またはYZ-I-293 (実施例16) (30nm) / LiF / Alである。ポリ-TPD-Fおよびオレンジコポリマーシンナメート (Orange copolymer cinnamate)は次式に示すものである。

### 【化42】

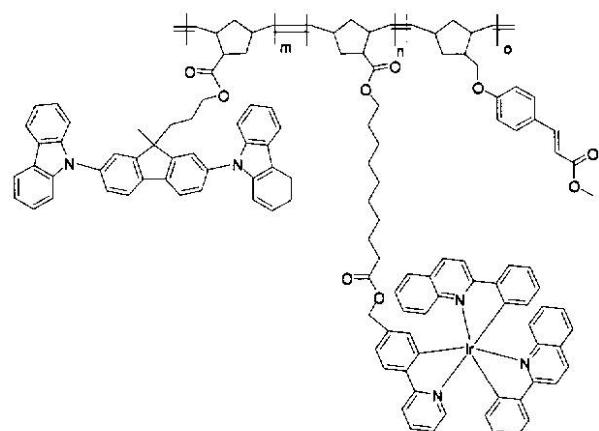


10

20

30

Poly-TPD-F



40

オレンジコポリマーシンナメート

### 【0139】

50

正孔輸送層のためには、10 mg のポリ - TPD - F を、1 mL の蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、5 mg の架橋性オレンジコポリマー（5 mol 1 % のイリジウム含量とイリジウム錯体とポリマー主鎖との間に長いスペーサーを有する）を、1 mL の蒸留、脱気したクロロホルムの中に溶解させた。最後に、電子輸送層のためには、10 mg のオキサジアゾールポリマーを 1 mL の蒸留、脱気したクロロベンゼンに溶解させることにより、異なったオキサジアゾールポリマーの 3 種の個別の溶液を調製した。溶液はすべて、一夜搅拌した。

## 【0140】

正孔輸送材料の 25 nm 厚の膜を、20 オーム / 平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物 (ITO) コーティングしたガラス基板 (コロラド・コンセプト・コーティングズ・L.L.C. (Colorado Concept Coatings, L.L.C.)) の上に、スピンドルコーティング (60 s (2500 rpm))、加速度 10,000 した。膜は、0.7 mW/cm<sup>2</sup> の出力密度を有する標準的な広帯域 UV 光を 1 分間使用して、架橋させた。次いで、架橋性オレンジコポリマー溶液の 17 nm 厚の膜を、架橋させた正孔輸送層の上にスピンドルコーティングした (60 s (1500 rpm))、加速度 10,000)。発光層は、同じ UV 光を用い 0.7 mW/cm<sup>2</sup> の出力密度で 30 分間かけて架橋させた。電子輸送層のためには、オキサジアゾールポリマー溶液の 30 ~ 35 nm 厚の膜を、その架橋させた発光層の上にスピンドルコーティングした (60 s (1000 rpm))、加速度 10,000)。

## 【0141】

最後に、電子注入層としての 2.5 nm のフッ化リチウム (LiF) および 200 nm 厚のアルミニウム陰極を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr 未満の圧力、それぞれ 0.1 / s および 2 / s の速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり 0.1 cm<sup>2</sup> の面積を有する 5 個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際に、デバイスを大気条件に暴露することは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露することなく実施した。

## 【0142】

上述の化合物の性能を次の表 1 に示す。

## 【0143】

## 【表 1】

表 1

膜厚み (30 nm)

電子輸送および／または正孔ブロッキング層としての YZ-I-285、YZ-I-291、  
および YZ-I-293 の性能。

4 個のデバイスを平均。

|                  | YZ-I-285 | YZ-I-291 | YZ-I-293 |
|------------------|----------|----------|----------|
| EL 電流発光効率 (cd/A) | 4±1      | 3±1      | 4±1      |
| 外部効率 (%)         | 2.2±0.1% | 1.6±0.3% | 2.0±0.2% |

これらの結果は、100 cd/m<sup>2</sup> の輝度をベースとしたものである。

## 【0144】

YZ-I-285 (実施例 12) または YZ-I-291 (実施例 15) または YZ-I-293 (実施例 16) を使用した上述の OLED デバイスの電流密度 - 電圧 (J-V) 特性を図 2 に示す。上述の参照 OLED の場合の、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率 (EQE) の曲線を、図 3 に示す。

## 【0145】

10

20

30

40

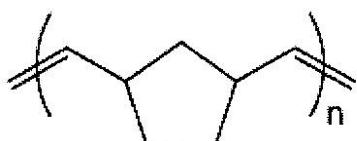
50

### 実施例 18

この実施例では、電子輸送および／または正孔プロッキング層として、ポリマーポリ-NBと混合したオキサジアゾール化合物SKP-I-ODZ-31（実施例11）を使用したOLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成は、ITO／ポリ-TPD-F(35nm)／オレンジコポリマーシンナメート(20nm)／SKP-I-ODZ-3モノマー：ポリ-NB(40nm)／LiF／Alであり、図4に示す。ポリ-NBは次式に示すものである。

#### 【化43】

## Poly-NB



#### 【0146】

正孔輸送層のためには、10mgのポリ-TPD-Fを、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、5mgの架橋性オレンジコポリマー(5mol%のイリジウム含量とイリジウム錯体とポリマー主鎖との間に長いスペーサーを有する)を、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。そして最後に、電子輸送層のためには、9mgのSKP-I-ODZ-31モノマーおよび1mgのポリ-NBを、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。溶液はすべて不活性雰囲気下で作り、一夜攪拌した。

#### 【0147】

正孔輸送材料の35nm厚の膜を、20オーム／平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングしたガラス基板(Corad·Concept Coatings, L.L.C.)の上に、スピンドルコート(60s(2500rpm))、加速度10,000)した。膜は、0.7mW/cm<sup>2</sup>の出力密度を有する標準的な広帯域UV光を1分間使用して、架橋させた。次いで、架橋性オレンジコポリマー溶液の17nm厚の膜を、架橋させた正孔輸送層の上にスピンドルコート(60s(1500rpm))、加速度10,000)。発光層は、同じUV光を用い0.7mW/cm<sup>2</sup>の出力密度で30分間かけて架橋させた。電子輸送層のためには、オキサジアゾールポリマー溶液SKP-I-ODZ-31：ポリ-NBの35nm厚の膜を、その架橋させた発光層の上にスピンドルコート(60s(1500rpm))、加速度10,000)。

#### 【0148】

最後に、電子注入層としての2.5nmのフッ化リチウム(LiF)および200nm厚のアルミニウム陰極を、 $1 \times 10^{-6}$ Torr未満の圧力、それぞれ0.1/sおよび2/sの速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり0.1cm<sup>2</sup>の面積を有する5個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際に、デバイスを大気条件に暴露させることは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露せることなく、実施した。

#### 【0149】

上述の化合物の性能を次の表2に示す。

#### 【0150】

10

20

30

40

## 【表2】

表2  
膜厚み(40nm)  
電子輸送および／または正孔ブロッキング層としての  
SKP-I-ODZ-31：ポリ-NBの性能。  
4個のデバイスを平均。

|                |                            |
|----------------|----------------------------|
|                | SKP-I-ODZ-31モノマー：ポリ<br>-NB |
| EL電流発光効率(cd/A) | 4±1                        |
| 外部効率(%)        | 2.7±0.2%                   |

これらの結果は、100cd/m<sup>2</sup>の輝度をベースとしたものである。

10

20

30

40

## 【0151】

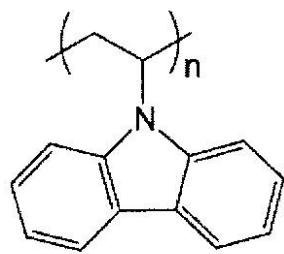
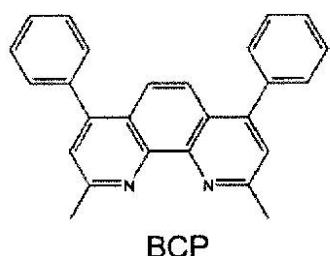
上述の参照OLEDの場合の、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)の曲線を、図5に示す。

## 【0152】

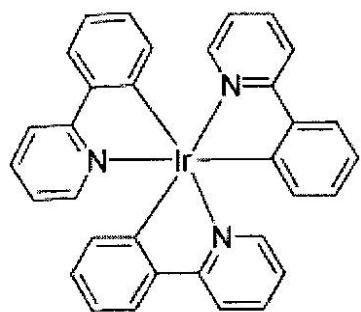
## 実施例19

この実施例では、発光層における電子輸送材料としてSKP-I-ODZ-31(実施例12)モノマー化合物を使用したOLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成は、ITO/ポリ-TPD-F(35nm)/PVK:SKP-I-ODZ-31モノマー：Ir(ppy)<sub>3</sub>(50nm)/BCP(40nm)/LiF:Alであり、図6に示す。PVK、Ir(ppy)<sub>3</sub>およびBCPは次式に示すものである。

## 【化44A】



## 【化44B】



10

Ir(ppy)<sub>3</sub>

## 【0153】

正孔輸送層のためには、10mgのポリ-TPD-Fを、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、7mgのポリ(N-ビニル-カルバゾール)(PVK)、0.6mgのfacトリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2+</sup>)イリジウム[Ir(ppy)<sub>3</sub>]、および2.5mgのSKP-I-ODZ-31-モノマーを、1mLの蒸留、脱気したクロロベンゼンの中に溶解させた。溶液はすべて不活性雰囲気下で作り、一夜攪拌した。

20

## 【0154】

正孔輸送材料の35nm厚の膜を、20オーム/平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングしたガラス基板(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)の上に、スピンドルコート(60s(1500rpm))、加速度10,000)した。膜は、0.7mW/cm<sup>2</sup>の出力密度を有する標準的な広帯域UV光を1分間使用して、架橋させた。次いで、リン光ポリマー溶液の50nm厚の膜を、架橋させた正孔輸送層の上にスピンドルコート(60s(1000rpm))、加速度10,000)。正孔プロッキング層のためには、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、BCP)を、グラジエントゾーン昇華法を使用してまず精製し、次いで40nmの膜を発光層の上に、0.4/sの速度と1×10<sup>-7</sup>Torr未満の圧力で加熱蒸発させた。

30

## 【0155】

最後に、電子注入層としての2.5nmのフッ化リチウム(LiF)および200nm厚のアルミニウム陰極を、1×10<sup>-6</sup>Torr未満の圧力、それぞれ0.1/sおよび2/sの速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり0.1cm<sup>2</sup>の面積を有する5個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際には、デバイスを大気条件に暴露させることは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露せることなく実施した。

40

## 【0156】

上述の化合物の性能を次の表3に示す。

## 【0157】

【表3】

表3

膜厚み(50nm)

発光層PVK:SKP-I-ODZ-31:Ir(ppy)<sub>3</sub>中の  
電子輸送材料としてのSKP-I-ODZ-31の性能。

4個のデバイスを平均。

|                | PVK:SKP-I-ODZ-31:Ir(ppy) <sub>3</sub> |
|----------------|---------------------------------------|
| EL電流発光効率(cd/A) | 32±1                                  |
| 外部効率(%)        | 9.5±0.3%                              |

これらの結果は、1,000cd/m<sup>2</sup>の輝度をベースとしたものである。

10

20

30

40

50

【0158】

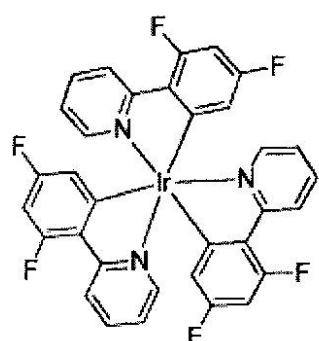
上述の参照OLEDの場合の、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)の曲線を、図7に示す。

【0159】

実施例20

この実施例では、発光層中のホストとしてオキサジアゾールポリマー化合物を使用した、OLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成は、ITO/ポリ-TPD-F(35nm)/YZ-I-285:Ir(Fppy)<sub>3</sub>(25nm)/BCP(40nm)/LiF:Alであり、図8に示す。Ir(Fppy)<sub>3</sub>は以下に示すものである。

【化45】

Ir(Fppy)<sub>3</sub>

【0160】

正孔輸送層のためには、10mgのポリ-TPD-Fを、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、9mgのYZ-I-285および1mgのfac-トリス-4,6ジフルオロフェニルピリジンイリジウム(I II)[Ir(Fppy)<sub>3</sub>]を、1mLの蒸留、脱気したクロロベンゼンに溶解させた。溶液はすべて不活性雰囲気下で作り、一夜攪拌した。

【0161】

正孔輸送材料の35nm厚の膜を、20/平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングしたガラス基板(コロラド・コンセプト・コーティングズ・L.L.C.(Colorado Concept Coatings, L.L.C.))の上に、スピンドルコーティング(60s(1500rpm))、加速度10,000)した。膜は、0.7mW/cm<sup>2</sup>の出力密度を有する標準的な広帯域UV光を1分間使用して、架橋させた。次いで、リン光ポリマー溶液の25nm厚の膜

を、架橋させた正孔輸送層の上にスピニコーティングした(60 s (1500 rpm)、加速度10,000)。正孔ブロッキング層のためには、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、BCP)を、グラジエントゾーン昇華法を使用してまず精製し、次いで40 nmの膜を発光層の上に、0.4/sの速度と $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の圧力で加熱蒸発させた。

#### 【0162】

最後に、電子注入層としての2.5 nmのフッ化リチウム(LiF)および200 nm厚のアルミニウム陰極を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr未満の圧力、それぞれ0.1/sおよび2/sの速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり0.1 cm<sup>2</sup>の面積を有する5個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際に10は、デバイスを大気条件に暴露させることは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露されることなく実施した。

#### 【0163】

発光層としてYZ-I-285:Ir(ppy)<sub>3</sub>を使用した上述のOLEDデバイスの電流密度-電圧(J-V)特性を図9に示す。上述の参照OLEDの場合の、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)の曲線を、図10に示す。

#### 【0164】

#### 実施例21

この実施例では、正孔輸送材料としてのポリマーPVKと共に発光層における電子輸送材料としてのポリマーYZ-I-293(実施例16)、および発光体としての化合物Ir(ppy)<sub>3</sub>を使用するOLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成は、ITO/ポリ-TPD-F(35 nm)/PVK:YZ-I-293:Ir(ppy)<sub>3</sub>(40 nm)/BCP(40 nm)/LiF:Alであり、図11に示す。

20

#### 【0165】

正孔輸送層のためには、10 mgのポリ-TPD-Fを、1 mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、4.4 mgのポリ(N-ビニル-カルバゾール)(PVK)、0.6 mgのfacトリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2+</sup>)イリジウム[Ir(ppy)<sub>3</sub>]、および5.0 mgのYZ-I-293を、1 mLの蒸留、脱気したクロロベンゼンの中に溶解させた。溶液はすべて不活性雰囲気下で作り、一夜攪拌した。

30

#### 【0166】

正孔輸送材料の35 nm厚の膜を、20オーム/平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングしたガラス基板(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)の上に、スピニコーティング(60 s (1500 rpm)、加速度10,000)した。膜は、0.7 mW/cm<sup>2</sup>の出力密度を有する標準的な広帯域UV光を1分間使用して、架橋させた。次いで、リン光ポリマー溶液の40 nm厚の膜を、架橋させた正孔輸送層の上にスピニコーティングした(60 s (1000 rpm)、加速度10,000)。正孔ブロッキング層のためには、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、BCP)を、グラジエントゾーン昇華法を使用してまず精製し、次いで40 nmの膜を発光層の上に、0.4/sの速度と $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の圧力で加熱蒸発させた。

40

#### 【0167】

最後に、電子注入層としての2.5 nmのフッ化リチウム(LiF)および200 nm厚のアルミニウム陰極を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr未満の圧力、それぞれ0.1/sおよび2/sの速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり0.1 cm<sup>2</sup>の面積を有する5個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際に、デバイスを大気条件に暴露させることは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露されることなく、実施した。

#### 【0168】

50

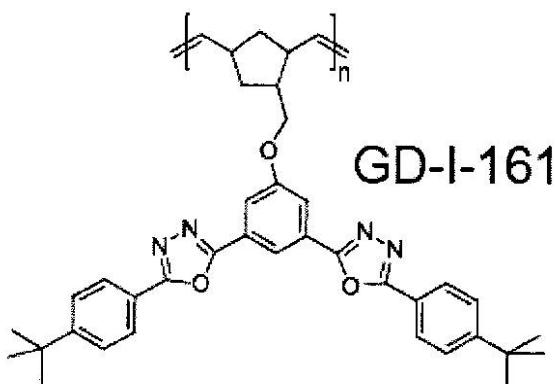
発光層としてPVK:YZ-I-293:Ir(ppy)<sub>3</sub>を使用した上述のOLEDデバイスの電流密度-電圧(J-V)特性を図12に示す。上述の参照OLEDの場合、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)の曲線を、図13に示す。

#### 【0169】

##### 実施例22

この実施例では、正孔輸送材料としてのポリマーPVKと共に発光層における電子輸送材料としてのポリマーGD-I-161(実施例23)、および発光体としての化合物Ir(ppy)<sub>3</sub>を使用するOLEDデバイスの製作を説明する。そのデバイスの構成は、ITO/ポリ-TPD-F(35nm)/PVK:GD-I-161:Ir(ppy)<sub>3</sub>(40nm)/BCP(40nm)/LiF:Alであり、図14に示す。GD-I-161は次式に示すものである。  
10

#### 【化46】



10

20

30

40

50

#### 【0170】

正孔輸送層のためには、10mgのポリ-TPD-Fを、1mLの蒸留、脱気したトルエンの中に溶解させた。発光層のためには、4.4mgのポリ(N-ビニル-カルバゾール)(PVK)、0.6mgのfacトリス(2-フェニルピリジナト-N,C<sup>2+</sup>)イリジウム[Ir(ppy)<sub>3</sub>]、および5.0mgのGD-I-161(実施例23参照)を、1mLの蒸留、脱気したクロロベンゼンの中に溶解させた。溶液はすべて不活性雰囲気下で作り、一夜攪拌した。

#### 【0171】

正孔輸送材料の35nm厚の膜を、20オーム/平方のシート抵抗を有する、空気プラズマ処理したインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングしたガラス基板(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)の上に、スピンドルコート(60s(1500rpm))、加速度10,000)した。膜は、0.7mW/cm<sup>2</sup>の出力密度を有する標準的な広帯域UV光を1分間使用して、架橋させた。次いで、発光性リン光ポリマー溶液の40nm厚の膜を、架橋させた正孔輸送層の上にスピンドルコート(60s(1000rpm))、加速度10,000)。正孔プロッキング層のためには、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、BCP)を、グラジエントゾーン昇華法を使用してまず精製し、次いで40nmの膜を発光層の上に、0.4/sの速度と1×10<sup>-7</sup>Torr未満の圧力で加熱蒸発させた。

#### 【0172】

最後に、電子注入層としての2.5nmのフッ化リチウム(LiF)および200nm厚のアルミニウム陰極を、1×10<sup>-6</sup>Torr未満の圧力、それぞれ0.1/sおよび2/sの速度で真空蒸着させた。一つの基板あたり0.1cm<sup>2</sup>の面積を有する5個のデバイスを形成させるために、金属の蒸発にはシャドーマスクを使用した。製造の際に、デバイスを大気条件に暴露させることは決してなかった。試験は、金属陰極を蒸着させた直後に、不活性雰囲気中でデバイスを空気に暴露することなく、実施した。

## 【0173】

発光層としてPVK:GD-I-161:Ir(ppy)<sub>3</sub>を使用した上述のOLEDデバイスの電流密度-電圧(J-V)特性を図15に示す。上述の参照OLEDの場合の、電圧の関数としての最大輝度および外部量子効率(EQE)の曲線を、図16に示す。

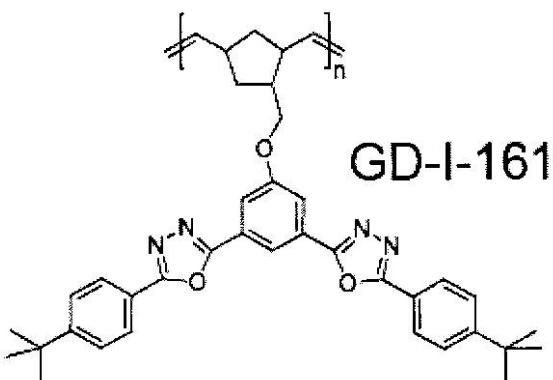
## 【0174】

実施例23

ポリ(5-(ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)-1,3-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(GD-I-161):

## 【化47】

10



20

ポリマーGD-I-161を、以下の手順によりモノマーYZ-I-259(実施例2参照)から調製した。

## 【0175】

グローブボックス中で5,5'-(5-(ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-イルメトキシ)-1,3-フェニレン)ビス(2-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(0.35g、0.583mmol)(YZ-I-259、実施例2参照)、および第一世代のグラブス触媒(4.8mg、0.0058mmol)を、室温で、攪拌しながらCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(12.0mL)の中に十分に混ぜ込んだ。室温で23時間、反応を実施した。グローブボックスからその反応バイアルを取り出した。次いでエチルビニルエーテル(2.0mL)をその反応混合物に添加した。反応混合物を1時間攪拌した。ポリマー溶液をメタノール(75.0mL)の中に滴下すると、白色のポリマー固体が得られた。その白色の固体生成物を濾過により集めた。次いで、ジクロロメタン/メタノール中の再沈殿操作を5回繰り返した。濾過し、真空中で乾燥させると、最終的な生成物が、白色の固体として0.20g(60.0%)の収量で得られた。

30

<sup>1</sup>H NMR(CDCI<sub>3</sub>): 8.10(m, br, 6H)、7.60~6.80(m, br, 6H)、5.40(m, br, 2H, 2×C=C-H)、4.13(m, br, 2H, OCH<sub>2</sub>)、3.25~1.00(m, br, 7H)、1.34(s, br, 18H, 6×CH<sub>3</sub>)ppm。

40

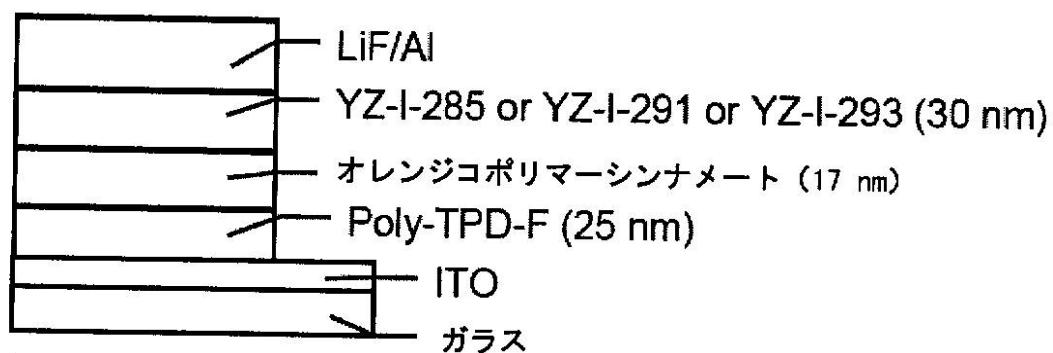
GPC(CHCl<sub>3</sub>): M<sub>w</sub>=125000M<sub>n</sub>=67000、PDI=1.5。

## 【0176】

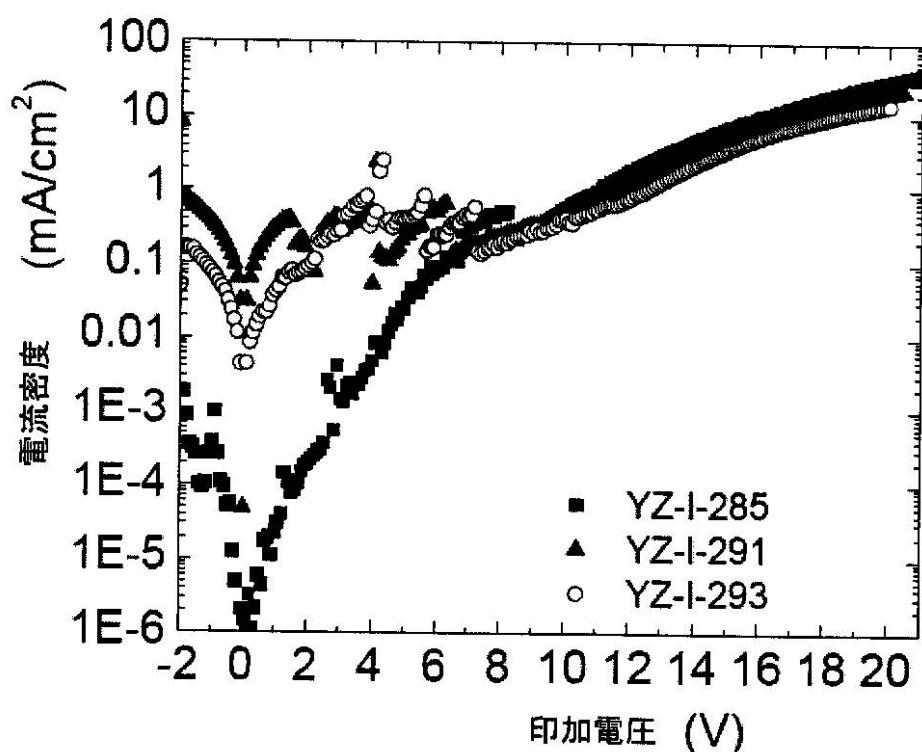
現時点において、最も実際的で好ましい実施態様と考えられるものの観点から本発明を説明してきたが、開示された実施態様に本発明が限定される必要はないということは理解されたい。それとは逆に、添付の特許請求項の精神と範囲に含まれる、各種の修正および類似の配列をカバーすることが意図されており、特許請求項は、そのような修正および類似の構造のすべてを包含するような最も広い解釈を与えられるべきである。したがって、ここまで記述および説明は、添付の特許請求項で定義される本発明の範囲を限定すると受け取るべきではない。

50

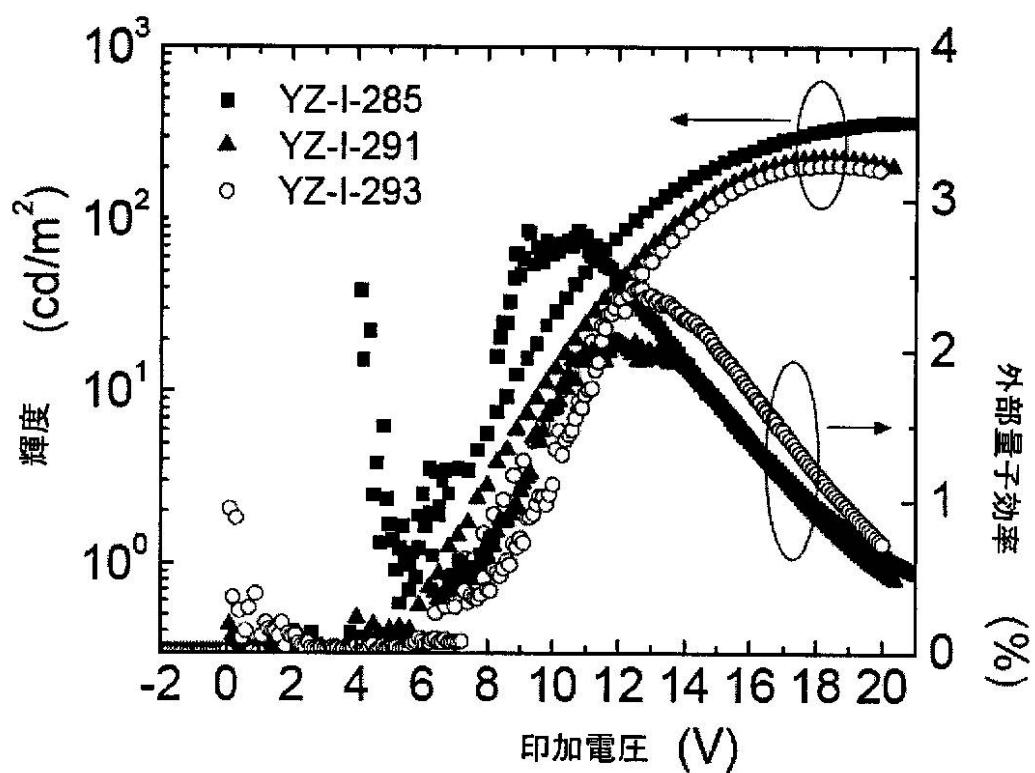
【図 1】



【図 2】



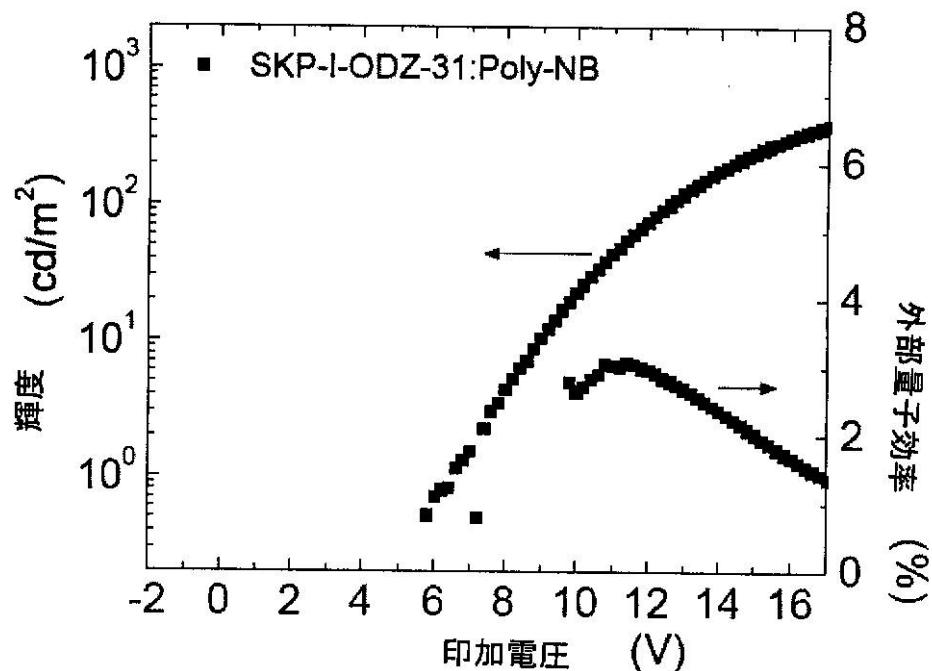
【図3】



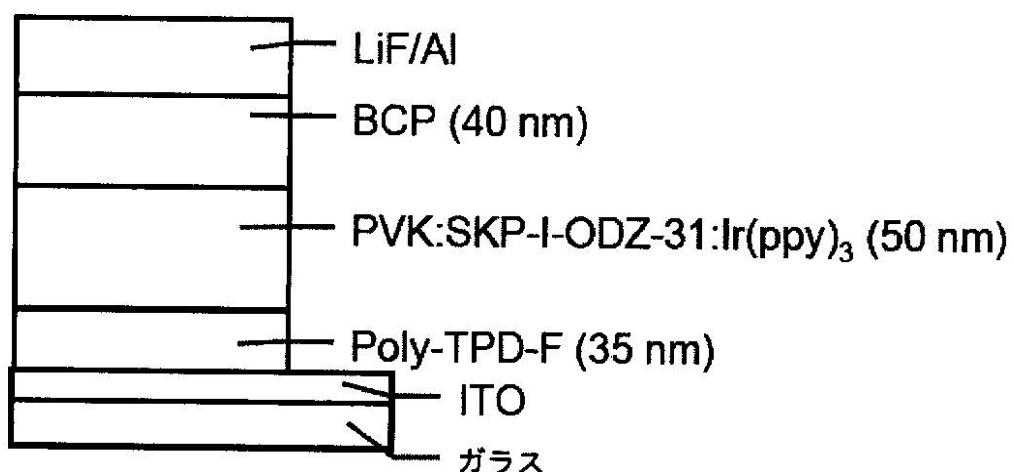
【図4】



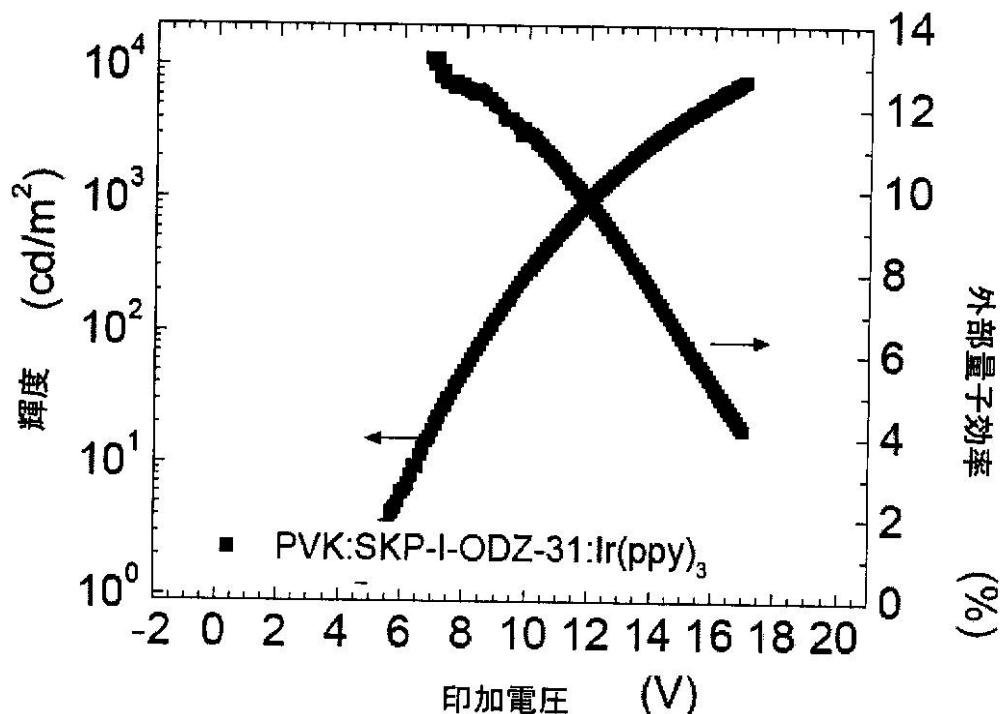
【図 5】



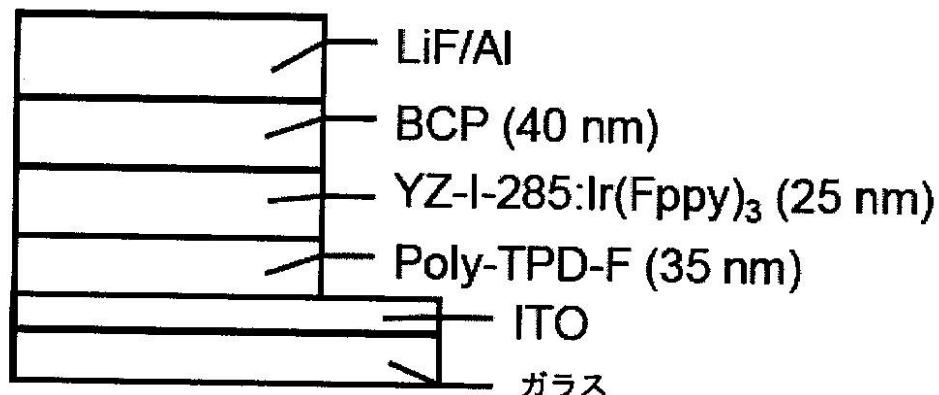
【図 6】



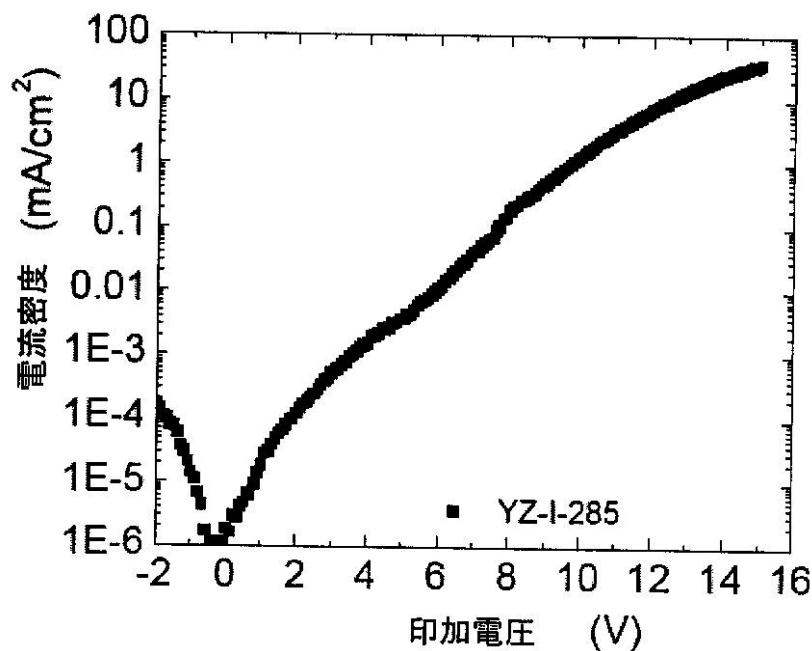
【図 7】



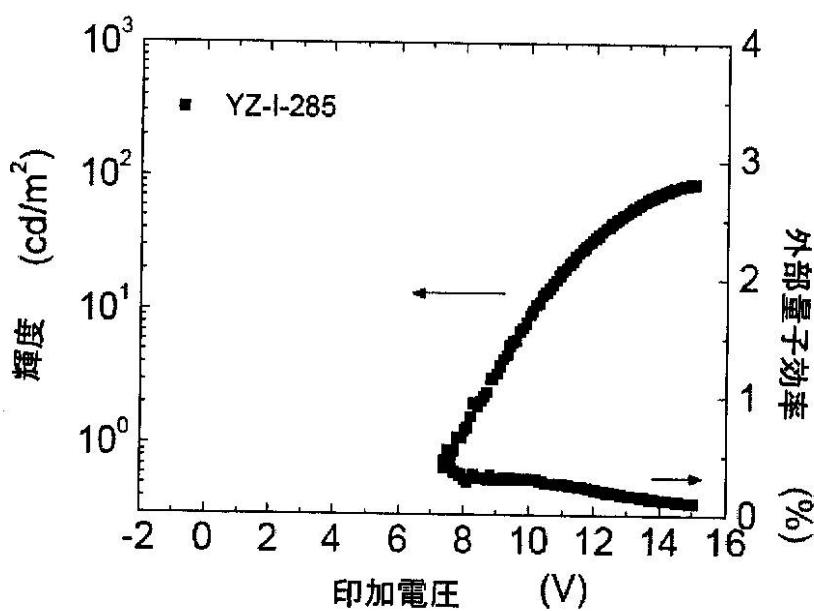
【図 8】



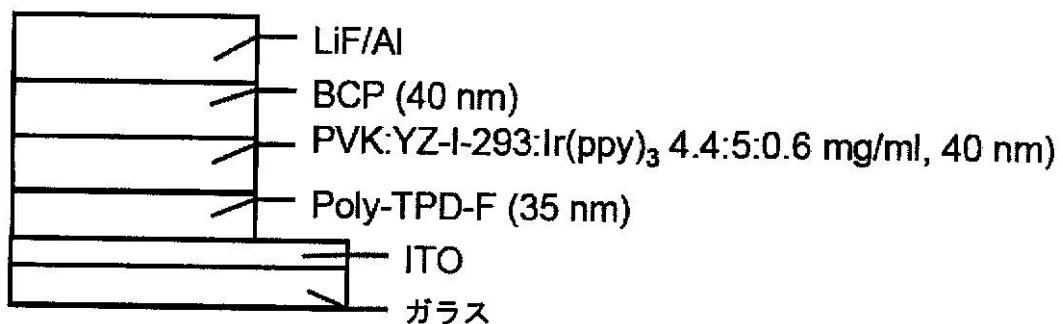
【図 9】



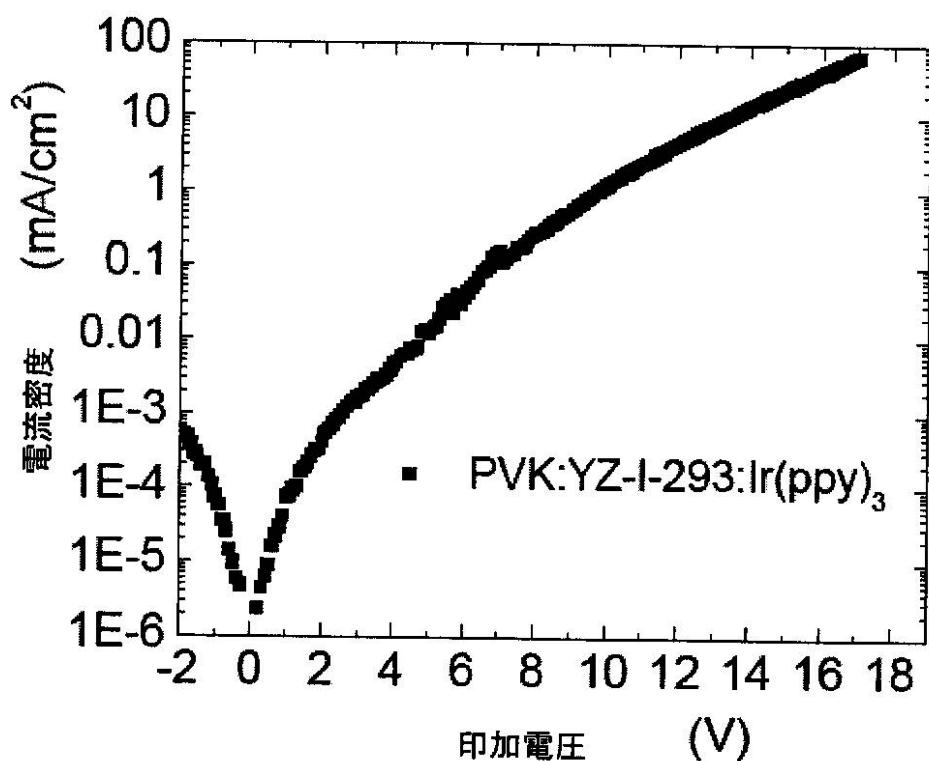
【図 10】



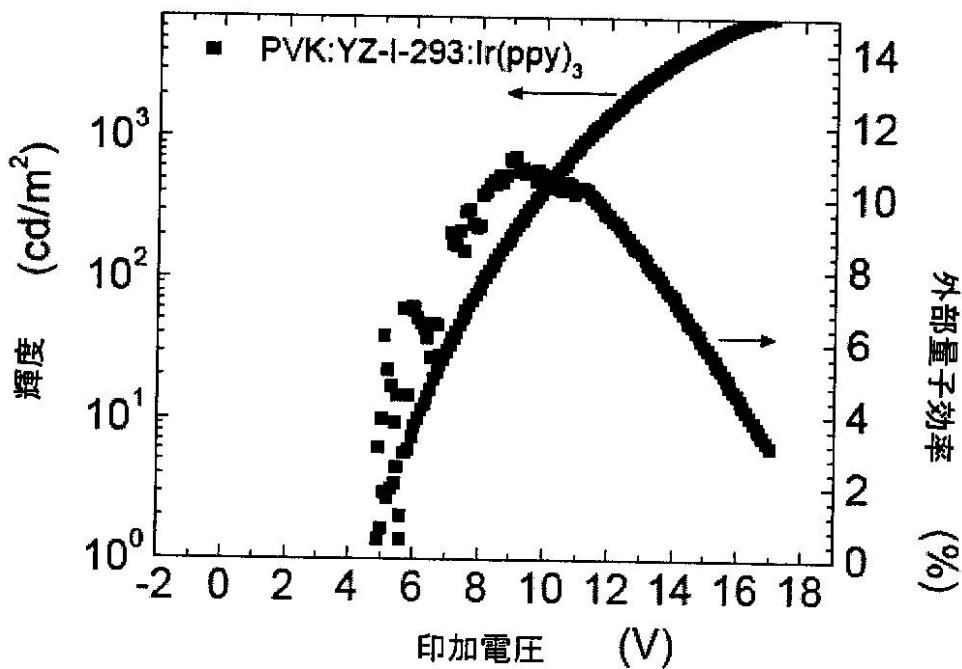
【図 11】



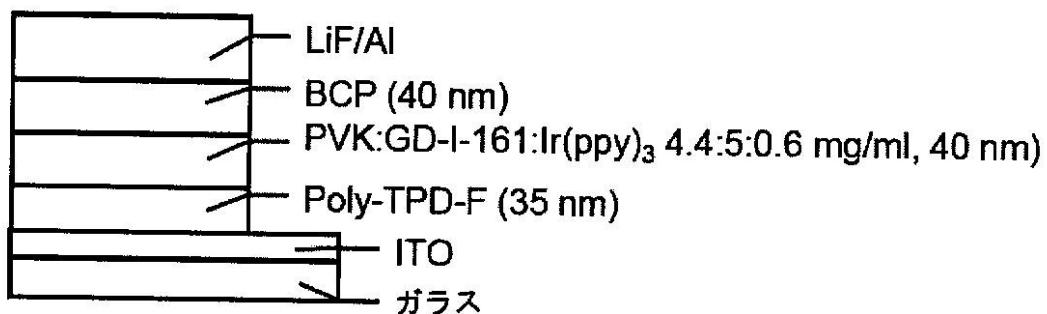
【図 1 2】



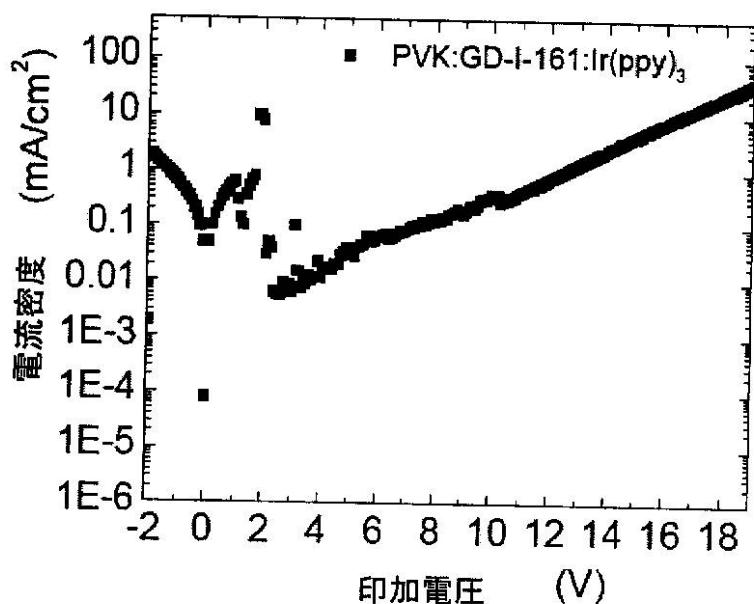
【図 1 3】



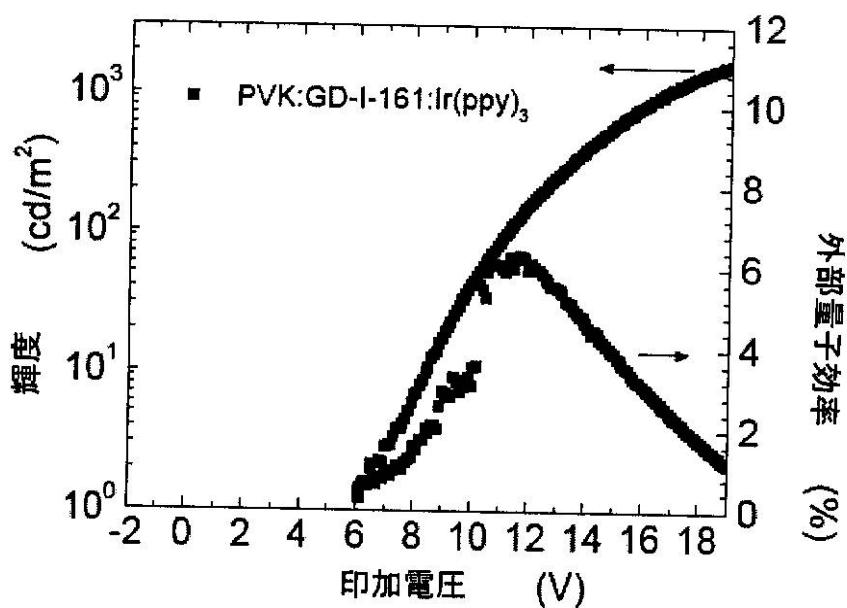
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/068119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07D271/107 C08G61/08 H01L51/00

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07D C08G H01L C07C

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 2005/123737 A (GEORGIA TECH RES INST [US]; MARDER SETH [US]; KAAFARANI BILAL [LB]; BA) 29 December 2005 (2005-12-29)<br>page 56; compound 4<br>page 76; compound SM9<br>page 87; compound SM35<br>-----<br>-/- | 53                    |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

3 April 2009

21/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seitner, Irmgard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/068119

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | ACIERNO D ET AL: "SYNTHESIS AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF LOW MOLECULAR MASS COMPOUNDS CONTAINING THE 1,4-BIS(5-PHENYL-1,3,4-OXADIAZOLYL) BENZENE UNIT"<br>LIQUID CRYSTALS, TAYLOR AND FRANCIS, ABINGDON, GB,<br>vol. 29, no. 11,<br>1 November 2002 (2002-11-01), pages 1383-1392, XP001132302<br>ISSN: 0267-8292<br>page 1384, column 2, paragraph 1<br>schemata 1 and 2; compound 3  | 54                    |
| X  | DATABASE CAPLUS [Online]<br>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US;<br>YOSHIKAWA, TOSHIO ET AL: "Estimation of copper-deactivating activity of diacylhydrazines by multiple regression analysis"<br>XP002522538<br>retrieved from STN<br>Database accession no. 2000:541232<br>CAS RN: 319924-13-5<br>abstract<br>& MATERIARU RAIFU , 12(2), 87-91 CODEN:<br>MARAEJ; ISSN: 0915-3594, 2000,                                  | 51                    |
| X  | EP 1 405 636 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD [JP]) 7 April 2004 (2004-04-07)<br>example 47   | 51                    |
| X  | SEO ET AL: "Enhanced solid-state fluorescence in the oxadiazole-based excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) material: Synthesis, optical property, and crystal structure"<br>JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH,<br>vol. 191, no. 1,<br>8 August 2007 (2007-08-08), pages 51-58, XP022190770<br>ISSN: 1010-6030<br>char 1: compound SOX<br>scheme 1, compound 3 | 54                    |
|  | -/--   |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2008/068119 |
|---|

|  |
|--|
| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|--|

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | FOGG, D. E. ET AL: "Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrixes with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties" MACROMOLECULES , 30(26), 8433-8439 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 1997, XP002522534 page 8433, column 2 - page 8434, column 1 page 8435, column 1 table 1 | 1-58                  |
| Y         | BOYD T J ET AL: "ELECTROLUMINESCENCE FROM NEW POLYNORBORNENES THAT CONTAIN BLUE-LIGHT-EMITTING AND CHARGE-TRANSPORT SIDE CHAINS" MACROMOLECULES, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 30, no. 12, 16 June 1997 (1997-06-16), pages 3553-3559, XP000700747 ISSN: 0024-9297 page 3553, column 1 scheme 2   | 1-58                  |
| Y         | BOYD, THOMAS J. ET AL: "Sulfonation and Epoxidation of Substituted Polynorbornenenes and Construction of Light-Emitting Devices" MACROMOLECULES , 32(20), 6608-6618 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 1999, XP002522535 page 6608, column 1 figure 1; compound 3 scheme 2   | 1-58                  |
| Y         | MUSUBU ICHIKAWA ET AL: "Bipyridyl oxadiazoles as efficient and durable electron-transporting and hole-blocking molecular materials" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 16, 2006, pages 221-225, XP002522536 cited in the application page 221, column 1 figure 2; compounds OXD-7   | 1-58                  |
| Y         | GREGORY HUGHES AND MARTIN R BRYCE: "Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 15, 2005, pages 94-107, XP002522537 cited in the application page 94 page 96, column 2; compounds 5,6 page 97, column 1; compounds 8B-8H,9 page 97, column 2; compounds 10-12  | 1-58                  |
|           |   | -/-                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2008/068119 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
| A  | WO 2005/014693 A (UNIV CONNECTICUT [US])<br>17 February 2005 (2005-02-17)<br>page 40, paragraph 1<br>claim 6<br>----- | 1-58                  |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2008/068119

| Patent document cited in search report |   | Publication date |          | Patent family member(s)      |  | Publication date         |
|--|---|------------------|----------|------------------------------|--|--------------------------|
| WO 2005123737                          | A | 29-12-2005       | US       | 2009065057 A1                |  | 12-03-2009               |
| EP 1405636                             | A | 07-04-2004       | WO<br>US | 03000249 A1<br>2004157881 A1 |  | 03-01-2003<br>12-08-2004 |
| WO 2005014693                          | A | 17-02-2005       | JP       | 2006523262 T                 |  | 12-10-2006               |

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 8 G 61/08

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

- (72) 発明者 セス・マーダー  
アメリカ合衆国・ジョージア・30305・アトランタ・ウェスレー・ロード・ノースイースト・463
- (72) 発明者 スティーブン・バーロー  
アメリカ合衆国・ジョージア・30306・アトランタ・セント・チャールズ・アヴェニュー・ノースイースト・896
- (72) 発明者 ヤートン・チャン  
アメリカ合衆国・ジョージア・30022・アルファレッタ・ツインゲート・ドライブ・10295
- (72) 発明者 スシャンタ・パル  
アメリカ合衆国・カリフォルニア・92507・リヴァーサイド・ウエスト・ビッグ・スプリングス・ロード・140
- (72) 発明者 ベルナール・キプラン  
アメリカ合衆国・ジョージア・30030・ディケーター・ドゥランド・フォールズ・ドライブ・352
- (72) 発明者 プノワ・ドメルク  
アメリカ合衆国・ジョージア・30324・アトランタ・ロックヘイヴン・サークル・ノースイースト・3440
- (72) 発明者 アンドレアス・ハルディ  
アメリカ合衆国・ジョージア・30332・アトランタ・ジョージア・テック・ステーション・337913
- (72) 発明者 マーカス・ヴェック  
アメリカ合衆国・ニューヨーク・10012・ニュー・ヨーク・ブリーカー・ストリート・110・20ビー
- (72) 発明者 アルパイ・キミヨノク  
アメリカ合衆国・ジョージア・アトランタ・(番地なし)
- F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC21 CC45 DD53 DD62 DD64 DD67 DD68 DD69  
DD74 DD79  
4C056 AA01 AB02 AC07 AD01 AE03 FA17 FB01 FC01  
4J032 CA34 CB01 CB04 CB05 CD02 CD03 CE03 CG00 CG01 CG03