

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97150092

※申請日期：97 年 12 月 22 日

※IPC 分類：C07D 271/107, (C07D 271/107)
C08G 61/08, (C08G 61/08)
H01L 51/00

一、發明名稱：

(中) 可藉開環置換聚合反應 (ROMP) 聚合之以雙-噁二唑部分為基礎的電子傳輸材料

(英) ROMP-polymerizable electron transport materials based on a bis-oxadiazole moiety

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 喬治亞工業研究股份有限公司
(英) GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
代表人：(中) 1. 沃茲奈克 凱文
(英) 1. WOZNIAK, KEVIN
地 址：(中) 美國喬治亞州亞特蘭大第 10 街 505 號
(英) 505 Tenth Street, Atlanta, GA 30332-0415, USA
國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 馬德 賽斯
(英) MARDER, SETH
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 巴洛 史蒂芬
(英) BARLOW, STEPHEN
國 籍：(中) 英國
(英) UNITED KINGDOM

3. 姓 名：(中) 張 亞東
(英) ZHANG, YADONG
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

- 4.姓 名：(中) 帕爾 薩斯漢塔
(英) PAL, SUSHANTA
國 籍：(中) 印度
(英) INDIA
- 5.姓 名：(中) 奇帕蘭 巴納德
(英) KIPPELEN, BERNARD
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 6.姓 名：(中) 朵梅奎 班洛特
(英) DOMERCQ, BENOIT
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 7.姓 名：(中) 海帝 安德斯
(英) HALDI, ANDREAS
國 籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND
- 8.姓 名：(中) 威克 馬庫斯
(英) WECK, MARCUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY
- 9.姓 名：(中) 金約諾克 艾爾佩
(英) KIMYONOK, ALPAY
國 籍：(中) 土耳其
(英) TURKEY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利☐主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,777 ☒有主張優先權

優先權證明文件請
隨本件送件，並註明
以該優先權之日期代之

- 4.姓 名：(中) 帕爾 薩斯漢塔
(英) PAL, SUSHANTA
國 籍：(中) 印度
(英) INDIA
- 5.姓 名：(中) 奇帕蘭 巴納德
(英) KIPPELEN, BERNARD
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 6.姓 名：(中) 朵梅奎 班洛特
(英) DOMERCQ, BENOIT
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 7.姓 名：(中) 海帝 安德斯
(英) HALDI, ANDREAS
國 籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND
- 8.姓 名：(中) 威克 馬庫斯
(英) WECK, MARCUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY
- 9.姓 名：(中) 金約諾克 艾爾佩
(英) KIMYONOK, ALPAY
國 籍：(中) 土耳其
(英) TURKEY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利☐主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1.美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,777 ☒有主張優先權

優先進位申請日
申請案號數，依法得
以其依他日之改日代之

九、發明說明

關於聯邦資助的研究或開發之說明

本發明係在美國政府支持下進行的，補助款係來自海軍研究局補助專案第 68A-1060806 號。美國政府對本發明擁有某些權利。

相關申請案

本申請案主張 2007 年 12 月 21 日申請的美國臨時申請案第 61,015,777 號之優先權。該先前申請案的全部揭示內容在此以引用方式全體併入本案。

【發明所屬之技術領域】

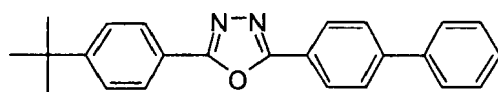
本發明大體上係關於含有官能化雙－噁二唑側鏈的降茛烯單體、聚(降茛烯)均聚物、及聚(降茛烯)共聚物化合物，且關於包括這些化合物的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、及用於有機發光層的主體材料、有機電子裝置，以及組成物。

【先前技術】

近年來，許多研究已集中在應用於電光裝置和有機發光二極體的聚合材料之開發。單體噁二唑類可以具有有效的電子注入和傳輸功能，展現電洞阻擋特性，並且還可以作為磷光有機發光二極體的主體。C. Adachi 等人，Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 799；G.Hughes 等人，Mater. Chem.,

2005, 15, 94; Michikawa 等人, J. Mater. Chem., 2006, 16, 221; 以及 M.K. Leung 等人, Org. Lett. 2007, 9, 235。

自從使用 噁二唑 小分子 2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) (如下所示) 的最初研究以來, 單體 2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑類由於它們的電子接受特性以及它們的高熱安定性, 已被用作 OLED 裝置中的電子傳輸和電洞阻擋材料。它們的高光致發光量子產率也已使其用作 OLED 的發光成分。然而, 已發現 PBD 的真空蒸鍍非晶態薄膜會由於裝置運作過程中的焦耳熱而隨著時間結晶。這種結晶導致裝置的壽命縮短。



PBD

小噁二唑分子也已被開發用作磷光有機發光裝置的電子傳輸主體。以噁二唑類為基礎的電洞阻擋材料也已開發。儘管如此, 仍需要具有改良特性和改良可處理性的改良電子傳輸及/或電洞阻擋材料。

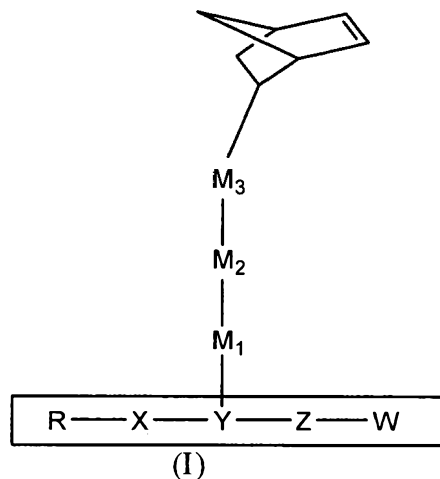
【發明內容】

發明的概要說明

本發明之目的係提供一種可溶液處理之含有官能化雙-噁二唑側鏈的降萜烯單體、聚(降萜烯)均聚物、及聚(降萜烯)共聚物化合物, 以及提供包括這些化合物的電子注

入 / 傳輸及 / 或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、及用於有機發光層的主體材料、有機電子裝置以及物質組成物。

根據本發明之目的，如在此所具體化及概括說明的，在一些態樣中該等發明係關於式 (I) 範圍內之化合物：



其中：

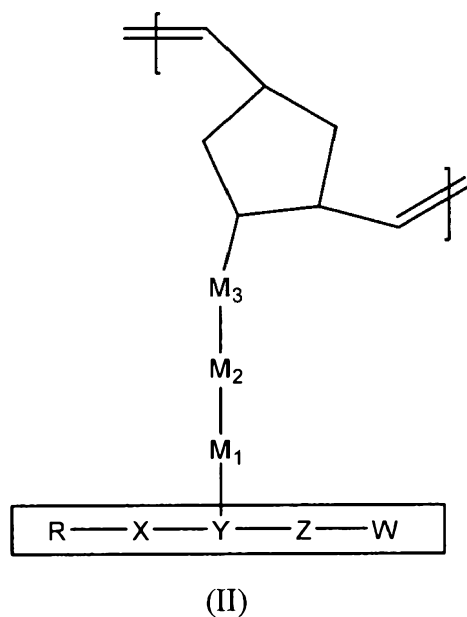
R 和 W 為以下將進一步說明的芳基基團；

X 和 Z 包含噁二唑類；

Y 不存在或為芳族烴二基；

該 R-X-Y-Z-W 單元整體藉由一 M_1 - M_2 - M_3 連接基團連接到該降萜烯單體上，其中 M_1 、 M_2 、和 M_3 基團的類別將在下文進一步說明。

在其他態樣中，該等發明係關於包含式 (II) 範圍內的單體單元之聚合物或共聚物：



其中 R、X、Y、Z、W、M₁、M₂、和 M₃ 將在本文中進行說明。

在一些相關的態樣中，該等發明係關於包含式 I 之單體或式 II 之聚合物及共聚物的用於有機電子裝置的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、以及主體材料。

發明的詳細說明

藉由參照以下對本發明較佳具體實施例的詳細說明以及其中所包括的實例可以更容易地理解本發明。

本發明係關於一種新穎類型的噁二唑單體，其中雙噁二唑共價地連接到可聚合的降萜烯基團上；以及這些單體的均聚物及共聚物。這些材料可用作電子傳輸、電洞阻擋、能量傳輸主體及/或發光功能部分。含有苯基噁二唑單元的共軛聚合物極受矚目，因為它們係熱安定的且具有非常令人感興趣的光電和電子特性。與小噁二唑分子相比，含有噁二唑的聚合物可以很容易地藉由濕式處理法

(諸如旋塗和印刷)處理成非晶態薄膜，從而促進 OLED 的低成本製造。

本發明人已經成功開發了新穎的化合物：雙-噁二唑單體和相關聚合物，其中該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 基團為非線性排列的及/或可隨意經取代以改善該等單體化合物和聚合物化合物的溶解度和可處理性。

定義

在揭示和說明本發明的化合物、組成物、物件、裝置及/或方法之前，應理解的是本文中所用的術語僅係為了說明特定的具體實施例，並無限制之意。

必須注意的是，如在本說明書和附屬的申請專利範圍中所使用的，除非上下文另有明確指定，否則單數形式的“一”和“該”包括複數的指示對象。因此，例如，提到“一環狀化合物”時，其包括芳族化合物的混合物。

在隨後的說明書和申請專利範圍中，將參考許多術語，該等術語應定義為具有以下含義：

本文中範圍經常表述為從“約”一具體數值，及/或到“約”另一具體數值。當表述為這樣的範圍時，另一具體實施例包括從該一具體數值及/或到其他具體數值。類似地，當數值被表述為近似值時，藉由使用先行詞“約”，應理解為該具體數值形成另一具體實施例。

術語“鹵素”以及“鹵”指的是溴、氯、氟和碘。

術語“烷氧基”係指一直鏈、支鏈或環狀 C_{1-20} 烷基-

O，其中該烷基如本文中所述可隨意經取代。

術語“二基”係指在兩個位置上連接到兩個其他基團的一組原子。

術語“烷二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -烷二基，如甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基以及類似基團。

術語“烯二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -烯二基，如乙烯二基、丙烯二基、丁烷二基以及類似基團。

術語“炔二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -炔二基，如乙炔二基、丙炔二基、丁炔二基以及類似基團。

術語“芳族烴二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的鏈長度的芳族或雜芳族芳基，其中去除了兩個氫原子使得一基團可在去除了這兩個氫原子的位置上取代。

術語“烷基”係指一具有一從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的支鏈或直鏈飽和烴基團，如甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、環戊基、環己基以及類似基團。當經取代時，烷基基團可以在任何可用的連接點上經選自由 CN、NO₂、S、NH、OH、COO-及鹵素所組成之群組中的至少一者取代。當該烷基基團被稱為經一個烷基取代時，其與“支鏈烷基”基團係為可互換使用的術語。

術語“烯基”係指一含有 2 到 10 個碳原子和至少一個碳對碳雙鍵的直鏈、支鏈或環狀烴基。合適的烯基基團包括乙烯基、丙烯基、丁烯基和環己烯基。

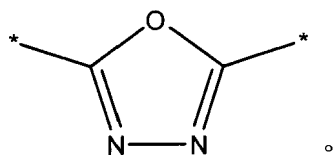
術語“炔基”係指一含有 2 到 10 個碳原子和至少一個碳對碳三鍵的直鏈或支鏈烴基。較佳的炔基基團包括乙炔基、丙炔基和丁炔基。

術語“環基”和“芳基”係指芳族環，如苯基、經取代苯基、苯和類似基團，以及稠合的環，如萘基、菲基以及類似基團。因此環基或芳基含有至少一個具有至少 6 個原子的環。該環基或芳基的取代基可以存在於任何位置，即鄰、間或對位或稠合到該芳族環上。合適的環基或芳基為苯基、萘基和菲基以及類似基團。更特別的是，環基或芳基可為未取代或經芳族或雜芳族基團所取代，且該芳族或雜芳族基團可經獨立地選自由不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基基團；烷氧基基團以及胺基基團所組成之群組中的取代基所取代。較佳的經取代芳基或環基包括苯基、萘基以及類似基團。

術語“雜環”或“雜芳基”係指一含有 5 或 6 個環原子的共軛單環芳族烴基團、一含有 8 到 10 個原子的共軛雙環芳族基團、或一含有至少 12 個原子的共軛多環芳族基團，其含有至少一個雜原子 O、S 或 N，其中 C 或 N 原子為連接點，且其中 1 或 2 個其他碳原子可隨意地經選自 O 或 S 的雜原子置換，且其中從 1 到 3 個其他碳原子可隨意地經氮雜原子置換，該雜芳基可隨意如本文所述地經取

代。此類型的實例為吡咯、噁唑、噻唑、吡啶基和噁吡。其他氮原子可以與該第一個氮和氧或硫一起存在，形成例如噻二唑。合適的雜環化合物為噁二唑、噁吩、吡啶、吡啶基、嘧啶、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、呋喃、噻吩、三唑、吡唑、異噁唑、異噻唑、吡嗪、嗒嗪、和三嗪。

本文使用的術語“噁二唑”係用來說明如下所示的 1-噁-3,4-二唑-2,5-二基：

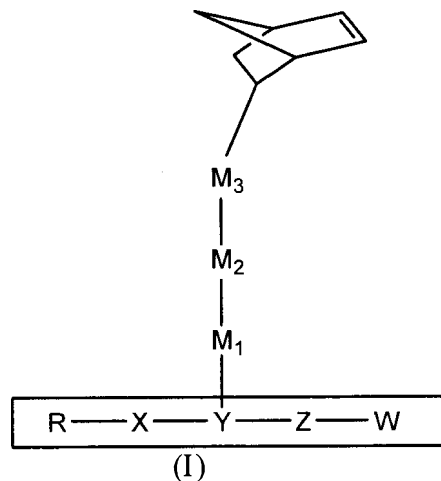


本文使用的星號（*）旨在表示該化學結構上的附接點。

下標“n”係指聚合物中重複單元的數目。

單體噁二唑

本發明的許多具體實施例係關於式（I）所示之化合物：



其中：

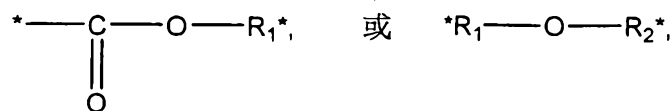
R 和 W 各自為芳基且可隨意經取代；

X 和 Z 各自為嘮二唑；

Y 不存在或為芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯單體的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



且係透過該酯上的碳或氧原子，或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 為 R_3 ；

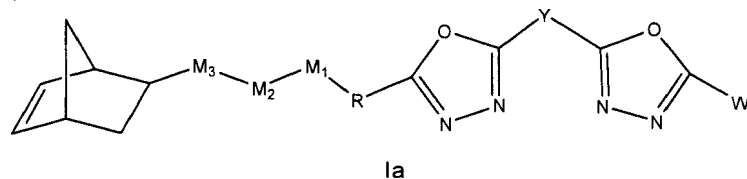
R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；且

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基。

本發明人已經發現，如果該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 部分係連接而形成沿著該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 部分的主鏈的非線性幾何形狀，則該等單體和聚合物化合物的溶解度及/或可處理性會顯著改善。更特別的是，當這兩個嘮二唑 X 和 Z 基團係相對於該 Y 基團為非線性定位

時，通常獲得可溶的雙－嘮二唑。如果這兩個 X 和 Z 嘮二唑基團係透過該 Y 基團線性連接，則可以藉由將該 M₁ 基團以導致該等分子中之非線性幾何形狀的位置連接而改善溶解度。

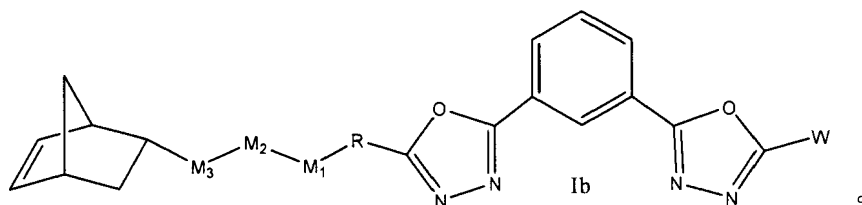
例如本發明的呋唑單體可以用式 Ia 表示：



較佳的是，該 R 及 / 或 Y 基團周圍的取代幾何形狀不是線性的，這樣至少與 R 和 Y 周圍的幾何形狀係線性的化合物相比時可以實質地改善所得化合物 Ia 的溶解度及 / 或可處理性。

在式 I 和 Ia 中，Y 可不存在或為 C₆-C₂₀ 芳烴。例如，Y 可以為下列經取代或未取代的環中的任何一個：苯基、萘基、蒽基、萘基、菲基、吡啶基或聯苯基。

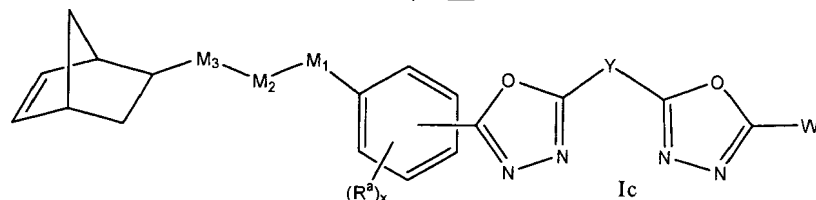
Y 可較佳為苯基基團，特別是如下所示的間苯基基團：



在式 I 和 Ia 中，R 可以為一含有六到二十個碳原子的芳烴，其可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基所取代。例如，R 可以為下列經取代或未取代的環中的

任何一個：苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基。

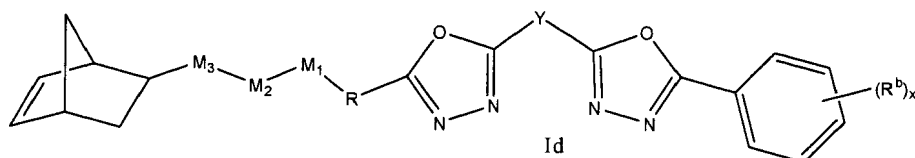
R 可較佳為如下所示的苯基：



其中每個隨意的 R^a 基團可以為 C_{1-20} 烷基，或烷氧基， x 為整數 1、2 或 3。較佳的是，該嘓二唑環不位於該可隨意經取代的苯基的苯環對位上。

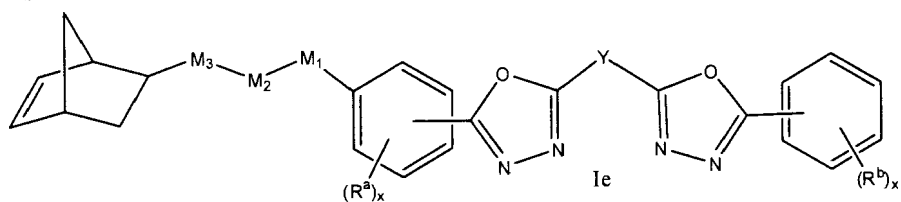
在式 I 和 Ia 中，W 可以為一含有六到二十個碳原子的芳烴，其可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基所取代。例如，W 可以為下列經取代或未取代的環中的任何一個：苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基。

W 可較佳為如下所示的苯基：

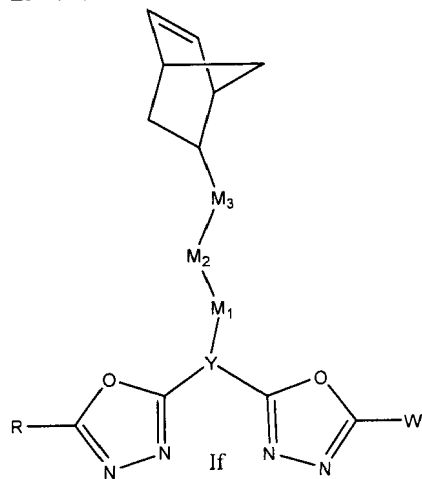


其中，每個隨意的 R^b 基團可以為一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且 x 為整數 1、2、或 3。在一相關具體實施例中， R^b 可以為第三丁基。在另一相關具體實施例中， R^b 可以為 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 在由 * 所表示的位置上連接到該苯基上。

在本發明的一相關具體實施例中，R 和 W 都可以如下所示地為苯基：

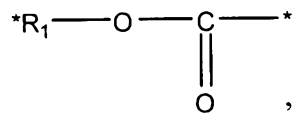
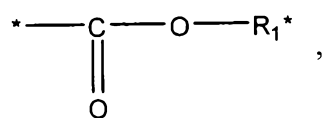
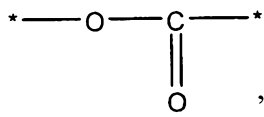
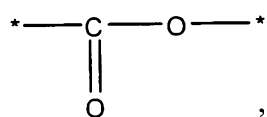


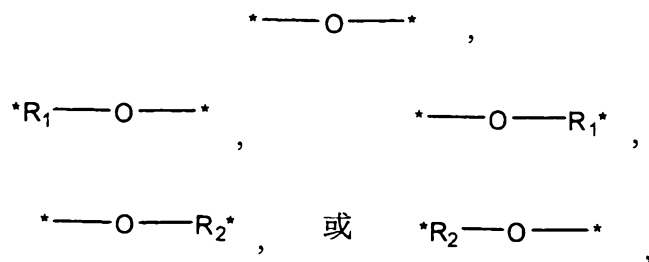
其中每個隨意的 R^a 或 R^b 均如上式 Ic 和 Id 中所述者。在本發明的一些相關具體實施例中，該 M_3 - M_2 - M_1 連接基團係如下所示透過 Y 基團連接：



其中 R、W、Y、 M_1 和 M_3 如本文中所說明者。

在式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、和 If 中， M_1 和 M_3 可為隨意存在的或獨立地選自





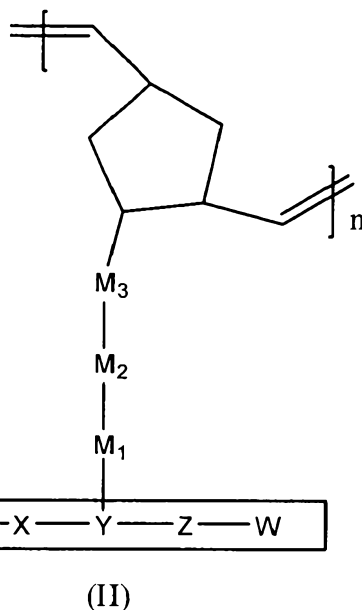
其中 M_1 和 M_3 在由 * 所表示的位置上連接到該降萆烯或 R 上。

在一些具體實施例中， M_2 可不存在。在其他具體實施例中， M_2 可以為 $^-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。在另一相關具體實施例中， $M_3-M_2-M_1$ 整體可為 $^-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(CH_2)_z-$ 、 $^-(CH_2)_z-\text{O}-(CH_2)_{z'}-$ 、 $^-(CH_2)_z-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、或 $^-(CH_2)_z-$ ，其中 z 可為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

在式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、和 If 中， R_1 和 R_2 為可隨意存在的獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。在一些相關具體實施例中， R_1 和 R_2 可為 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為獨立選擇的整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。在另一相關具體實施例中， R_1 和 R_2 不存在。

在相關的具體實施例中，本發明係關於下列新穎的經取代降萆烯基單體化合物：

在第二態樣中，本發明係關於式（II）所示之化合物：



其中：

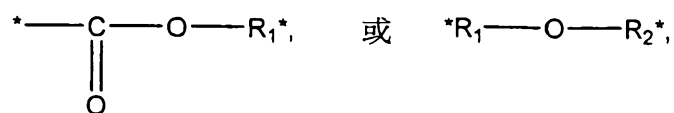
R 和 W 各自為芳基且為未取代，或經獨立選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、和胺基；

X 和 Z 各自爲嘮二唑；

Y 不存在或爲芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 作為整體是一單元，該單元藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯聚合物，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



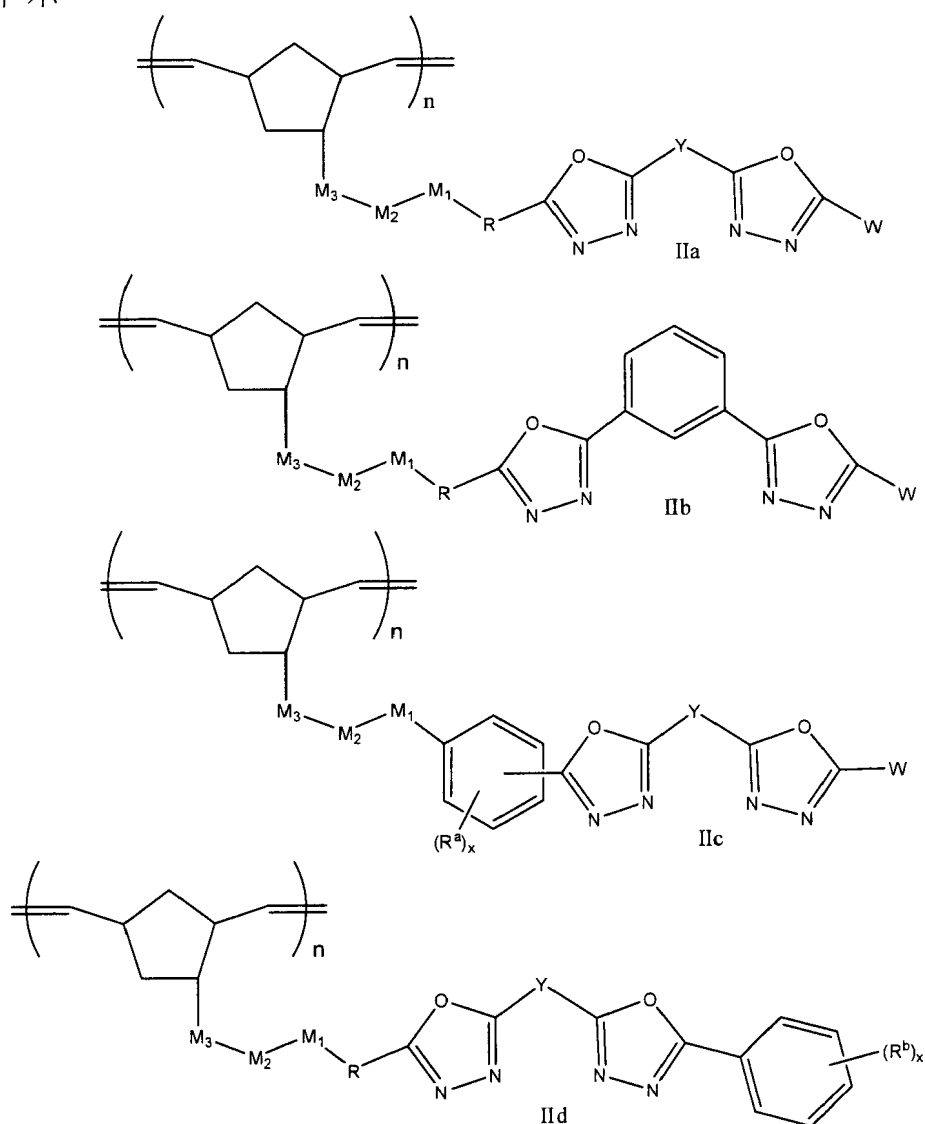
且係透過該酯上的碳或氧原子，或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M₂ 為 R₃；

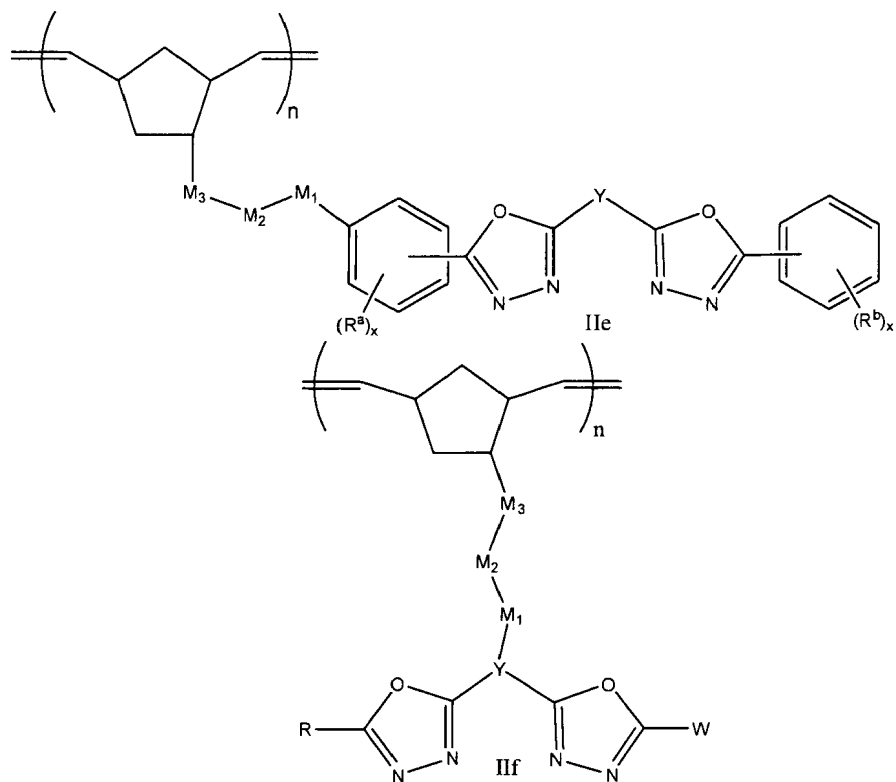
R₁ 和 R₂ 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷

二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；且 n 為從約 1 到約 2,000 的整數。

例如，該等聚合物可如式 IIa、IIb、IIc、IIe 和 IIe 和 IIe 所示：

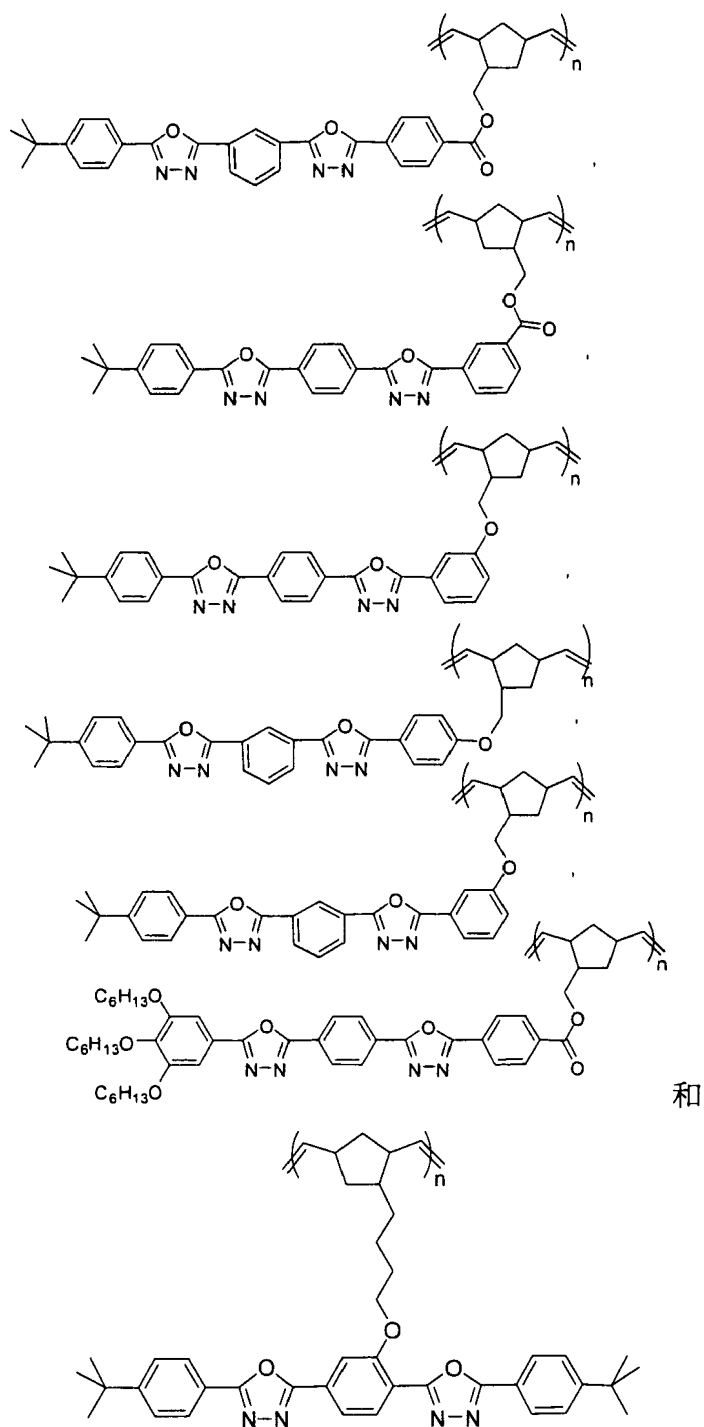




其中 R 、 X 、 W 、 Y 、 Z 、 R^a 、 R^b 、 M_1 、 M_s 、 M_3 、和 x 係如單體前體中所述者。在聚合物 II 和 IIa-IIf 中， n 可為從約 5 到約 2000 的整數。下標“ n ”係指該聚合物中重複單元的數目。更佳的是，“ n ”為從約 700 到約 1,500 個重複單元。最佳的是，“ n ”為從約 20 到約 500 個重複單元。

本新穎發明還提供了多種官能化的非晶態聚合物，它們適用於結合高載量的嘮二唑而同時將官能基之間的相互作用最小化。

在一相關具體實施例中，本發明係關於下列新穎均聚合物：

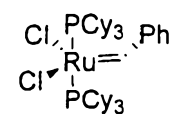


本發明的一相關具體實施例涉及製備聚合物或共聚物的方法，其中一或多種單體化合物，I 和 Ia-IIf，與開環置換催化劑和隨意的一或多種其他降萆烯基單體混合，然後聚合而形成聚降萆烯 II 和 IIa-IIIf 或含有式 Ia-IIf 或 I 中所示之重複單元的共聚物。

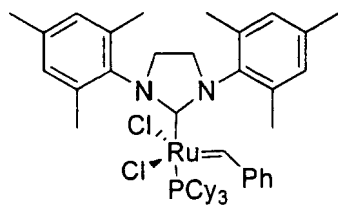
在另一相關具體實施例中，本發明係關於聚合物或共聚物產品，該等產品係藉由在開環置換催化劑存在下聚合或共聚合含有單體 I、Ia-I f 中至少一種單體和隨意的其他合適單體的混合物而製造。

在另一相關具體實施例中，該聚合方法可以藉由將另一種隨意單體混入該單體混合物中，然後利用合適的開環置換聚合 (ROMP) 催化劑使該混合物共聚合而形成呋唑官能化的聚(降萜烯)來進行。

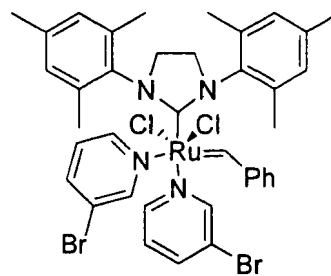
聚(降萜烯)可透過開環置換聚合(ROMP)法而聚合，其為一種活性聚合方法，可產生具有受控分子量、多分散性低的聚合物，並且也可容易地形成嵌段共聚物。請參見，例如，Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3013; T. M. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18; *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 2nd Ed.; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 1996; 以及 *Handbook of Metathesis*, Vol. 3-Application in Polymer Synthesis; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003，其中各篇分別以引用方式在此併入本文，以供教示關於 ROMP 聚合的方法和催化劑。熟習該項技術者通常使用的催化劑包括格魯布斯 (Grubb's) 鈦催化劑 (如下所示)。



格魯布斯第一代催化劑



第二代



第三代

ROMP 聚合也可用鉀或鎢催化劑進行，如 Schrock 所述的那些催化劑 (Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, 2nd Ed.; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 其係以引用方式在此併入本文，以供教示關於 ROMP 聚合的鉀或鎢催化劑)。此外，以鈦為基礎的 ROMP 引發劑具有高官能基耐受性，可讓含有螢光和磷光金屬錯合物的降萜烯單體進行聚合作用。

在此所揭示的共聚物可以包括共聚的亞單元，該等亞單元衍生自隨意經取代的張力環烯烴，例如但不限於二環戊二烯基、降萜烯基、環辛烯基和環丁烯基單體。此類單體可使用合適的金屬催化劑藉由開環置換聚合而與式 I 及 Ia-If 的化合物進行共聚，這對於熟習該項技術者係顯而易見的。

此外，本發明可包括但不限於 $(-\text{CH}_2)_x\text{SiCl}_3$ 、 $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、或 $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 摻雜劑或取代基，其中該等單體可在熟習該項技術者習知的條件下與水反應，形成薄膜或整塊的有機改質溶膠－凝膠玻璃，或改質矽酸鹽化的表面，其中 x 為從 0 到 25 的整數（例如，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、和 25)。

本發明的一相關具體實施例係關於含有一種雙－噁二唑材料的有機電子裝置，該雙－噁二唑材料包括一或多種式 I、Ia-If、IIa-IIf 或 II 的化合物及其摻合物。有機電子裝置包括但不限於主動電子組件、被動電子組件、電致發光 (EL) 裝置 (例如，有機發光裝置 (OLED))、光伏打電池、發光二極體、場效電晶體、光電晶體、射頻 ID 標籤、半導體裝置、光導二極體、金屬－半導體接面 (例如，肖特基勢壘二極體)、p-n 接面二極體、p-n-p-n 開關裝置、光偵測器、光學感測器、光電轉換器、雙極接面電晶體 (BJT)、異質接面雙極電晶體、開關電晶體、電荷轉移裝置、薄膜電晶體、有機輻射探測器、紅外線發射器、可變輸出波長用可調微空腔、電信裝置和應用、光學計算裝置、光學記憶體裝置、化學偵測器、它們的組合、和類似物。

本發明的一相關具體實施例係關於包含式 (I) 或 (II) 化合物的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料，以及用於有機發光層的主體材料。化合物 I、Ia-If、II 和 IIa-IIf 可各自用作有機電子裝置的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋成分。

電荷傳輸分子材料和聚合物材料係為其中電荷可在電場的影響下遷移的半導體材料。該等電荷可能因摻雜氧化或還原劑而存在，使得一部分的傳輸分子或聚合物重複單

元以自由基陽離子或陰離子的形式存在。更常見的是，電荷在電場的影響下從另一材料注入。電荷傳輸材料可分為電洞和電子傳輸材料。在電洞傳輸材料中，電子藉由摻雜或注入而自充滿的軌域流形（manifold of orbitals）中被移除，形成帶正電的分子或聚合物重複單元。傳輸藉由在分子或聚合物重複單元與相應自由基陽離子之間的電子轉移而發生；這可以視為正電荷（電洞）在與此電子運行方向相反的方向上移動。在電子傳輸材料中，藉由摻雜或注入來加入額外的電子；此時傳輸過程包括從分子或聚合物重複單元的自由基陰離子到相應中性物種的電子轉移。

本文所述的有機電子裝置可含有下列層：透明基板、疊置於該基板上的透明導電陽極、在該陽極上的電洞傳輸層及/或電子阻擋層、發光層、電子傳輸及/或電洞阻擋層、以及陰極層。

可以製備多個電荷傳輸材料層以形成厚度可為約 0.01 至 1000 μm 、0.05 至 100 μm 、0.05 至 10 μm 的電荷傳輸層。該電荷傳輸層的長度和寬度可取決於應用而變化，但是總體來說，長度可為約 0.01 μm 到 1000 cm ，且寬度可為約 0.01 μm 到 1000 cm 。

還應該注意的是，該電荷傳輸材料可以與其他電子傳輸材料成混合物使用，包括本文中說明的以及其他的電子傳輸材料。同樣的，該電荷傳輸材料可與其他電洞傳輸材料、敏化劑、發射物、發色團及類似物質組合使用，以便將其他功能性加入裝置中。

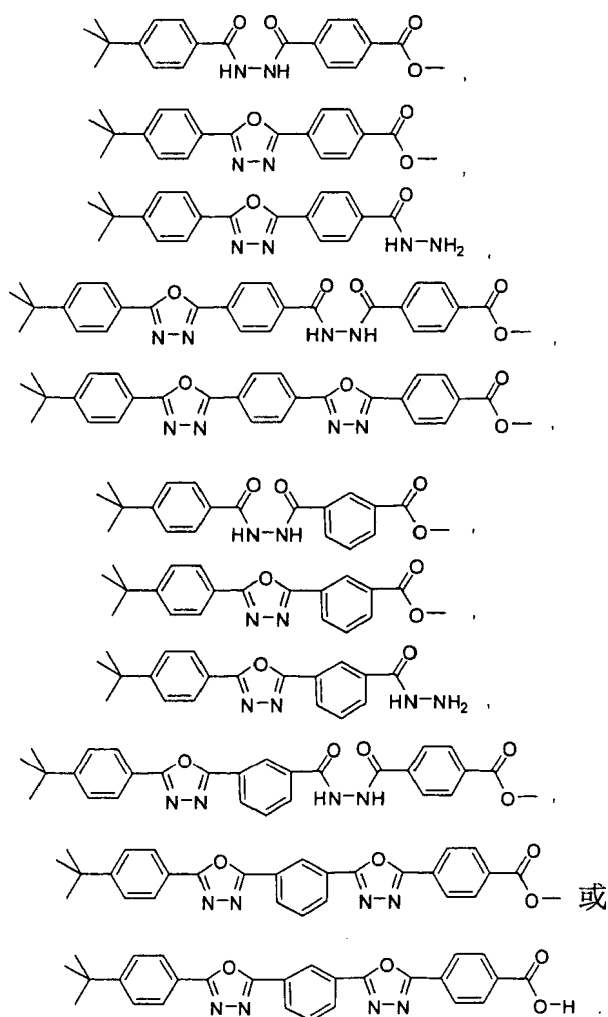
本發明的一相關具體實施例係關於一種物質組成物，其包含與磷光摻雜劑組合的式 (I) 或 (II) 化合物，且係用於電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、以及有機發光層的主體材料。在本發明裝置的相關具體實施例中，該裝置的發光層可以包含可由聚合物 II、IIa-IIf 和單體 I、Ia-I f 所表示的聚(降萘烯)單體、均聚物或共聚物化合物。在一些態樣中，本發明之發光層可以使用噤二唑聚合物主體和客體發射物的混合物來形成。該客體發射物可為以下將進一步說明的一或多種磷光金屬錯合物。

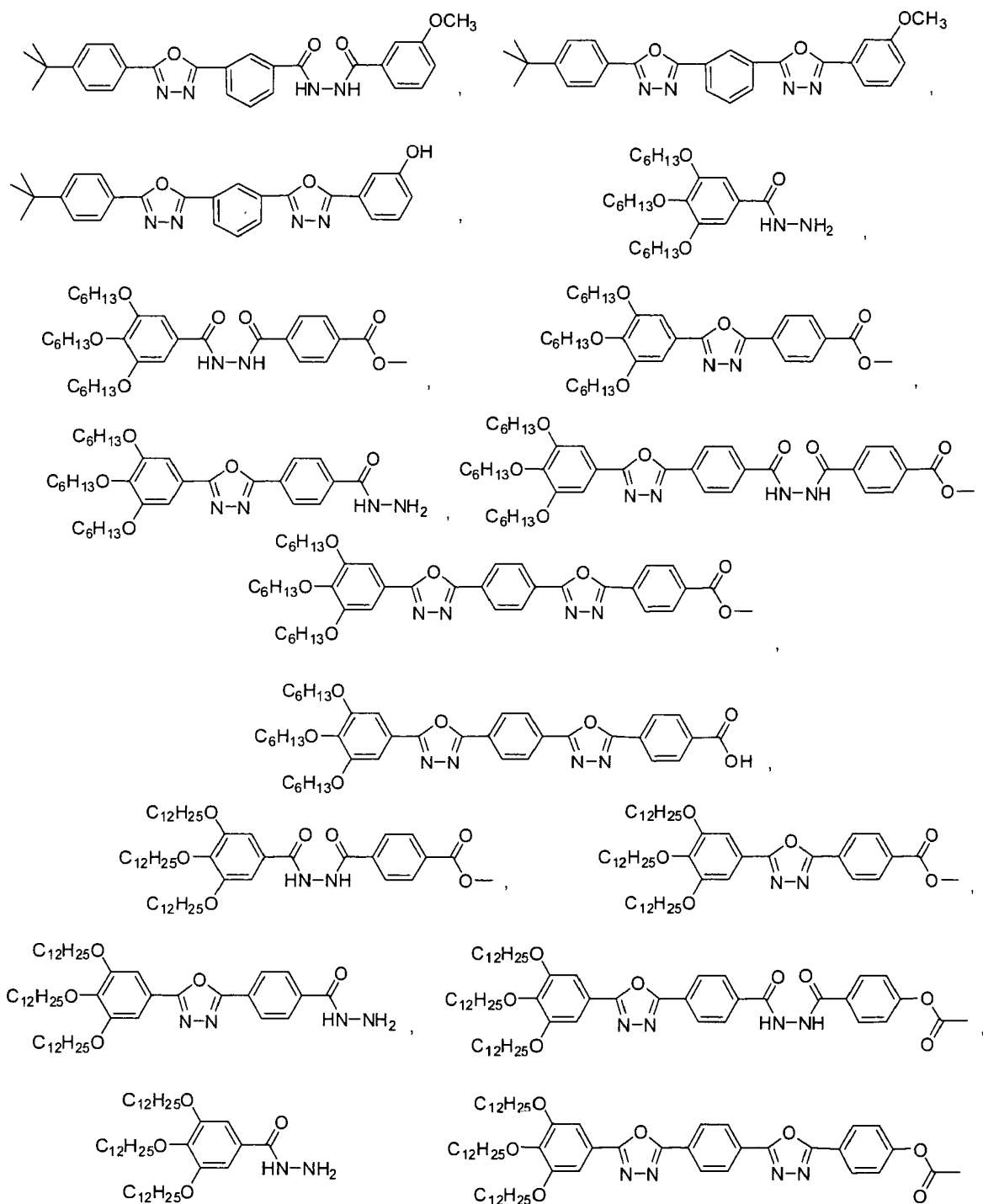
本發明之降萘烯單體、聚合物和共聚物可利用作為客體的磷光金屬錯合物予以摻雜，或者與含有可聚合的降萘烯基團的金屬磷光錯合物共聚合。該磷光摻雜劑較佳為包括至少一種選自下列群組之金屬的金屬錯合物：Ir、Rd、Pd、Pt、Os 和 Re、及類似物。該等磷光摻雜劑的更具體的實例包括但不限於金屬錯合物類諸如三(2-苯基吡啶-N,C²)釕、雙(2-苯基吡啶-N,C²)鈹、雙(2-苯基吡啶-N,C²)鉑、三(2-苯基吡啶-N,C²)鐵、三(2-苯基吡啶-N,C²)鎳、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鈹卟啉、八苯基鈹卟啉、雙[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N,C²]吡啶甲酸銦(III)(Firpic)、三-(2-苯基吡啶-N,C²)銦(Ir(ppy)₃)、綠色材料雙-(2-苯基吡啶-N,C²)銦(乙醯丙酮)(Ir(ppy)₂(acac))，和紅色材料 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩鉑(II)(PtOEP)以及熟習 OLED 和金屬

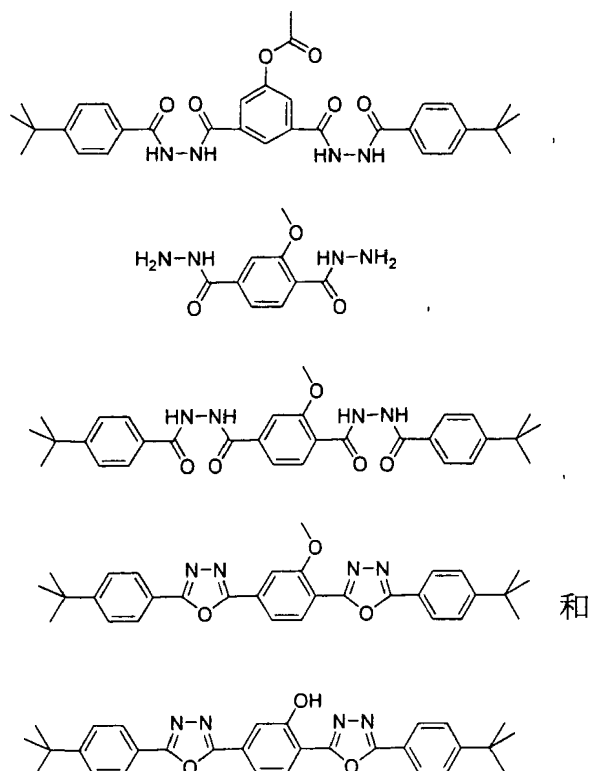
有機化學技術人仕所習知的其他物質。在一較佳具體實施例中，該客體發射物係為 Ir(ppy)_3 。

較佳的是，該有機電致發光裝置發射紅光、黃光、綠光、藍光、白光或具有包括多個顏色峰之寬頻的光。本發明之降萆烯化合物也可與其他聚合物摻雜以獲得白色有機發光二極體。

在一相關具體實施例中，本發明係關於下列新穎化合物，其合成將在後文的實例中說明。該等化合物在後文的實例中用作合成中間物，以將所需的 R-X-Y-Z-W 基團連接到降萜烯基 /M₁/M₂/M₃ 基團，以便製備在本文中所述的單體和聚合物：







對於熟習本技術領域的一般技術人仕而言，如何以類似於下述實例中所述的合成步驟而僅藉由利用替換地取代的芳族起始物來製備該等相同化合物的許多取代變體是顯而易知的。

【實施方式】

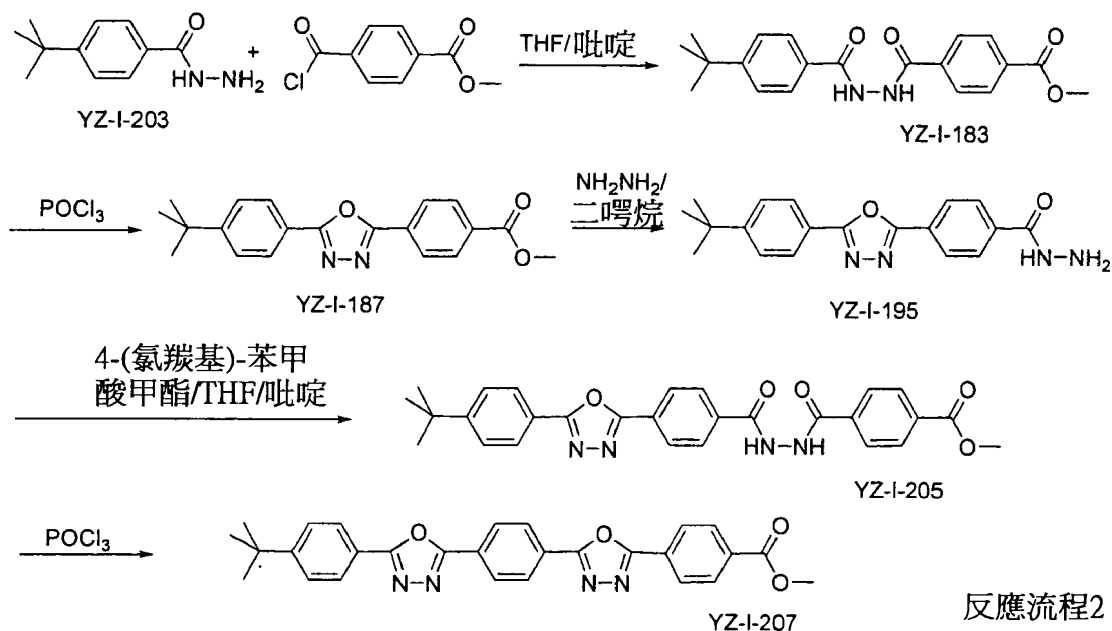
實驗

下列實例係用以對熟習本技術領域的一般技術人仕提供關於如何實施和評估本案所請求的化合物、組成物、物件、裝置及/或方法的完整揭示和說明，並且該等實例旨在純粹作為本發明的示範而非限制本發明人所認定其發明的範圍。就數字（例如數量、溫度等）而言，已努力確保其精確度，但仍應考慮到有某些誤差和偏差。除非另有指

明，否則份數為重量份數，溫度以℃為單位或為周圍溫度且壓力為處於或接近大氣壓。

製備實例 1

YZ-I-207 的合成



起始物 4-第三丁基苯甲醯肼 (YZ-I-203) 的製備：

將水合肼 (60.0 g, 1.20 mol) 加入在二噁烷 (120 ml) 中的 4-第三丁基苯甲酸甲酯 (40.0 g, 0.21 mol) 中。將該反應混合物回流 28 小時。將該反應混合物冷卻到室溫並倒入水 (1000.0 ml) 中。過濾收集白色固體產物並在抽真空下予以乾燥。該反應產率為 36.0 g (90.0%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.40 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 4.15 (br, 2 H, NH_2), 1.29 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm. ^{13}C NMR

(100 MHz , CDCl_3) δ : 168.54 , 155.38 , 129.54 , 126.72 , 125.57 , 34.90 , 31.07 ppm .

步驟 1 : 4-(2-(4-第三丁基苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-183) :

將 4-(羰基)苯甲酸甲酯 (2.1 g , 10.06 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-第三丁基苯甲醯肼 (2.0 g , 10.04 mmol) 在無水 THF (60 ml) 中所成的溶液中。在添加 4-(羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 4 小時，然後加入吡啶 (5.0 ml) 並再攪拌 30 分鐘。將該反應混合物倒入水 (250 ml) 中。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得 3.2 g (86.5%) 的白色粉末狀產物。

^1H NMR (400 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.70 (s , 1 H , NH) , 10.51 (s , 1 H , NH) , 8.08 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 8.02 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.85 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.53 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 3.89 (s , 3 H , OCH_3) , 1.29 (s , 9 H , $3 \times \text{CH}_3$) ppm .

步驟 2 : 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-187) :

將 4-(2-(4-第三丁基苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.46 g , 6.94 mmol) 懸浮在 POCl_3 (20.0 ml) 中並開始加熱。將該反應保持在 85°C 。加熱過程中，將該白色固體

起始物溶解在一澄清溶液中並且用薄層層析法監控該反應。4 小時後，將該反應混合物恢復到室溫並小心地滴入冰水（200 ml）中。過濾收集沉澱出來的白色固體並在抽真空下予以乾燥，獲得 2.1 g（90.1%）的白色粉末。

^1H NMR（400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.22（s，2 H），8.21（s，2 H），8.08（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），7.56（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.38（s，9 H， $3 \times \text{CH}_3$ ） ppm。 ^{13}C NMR（100 MHz， CDCl_3 ） δ ：166.13，165.16，163.60，155.73，132.70，130.25，127.71，126.90，126.79，126.13，120.71，52.48，35.13，31.09 ppm。

步驟 3：4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼（YZ-I-195）：

將水合肼（7.0 ml）加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（2.38 g，7.07 mmol）在二噁烷（50.0 ml）中所成的溶液中。將該反應混合物加熱到 100℃並在此溫度下保持 23 小時。將該反應混合物冷卻到室溫並倒入水（200.0 ml）中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥。產率為 2.05 g（86.1%）。

^1H NMR（400 MHz， $\text{DMSO}-d_6$ ） δ ：10.02（s，br，1 H，NH），8.18（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），8.06（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），8.03（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），7.64（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），4.65（s，br，2 H， NH_2 ），

1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 4：4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-205)：

將 4-(羰基)苯甲酸甲酯 (1.3 g, 6.55 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在 THF (80.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應混合物在室溫下攪拌 22 小時，然後加入吡啶 (15.0 ml)。將該反應混合物再攪拌半小時，然後去除三分之二的溶劑，隨後加入水 (200.0 ml)。過濾收集所形成的白色沉澱物，用水洗滌並在抽真空下乾燥，獲得 2.64 g (89.2 %) 的白色固體。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.85 (s, br, 1 H, NH), 10.83 (s, br, 1 H, NH), 8.28 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 8.16-8.04 (m, 8 H), 7.65 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH_3), 1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 5：4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-207)：

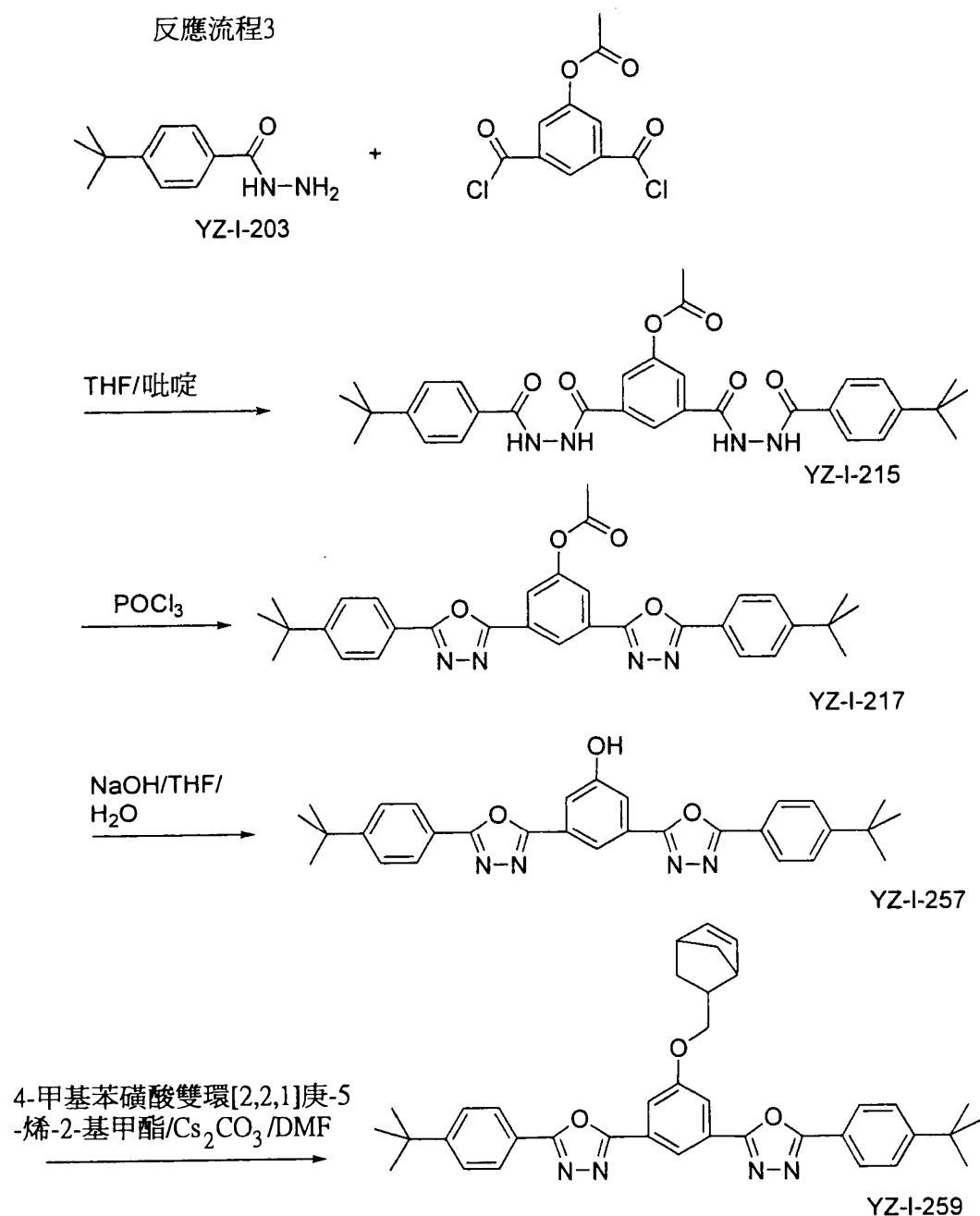
將 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.5 g, 5.05 mmol) 和 POCl_3 (50 ml) 加入一 100 mL 的圓底燒瓶中。將該反應

保持在 100℃。加熱過程中（約 30 分鐘）該起始物固體消失。反應 2 小時後，由於產物在 POCl_3 中不溶解而出現固體。在 100℃下 7 小時後，令該反應混合物冷卻到室溫並緩慢滴入冰水（200.0 ml）中。過濾收集所形成的白色固體，在抽真空下予以乾燥，獲得 2.2 g（91.7%）的產率。由於此化合物在常用有機溶劑中的溶解度很低，所以難以進行純化和特性化。

製備實例 2

YZ-I-259 的合成

反應流程3



步驟 1：乙酸 3,5-雙(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯酯 (YZ-I-215)：

將 4-第三丁基苯甲醯肼 (3.2 g, 16.64 mmol) (YZ-I-203) 和 乙酸 3,5-雙(氯羰基)苯酯 (2.2 g, 8.43 mmol) 在室溫及氮氣下加入無水四氫呋喃 (50.0 ml) 中。將該反應混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後加入吡啶 (8.0

ml) 並再攪拌 1 小時。將水 (200.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體並在抽真空下予以乾燥，獲得 4.6 g (95.8%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.37 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$) , 9.83 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$) , 8.11 (s, 1 H) , 7.71 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz) , 7.54 (s, 2 H) , 7.25 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz) , 2.11 (s, 3 H, CH_3) , 1.24 (s, 18 H, $6\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2：乙酸 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-217)：

將乙酸 3,5-雙(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯酯 (2.1 g, 3.67 mmol) 加入 POCl_3 (20.0 ml) 中。將該反應加熱到 100°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的棕色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇予以再結晶，而得產率為 0.58 g (29.4%) 之純的白色固體產物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.75 (t, 1 H, $J = 1.2$ Hz) , 8.11 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz) , 8.07 (d, 2 H, $J = 1.2$ Hz) , 7.58 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz) , 2.42 (s, 3 H, CH_3) , 1.39 (s, 18 H, $6\times\text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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]⁺ 按 C₃₂H₃₂N₄O₄ 計算 : 536.2 , 實測值 :
536.2 。

步驟 3 : 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-257) :

將乙酸 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (1.2 g , 2.24 mmol) 和 NaOH (0.2 g , 1.0 ml 水中 5.00 mmol) 加入 THF (40.0 ml) 中。將該反應加熱至回流並保持回流狀態 30 分鐘。加熱過程中該反應溶液變黃。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。所觀察到的黃色消失並出現白色固體。去除反應溶劑後，加入水 (100.0 ml) 。過濾收集白色固體產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 1.07 g (96.4 %) 的白色固體產物。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 8.18 (t , 1 H , J = 1.6 Hz) , 8.07 (d , 4 H , J = 8.8 Hz) , 7.70 (d , 2 H , J = 1.6 Hz) , 7.65 (d , 4 H , J = 8.8 Hz) , 1.33 (s , 18 H , 6 × CH₃) ppm 。

步驟 4 : 5,5'-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-259) :

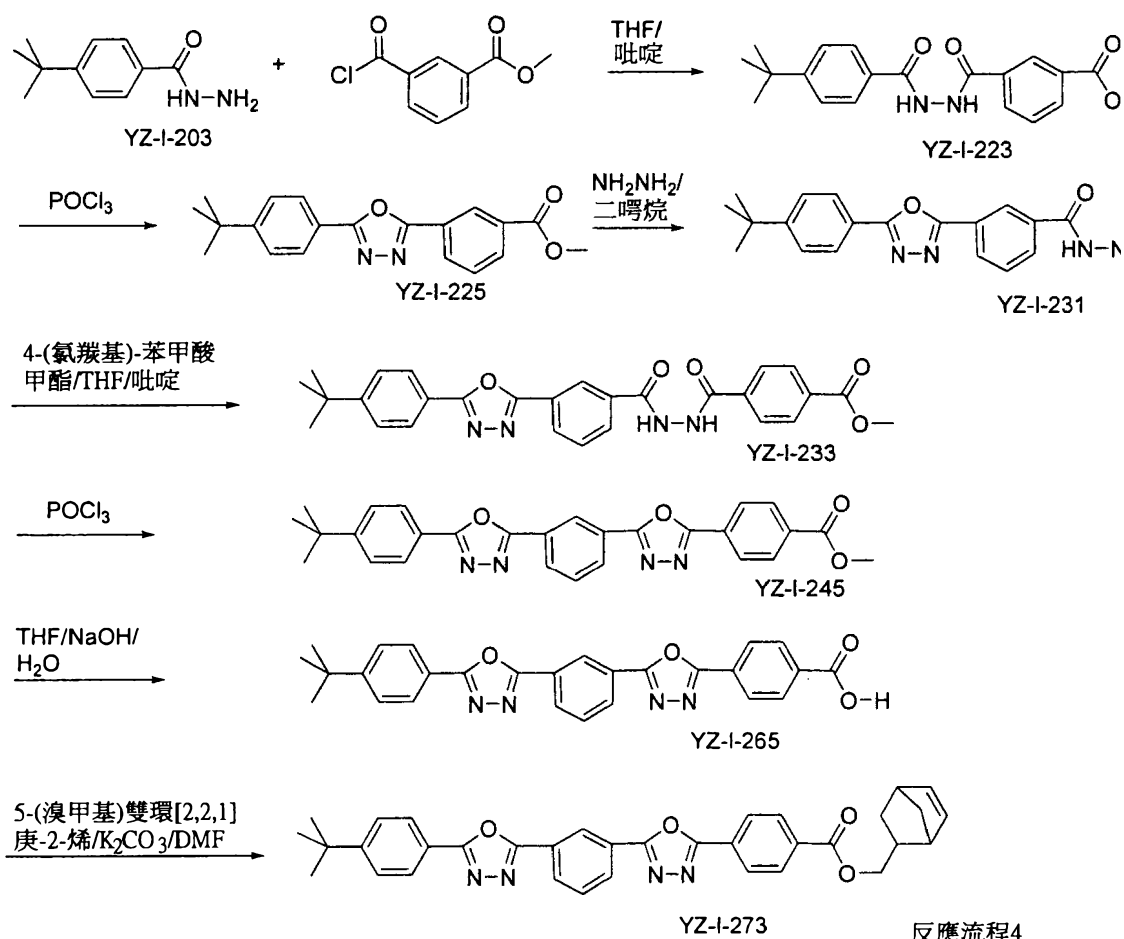
將 Cs_2CO_3 (4.0 g , 12.28 mmol) 在室溫及氮氣下加入 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g , 2.02 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g , 5.75 mmol) 在 DMF (25.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 3 小時。冷卻到室溫後，將水 (120.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌之，然後在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇予以再結晶，而得產率為 0.84 g (69.4%) 之純的白色固體產物。

^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 8.42 和 8.40 (二 t , 1 H , $J = 1.2$ Hz , 內和外) , 8.11 (d , 4 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.86 和 7.82 (二 d , 2 H , $J = 1.2$ Hz , 內和外) , 7.57 (d , 4 H , $J = 8.4$ Hz) , 6.24-6.00 (m , 2 H , C=C-H , 內和外) , 4.24-3.72 (m , 2 H , OCH_2 , 內和外) , 3.12 (s , br) , 2.91 (m , br) , 2.63 (m , br) , 1.98 (m) , 1.52 (m) , 1.39 (s , 18 H , $6 \times \text{CH}_3$) , 1.40-1.23 (m) , 0.71 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3) δ : 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) :

$[M+1]^+$ 按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 計算：601.3，實測值：601.3。

製備實例 3

YZ-I-273 的合成



步驟 1：3-(2-(4-第三丁基苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-223)：

將 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (6.0 g, 30.21 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-第三丁基苯甲醯肼 (5.8 g, 30.17 mmol) 在無水四氫呋喃 (100.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 15 小時，然後加入吡啶 (15.0 ml) 並

再攪拌 1 小時。將該反應混合物倒入水 (300.0 ml) 中。過濾收集白色固體，在抽真空下予以乾燥過夜，而得 10.0 g (93.4 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.73 (s, 1 H, NH), 10.50 (s, 1 h, NH), 8.52 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.17 (tt, 2 H, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 7.86 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.69 (t, 1 H, $J = 7.2$ Hz), 7.54 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 3.90 (s, 3 H, OCH_3), 1.31 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 2: 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-225) :

將 3-(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯甲酸甲酯 (9.5 g, 26.81 mmol) 懸浮在 POCl_3 (50.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的棕色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，以丙酮/水再結晶，而得純的白色固體產物，產率為 7.4 g (82.2%) 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.77 (t, 1 H, $J = 1.2$ Hz), 8.36 (dt, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 8.22 (dt, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.64 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.56 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.00 (s, 3 H,

OCH₃) , 1.38 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。 ¹³C NMR (100 MHz , CDCl₃) δ : 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 。

步驟 3 : 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (YZ-I-231) :

將水合肼 (25.0 ml) 加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (7.0 g , 20.81 mmol) 在二噁烷 (125.0 ml) 和乙醇 (25.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應混合物加熱到 100℃並在此溫度下保持 7 小時。將該反應混合物冷卻到室溫。然後將水 (300.0 ml) 加入反應混合物中。過濾收集白色固體產物並在抽真空下予以乾燥。產率為 7.0 g (100%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 10.07 (s , br , 1 H , NH) , 8.55 (t , 1 H , J = 1.6 Hz) , 8.25 (dt , 1 H , J₁ = 8.0 Hz , J₂ = 1.6 Hz) , 8.06 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 7.69 (t , 1 H , J = 8.0 Hz) , 7.65 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 4.60 (s , br , 2 H , NH₂) , 1.33 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。

步驟 4 : 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-233) :

將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.3 g , 6.55 mmol) 在室

溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(羧基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 21 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。將該反應混合物倒入水 (300.0 ml) 中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.8 g (94.3 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.85 (s, br, 1 H, 2×NH), 8.66 (s, 1 H), 8.34 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.17 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.10-8.00 (m, 6 H), 7.81 (t, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.66 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH_3), 1.33 (s, 9 H, 3× CH_3) ppm。

步驟 5: 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-245):

將 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羧基)苯甲酸甲酯 (2.4 g, 4.81 mmol) 加入 POCl_3 (30.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 7.5 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9:1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，以二氯甲烷/甲醇

再結晶，而得純的白色固體產物，產率為 1.47 g (63.6 %)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.89 (t, 1 H, J = 1.2 Hz), 8.37 (dd, 2 H, J_1 = 8.0 Hz, J_2 = 1.2 Hz), 8.27 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 8.24 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 8.11 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 7.76 (t, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.59 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 3.99 (s, 3 H, OCH_3), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.06, 165.18, 164.26, 163.30, 155.73, 133.04, 130.34, 130.09, 130.00, 129.78, 127.35, 127.01, 126.92, 126.15, 125.23, 125.06, 124.71, 120.70, 52.53, 35.13, 31.10 ppm。 MS-EI (m/z) : $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 480.2, 實測值 480.2。

步驟 6: 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (YZ-I-265) :

將 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (1.2 g, 2.50 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 和乙醇 (30.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。當該起始物在 THF/乙醇中溶解時，將 NaOH (2.0 ml 水中 0.74 g) 加入此回流溶液中。將該反應在回流狀態下保持 1 小時。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。去除反應溶劑。加入水

(80.0 ml) 後，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.14 g (98.3%)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.67 (t, 1 H, J = 1.6 Hz) , 8.32 (d, 2 H, J = 7.6 Hz) , 8.24 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) , 8.13 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) , 8.05 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) , 7.86 (t, 1 H, J = 7.6 Hz) , 7.63 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) , 1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 7 : 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (YZ-I-273) :

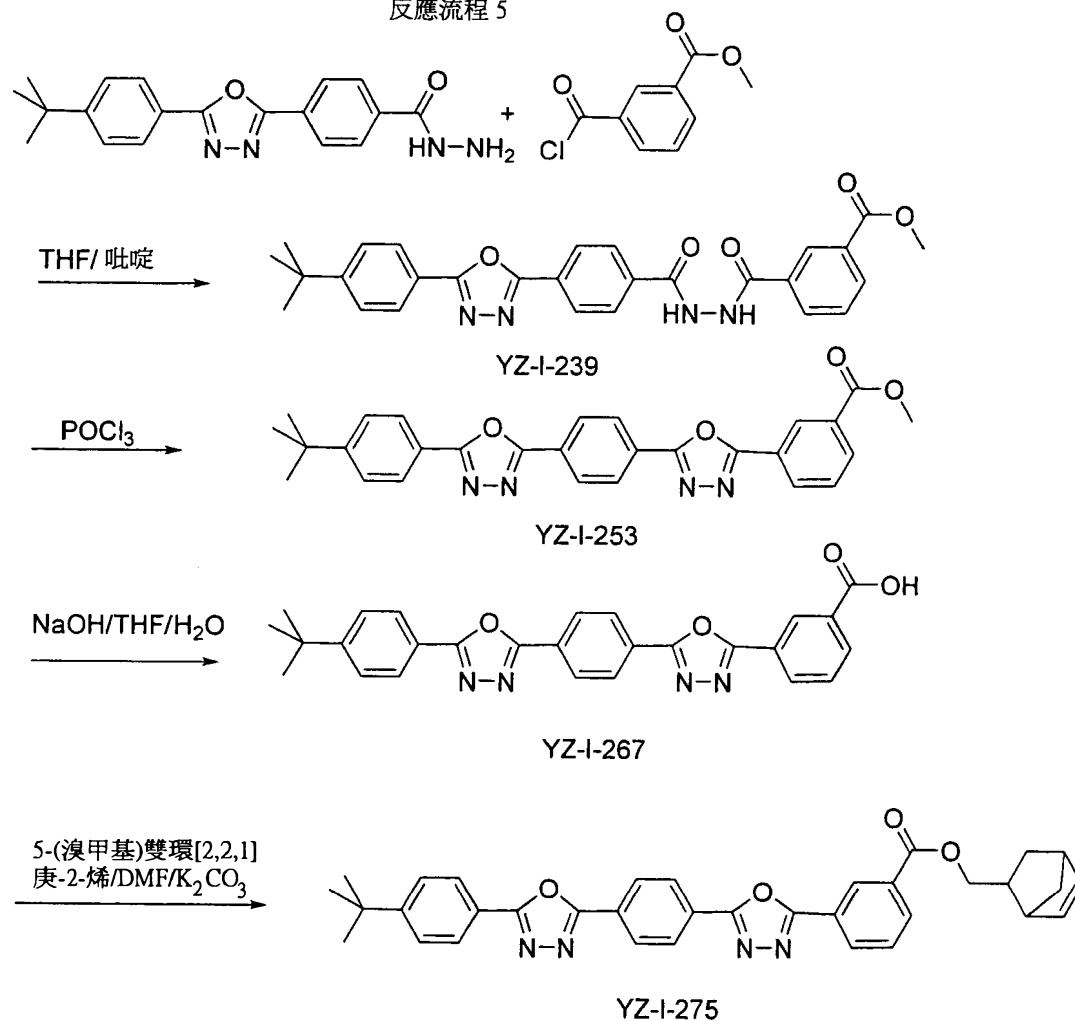
將 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g, 2.14 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.8 g, 4.28 mmol) 在 DMF (30.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 80℃ 下進行 30 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集粉紅色固體沉澱物並用甲醇洗滌，且在抽真空下乾燥。藉由用比率為 15 : 1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，以二氯甲烷/甲醇再結晶所得白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.04 g (84.6%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.89 (t , 1 H , J = 1.6 Hz) , 8.36 (dd , 2 H , J_1 = 8.0 Hz , J_2 = 1.6 Hz) , 8.28 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 8.25 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 8.11 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.76 (t , 1 H , J = 8.0 Hz) , 7.59 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 6.24-6.02 (m , 2 H , C=C-H , 內 和 外) , 4.49-3.94 (m , 2 H , OCH_2 , 內 和 外) , 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 , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) , 1.43-1.23 (m) , 0.68 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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 。 MS (m/z) : $[\text{M}+1]^+$ 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計 算 573.2 , 實 測 值 573.3 。 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分 析 計 算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實 測 值 : C , 73.20 ; H , 5.59 ; N , 9.67 。

製 備 實 例 4

YZ-I-275 的 合 成

反應流程 5



步驟 1：3-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-239)：

將 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.2 g, 6.04 mmol) 用注射器滴入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現固體。將該反應混合物攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1.5 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.67 g (90.2%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.83 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$), 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, OCH_3), 1.32 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2: 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-253):

將 3-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.5 g, 5.01 mmol) 加入 POCl_3 (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。用比率 9:1 的二氯甲烷/乙酸乙酯作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，而得白色固體的純產物，產率為 1.22 g (50.6%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.80 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.39 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.34 (s, 2 H), 8.33 (s, 2 H), 8.25 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.67 (t, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 4.00 (s, 3 H, OCH_3), 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。
 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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]⁺按 C₂₈H₂₄N₄O₄
計算 480.2 , 實測值 480.8 。

步驟 3 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (YZ-I-267) :

將 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (1.1 g , 2.29 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 和乙醇 (35.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。將 NaOH (3.0 ml 水中 0.76 g) 加入此回流溶液中。將該反應在回流狀態下保持 1 小時。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入此反應混合物中。去除反應溶劑。然後，加入水 (80.0 ml) ，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.02 g (95.3%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 8.59 (s , 1 H) , 8.31 (m , 5 H) , 8.15 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 8.03 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 7.75 (t , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.62 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 1.32 (s , 9 H , 3 × CH₃) ppm 。

步驟 4 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-

2-基甲酯 (YZ-I-275) :

將 K_2CO_3 (8.0 g, 57.88 mmol) 在室溫下加入 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g, 2.14 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環 [2,2,1]庚-2-烯 (0.8 g, 4.28 mmol) 在 DMF (35.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 $100^\circ C$ 下進行 30 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物倒入水 (100.0 ml) 中。藉由過濾獲得棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，在抽真空下乾燥。藉由用比率為 15 : 1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，用二氯甲烷 / 甲醇再結晶所得之白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體的純產物，產率為 0.91 g (74.0%)。

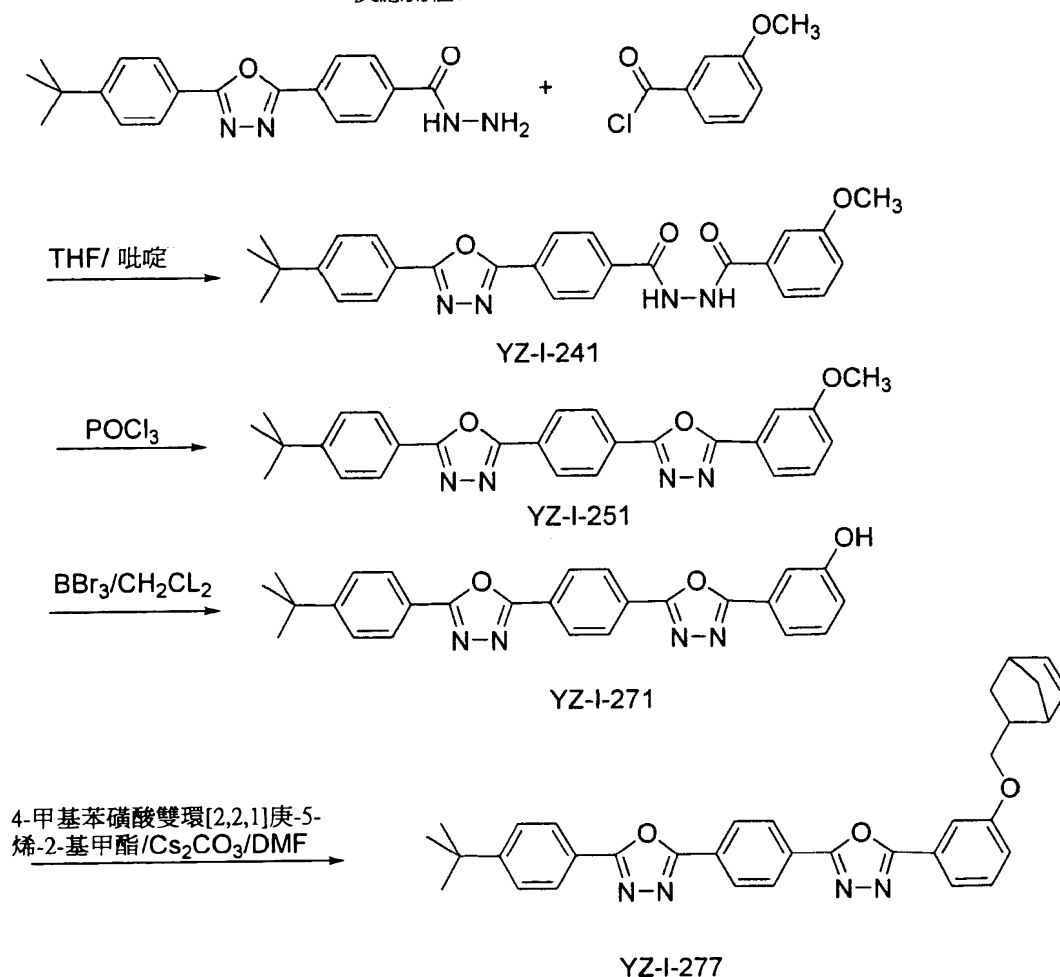
^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.81 (m, 1 H) , 8.39 (m, 1 H) , 8.34 (s, 4 H) , 8.25 (m, 1 H) , 8.10 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz) , 7.67 (m, 1 H) , 7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz) , 6.23 (q, 0.72 H_{endo} , $J = 3.2$ Hz) , 6.15 (m, 0.56 H_{exo}) , 6.04 (q, 0.72 H_{endo} , $J = 3.2$ Hz) , 4.48 (dd, 0.28 H_{exo} , $2/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.8$ Hz, $J_2 = 6.4$ Hz) , 4.31 (dd, 0.28 H_{exo} , $2/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.6$ Hz, $J_2 = 9.2$ Hz) , 4.18 (dd, 0.72 H_{endo} , $5/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.8$ Hz, $J_2 = 6.4$ Hz) , 4.00 (dd, 0.72 H_{endo} , $5/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.6$ Hz, $J_2 = 9.2$ Hz) , 3.02 (s, br) , 2.89 (m, br) , 2.61 (m, br) , 1.96 (m) , 1.53 (m) , 1.38 (s, 9 H, $3 \times CH_3$) , 1.43-1.23

(m) , 0.70 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3)
 δ : 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 。 MS (m/z) : $[\text{M}+1]^+$ 按
 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 573.3 , 實測值 573.3 。 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分
析計算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實測值 : C ,
73.18 ; H , 5.63 ; N , 9.63 。

製備實例 5

YZ-I-277 的合成

反應流程6



步驟 1：N'-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-3-甲氧基苯甲醯肼 (YZ-I-241)：

將 3-甲氧基苯甲醯氯 (1.2 g, 7.03 mmol) 在室溫下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (7.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 2 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集所獲得的黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.70 g (96.4 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.64 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$) , 8.28 (d, 2 H, $J = 8.4 \text{ Hz}$) , 8.20-7.90 (m, 5 H) , 7.65 (m, 2 H) , 7.53-7.43 (m, 2 H) , 7.17 (m, 1 H) , 3.83 (s, 3 H, OCH_3) , 1.33 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2 : 2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-251) :

將 N' -(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-3-甲氧基苯甲醯肼 (2.5 g, 5.31 mmol) 加入 POCl_3 (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 4 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9 : 1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用 THF/甲醇再結晶，獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.43 g (59.6%) 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H) , 8.08 (d, 2 H, $J = 8.8 \text{ Hz}$) , 7.72 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.2 \text{ Hz}$) , 7.69 (dd, 1 H, $J_1 = 2.4 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.2 \text{ Hz}$) , 7.57 (d, 2 H, $J = 8.8 \text{ Hz}$) , 7.46 (t, 1 H, $J = 8.0 \text{ Hz}$) , 7.12 (ddq, 1 H, $J_1 = 8.0 \text{ Hz}$, $J_2 = 2.4 \text{ Hz}$, $J_3 = 1.2 \text{ Hz}$) , 3.92 (s, 3 H, OCH_3) , 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ :

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]⁺ 按
C₂₈H₂₄N₄O₄ 計算 452.2 , 實測值 452.2 。

步驟 3 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-271) :

將 BBr₃ (16.0 ml , 二氯甲烷中 1 M) 在 -78℃ (乾冰 / 丙酮) 及氮氣下滴入 2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.2 g , 2.65 mmol) 在二氯甲烷 (50.0 ml) 中所成的溶液中。加入 BBr₃ 溶液後，將該反應調整到室溫並在室溫下保持 5 小時。將該反應混合物倒入冰水 (100.0 ml) 中。在減壓下蒸發二氯甲烷。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.1 g (94.8%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 10.03 (s , 1 H) , 8.32 (s , 4 H) , 8.06 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.64 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.57 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.52 (m , 1 H) , 7.43 (t , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.03 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 1.32 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。

步驟 4 : 2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-

5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-277) :

將 Cs_2CO_3 (5.0 g , 15.35 mmol) 在室溫下加入 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g , 2.28 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環 [2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g , 5.75 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 5 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物倒入水 (150.0 ml) 中。藉由過濾獲得棕色固體沉澱物並在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.3 : 0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 1.1 g (88.7%)。

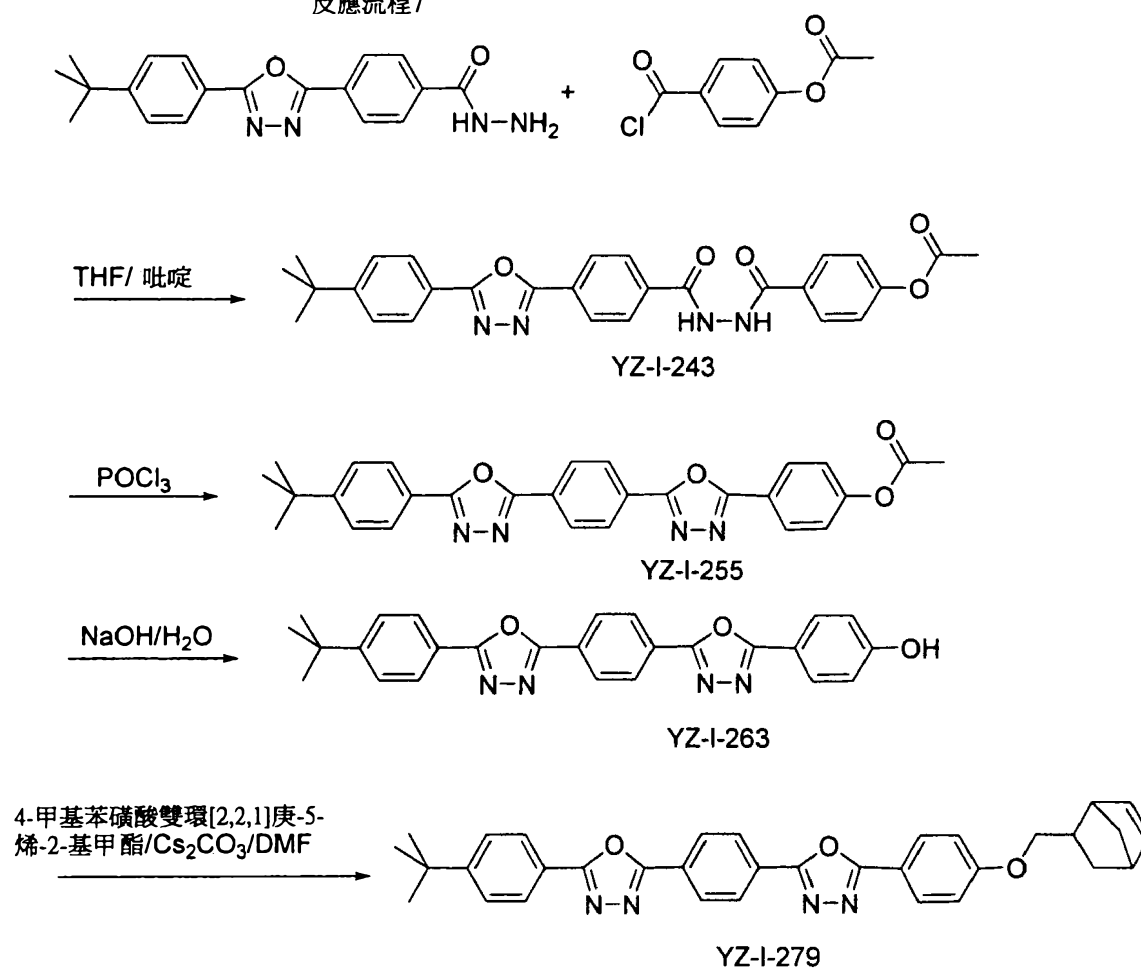
^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 8.32 (s , 2 H) , 8.31 (s , 2 H) , 8.10 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.74-7.65 (m , 2 H) , 7.58 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.45 (m , 1 H) , 7.11 (m , 1 H) , 6.22-6.12 (m , 2 H , C=C-H , 內 , 外) , 4.16-3.63 (m , 2 H , OCH_2 , 內 , 外) , 3.08 (s , br) , 2.89 (m , br) , 2.62 (m , br) , 1.96 (m) , 1.51 (m) , 1.39 (s , 9 H , $3 \times \text{CH}_3$) , 1.40-1.23 (m) , 0.67 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3) : 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): $[M+1]^+$ 按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 計算: 545.3, 實測值: 545.3。按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 分析計算: C, 74.981; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 75.03; H, 5.78; N, 10.25。

製備實例 6

YZ-I-279 的合成

反應流程7



步驟 1: 乙酸 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁

二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (YZ-I-243) :

將乙酸 4-(氯羰基)苯酯 (1.3 g, 6.55 mmol) 在室溫下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (7.0 ml) 中所成的溶液中。在加入乙酸 4-(氯羰基)苯酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 19 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1.5 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.70 g (90.0 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.79 (s, 1 H, NH), 10.64 (s, 1 H, NH), 8.28 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.15 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.08 (d, 2 H, J = 8.0 Hz), 7.97 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 7.66 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.30 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 2: 乙酸 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-255) :

將乙酸 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (2.5 g, 5.01 mmol) 加入 POCl₃ (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9:1) 作為

洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用 THF/甲醇再結晶，獲得白色固體狀的純產物，產率為 0.86 g (35.8%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.20 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.57 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 7.31 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.87, 165.14, 164.35, 163.78, 163.45, 155.71, 153.44, 128.43, 127.48, 127.46, 126.88, 126.75, 126.35, 126.13, 122.55, 121.17, 120.71, 35.12, 31.08, 21.15 ppm。 MS-FAB (m/z): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 480.2, 實測值 480.7。

步驟 3: 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-263):

將乙酸 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (0.8 g, 1.66 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。當該起始物在 THF 中溶解時，將 NaOH (1.5 ml 水中 0.3 g) 加入此回流溶液中。在加入 NaOH 的過程中，該反應溶液的顏色變為黃色。將該反應保持回流狀態 1 小時，然後停止加熱。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。然後，去除反應溶劑。加入水 (80.0

ml) 後，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 0.72 g (98.6%)。

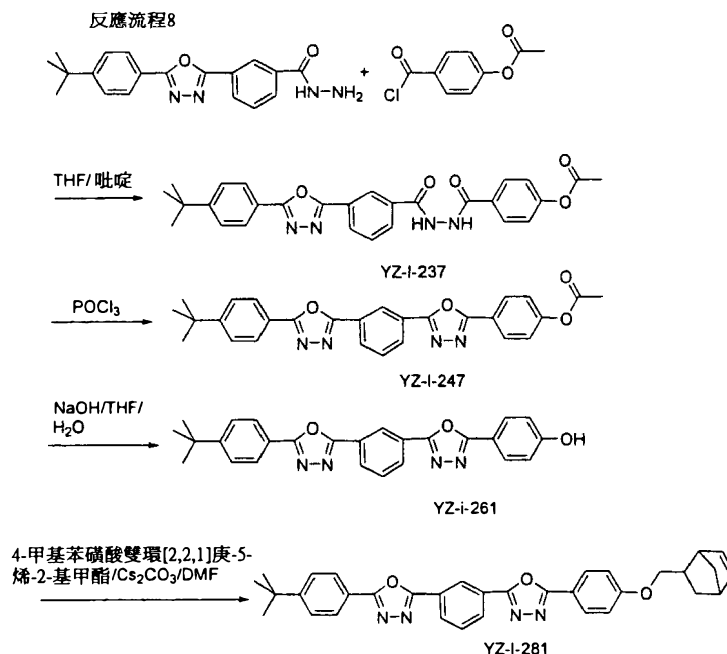
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.37 (s, br, 1 H, OH), 8.25 (s, 4 H), 8.02 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.94 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.61 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 6.96 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 1.31 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 4: 2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-279) :

將 Cs_2CO_3 (3.8 g, 11.66 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.70 g, 1.60 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.0 g, 3.59 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 3 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入水 (150.0 ml) 中。藉由過濾獲得白色固體沉澱物並用甲醇洗滌，且在抽真空下予以乾燥。獲得產率為 0.77 g (88.5%) 的產物。

製備實例 7

YZ-I-281 的合成



步驟 1：乙酸 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (YZ-I-237)：

將乙酸甲基 4-(氯羰基)苯酯 (1.3 g, 6.54 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (100.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入乙酸甲基 3-(氯羰基)苯酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。然後，將水 (300.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.7 g (90.9 %) 的產率。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 10.88 (s, br, 2 H, 2×NH), 8.52 (t, 1 H, J = 1.6 Hz), 8.22 (dt, 2 H, J₁ = 7.6 Hz, J₂ = 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, CH₃) , 1.33 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 2：乙酸 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-247)：

將乙酸 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯甲醯基)-肼羰基)苯酯 (2.1 g, 4.21 mmol) 加入 POCl₃ (30.0 ml) 中。將該反應加熱到 90℃並在此溫度下保持 3 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 8.5：1.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，獲得純的白色固體產物，產率為 1.23 g (60.9%)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ：8.86 (t, 1 H, J = 1.6 Hz) , 8.34 (m, 2 H) , 8.22 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 8.12 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 7.74 (t, 1 H, J = 7.6 Hz) , 7.58 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 7.32 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 2.36 (s, 3 H, CH₃) , 1.39 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ：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]⁺ 按 C₂₈H₂₄N₄O₄ 計算 480.2，實測值 480.2。

步驟 3：4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-261)：

將乙酸 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯酯 (1.2 g, 2.50 mmol) 和 NaOH (1.0 ml 水中 0.2 g) 加入 THF (35.0 ml) 中。將該反應加熱至回流並保持回流狀態 1 小時。在回流過程中，出現黃色固體。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。去除反應溶劑後，加入水 (80.0 ml)。過濾收集白色固體產物。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.10 g (100%)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.38 (s, 1 H), 8.67 (s, 1 H), 8.31 (m, 2 H), 8.07 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.99 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.85 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.63 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 6.98 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 1.33 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 4：2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-281)：

將 Cs_2CO_3 (4.24 g, 13.01 mmol) 在室溫及氮氣下加入 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.28 mmol) 和 4-甲基苯

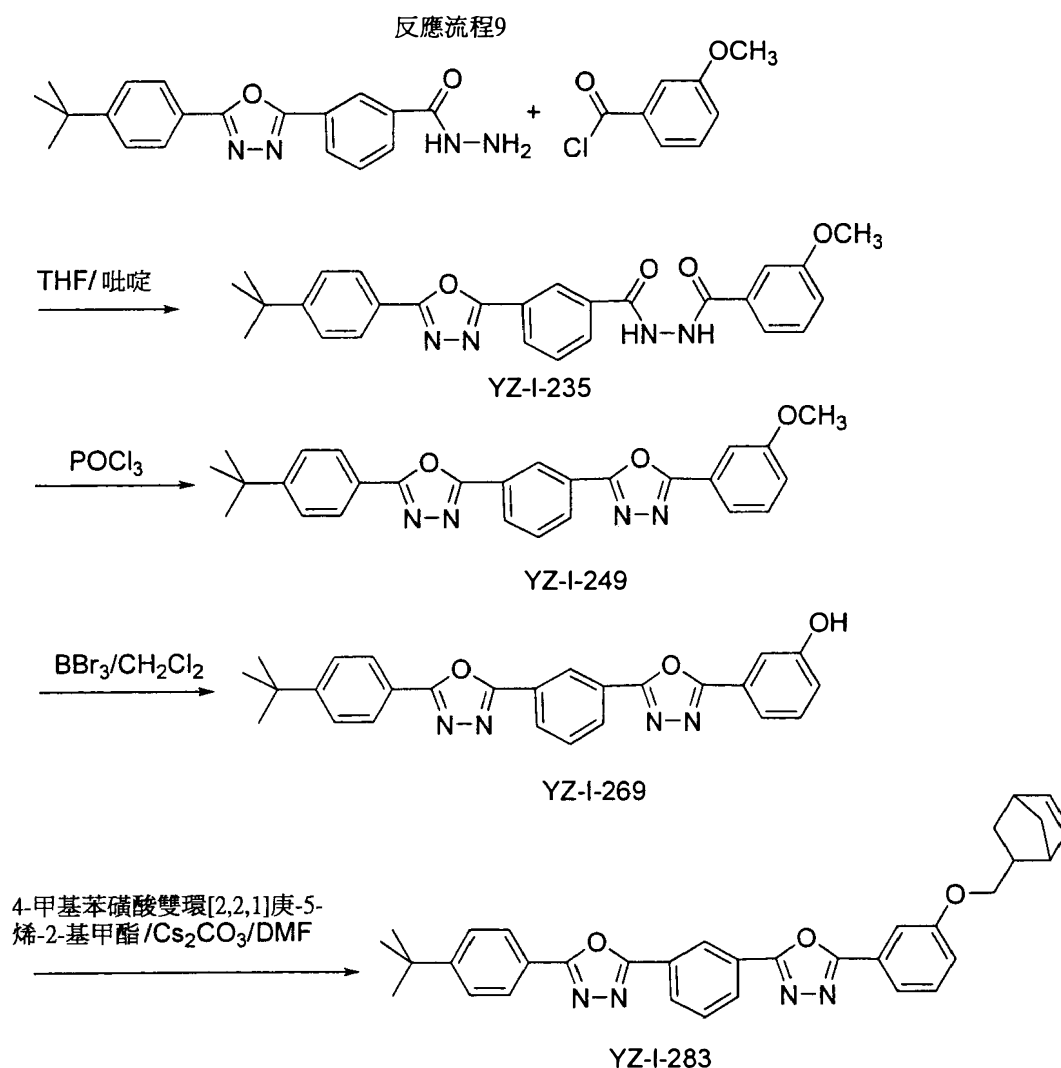
磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g, 5.75 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100℃ 下進行 2 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，然後在抽真空下乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9.3 : 0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 1.12 g (90.3%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.85 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.32 (dd, 2 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.10 (m, 4 H), 7.72 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.05 (m, 2 H), 6.22-5.98 (m, 2 H, C=C-H, 內和外), 4.14-3.62 (m, 2 H, OCH_2 , 內和外), 3.07 (s, br), 2.89 (m, br), 2.60 (m, br), 1.95 (m), 1.50 (m), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.40-1.23 (m), 0.67 (m) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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. MS (m/z): $[\text{M}+1]^+$ 按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 計算 545.3, 實測值 545.2。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算:

C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.99; H, 5.76; N, 10.18。

製備實例 8

YZ-I-283 的合成



步驟 1: 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-N'-(3-甲氧基苯甲醯基)苯甲醯肼 (YZ-I-235):

將 3-甲氧基苯甲醯氯 (0.8 g, 4.69 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)

苯甲醯肼 (1.5 g , 4.46 mmol) 在無水四氫呋喃 (50.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 21 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。然後，將水 (300.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 1.9 g (90.4%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz , DMSO- d_6) δ : 10.83 (s , br , 1 H , NH) , 10.64 (s , br , NH) , 8.66 (s , 1 H) , 8.34 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 8.17 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 8.07 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 7.80 (t , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.65 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 7.54-7.43 (m , 3 H) , 7.17 (d , 1 H , J = 8.0 Hz) , 3.83 (s , 3 H , OCH_3) , 1.33 (s , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2 : 2-(4-第三丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-249) :

將 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)- N' -(3-甲氧基苯甲醯基)苯甲醯肼 (1.75 g , 3.72 mmol) 加入 POCl_3 (15.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 4 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9 : 1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，獲得純的白色固

體產物，產率為 1.18 g (70.2%) 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (t, 1 H, J = 1.6 Hz) , 8.34 (dt, 2 H, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 1.6 Hz) , 8.11 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) , 7.73 (m, 3 H) , 7.57 (d, 2 H, J = 8.4 Hz) 7.47 (t, 1 H, J = 7.6 Hz) , 7.32 (dd, 1 H, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 1.6 Hz) , 3.93 (s, 3 H, OCH_3) , 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.11 , 164.94 , 163.62 , 163.34 , 159.95 , 155.64 , 130.26 , 129.97 , 129.74 , 126.89 , 126.10 , 125.10 , 124.92 , 124.90 , 124.65 , 120.70 , 119.42 , 118.42 , 111.60 , 55.56 , 35.10 , 31.08 ppm 。 MS-EI (m/z) : $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 452.2 , 實測值 452.2 。

步驟 3 : 3-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-269) :

將 BBr_3 (16.0 ml, 二氯甲烷中 1 M) 在 -78°C (乾冰 / 丙酮) 及氮氣下滴入 2-(4-第三丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.0 g , 2.21 mmol) 在二氯甲烷 (30.0 ml) 中所成的溶液中。加入 BBr_3 溶液後，將該反應調整到室溫並在室溫下保持 7 小時。將該反應混合物倒入冰水 (150.0 ml) 中。在減壓下蒸發二氯甲烷。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 0.98 g (100%) 。

δ : 10.02 (s, 1 H), 8.68 (s, 1 H), 8.31 (m, 2 H), 8.07 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.86 (t, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.63 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.58 (d, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.53 (s, 1 H), 7.42 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.03 (dd, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

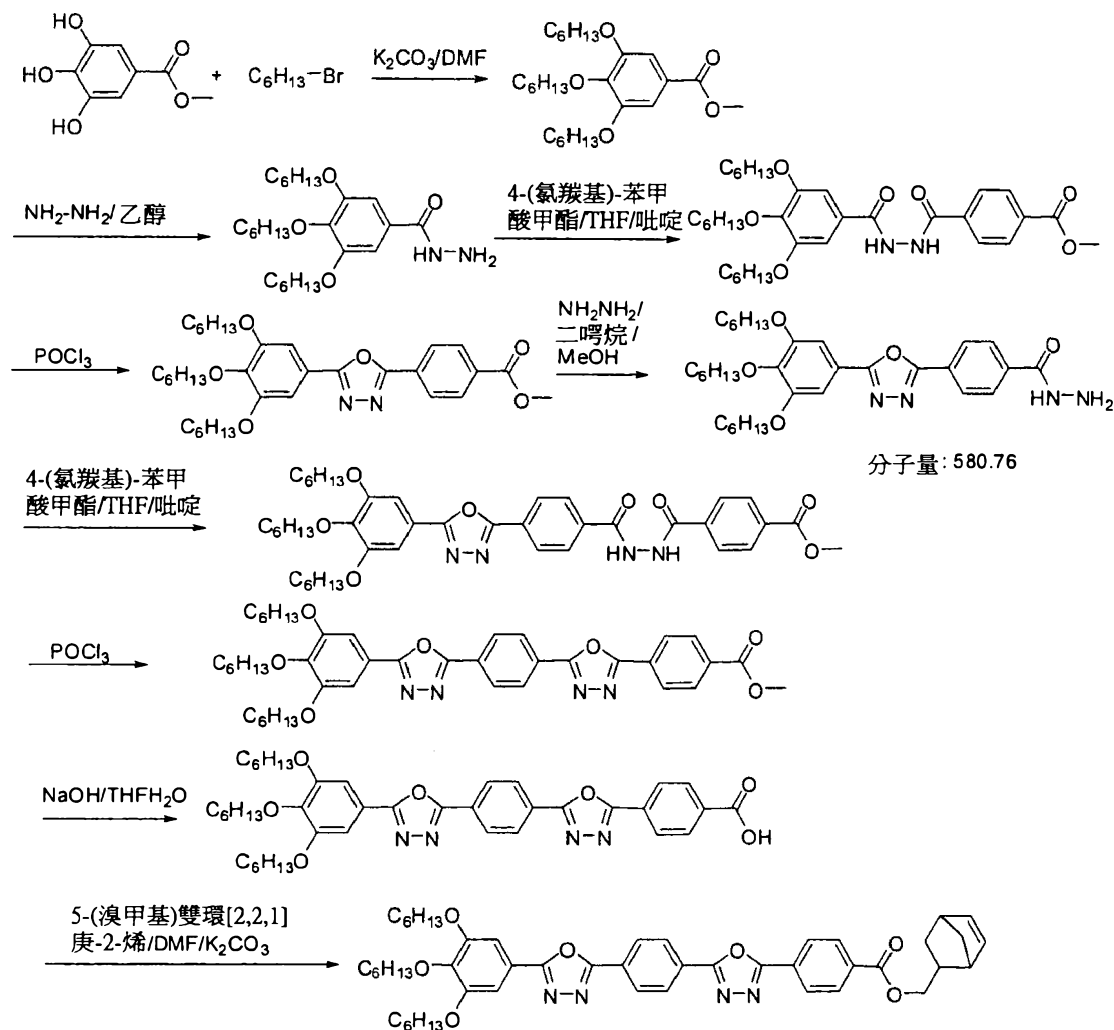
步驟 4: 2-(3-(二環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-283) :

將 Cs_2CO_3 (4.5 g, 13.81 mmol) 在室溫及氮氣下加入 3-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.92 g, 2.10 mmol) 和 4-甲苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g, 5.75 mmol) 在 DMF (45.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 2 小時。冷卻到室溫後，將水 (100.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，然後在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9.3:0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 0.97 g (85.1%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (m, 1 H), 8.34 (dd, 2 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.11 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.73 (m, 2 H), 7.67 (m, 1 H),

7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz) , 7.45 (m, 1 H) , 7.12 (m, 1 H) , 6.22-5.99 (m, 2 H, C=C-H, 內和外) , 4.17-3.64 (m, 2 H, OCH₂, 內和外) , 3.09 (s, br) , 2.91 (m, br) , 2.61 (m, br) , 1.95 (m) , 1.52 (m) , 1.39 (s, 9 H, 3×CH₃) , 1.40-1.23 (m) , 0.68 (m) ppm。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 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。 MS (m/z) : [M+1]⁺ 按 C₃₄H₃₂N₄O₃ 計算 545.3 , 實測值 545.2。 按 C₃₄H₃₂N₄O₃ 分析計算 : C , 74.98 ; H , 5.92 ; N , 10.29。 實測值 : C , 74.77 ; H , 6.02 ; N , 10.27。

製備實例 9



步驟 1：3,4,5-三(己氧基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-37)：

將 150 ml 的 DMF 和 60.0 g (363.48 mmol) 1-溴己烷加入備有塗覆 Teflon 之磁性攪拌棒的 250ml 圓底燒瓶中。將氮氣引入該混合物中，在 N₂ 持續氣攪下加入 60.0 g 無水 K₂CO₃ 和 20 g (108.61 mmol) 3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯 1。在 N₂ 氣氛及攪拌下，將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。藉由 TLC 分析判斷該反應完成。將該反應混合物冷卻到室溫。加入水 (700 ml)，用乙醚萃取該產物。用水洗滌有機相。分離該有機相並在 MgSO₄ 上予以乾燥。將溶劑蒸發，然後使粗產物通過用己烷：乙酸乙酯

(9.5 : 0.5) 作為洗提液的矽膠柱。獲得 44.4 g (93.6%) 的黃色液體產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.27 (s, 2 H) , 4.01 (m, 6 H, $3\times\text{OCH}_2$) , 3.89 (s, 3 H, COOCH_3) , 1.82 (m, 4 H, $2\times\text{CH}_2$) , 1.75 (m, 2 H, CH_2) , 1.48 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.22 (m, 12 H, $6\times\text{CH}_2$) , 0.90 (m, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 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 , 22.65 , 22.59 , 14.00 ppm 。

步驟 2 : 3,4,5-三(己氧基)苯甲醯肼 (YZ-2-85) :

將 25.0 g 的 3,5-雙(己氧基)苯甲酸甲酯 (57.26 mmol) 和過量單水合肼 (50.0 ml) 的混合物溶解在乙醇 (200 ml) 中，然後將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。該反應結束後，將水 (200 ml) 倒入該反應混合物中，沉澱出產物。收集該白色固體並在抽真空下予以乾燥。用乙醇/水再結晶，獲得純的白色固體產物。產物產率為 23.7 g (94.8%) 。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (s, 1 H, NH) , 6.97 (s, 2 H) , 3.97 (m, 8 H, $3\times\text{OCH}_2$ 和 NH_2) , 1.79 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.46 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.32 (m, 12 H, $6\times\text{CH}_2$) , 0.90 (t, 9 H, $3\times\text{CH}_3$, $J = 7.0$ Hz) ppm 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz ,

CDCl₃) δ : 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 ppm 。 按 C₂₅H₄₄N₂O₄ (436.63) 分析計算 : C , 68.77 ; H , 10.16 ; N , 6.42 。 實測值 : C , 68.40 ; H , 9.99 ; N , 6.35 。

步驟 3 : 4-(2-(3,4,5-三(己氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-73') :

在 0℃ 下 , 將 4-(羧羰基)苯甲酸甲酯 (5.0 g , 25.18 mmol) 加入 3,4,5-三(己氧基)苯甲醯肼 (11.0 g , 25.19 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃ 下保持 2 小時 , 然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml) 。加入吡啶 20 分鐘後。將水 (200.0 ml) 加入該反應混合物中 , 收集固體狀的粗產物。乾燥後 , 獲得產率為 14.7 g (97.5%) 的產物。

¹H-NMR (500 MHz , CDCl₃) δ : 10.35 (s , 1 H , NH) , 9.91 (s , 1 H , NH) , 8.02 (d , 2 H , J = 8.5 Hz) , 7.88 (d , 2 H , J = 8.5 Hz) , 7.07 (s , 2 H) , 3.98 (t , 2 H , OCH₂ , J = 6.5 Hz) , 3.93 (s , 3 H , OCH₃) , 3.91 (t , 4 H , 2×OCH₂ , J = 6.5 Hz) , 1.76 (m , 6 H , 3×CH₂) , 1.47 (m , 6 H , 3×CH₂) , 1.30 (m , 12 H , 6×CH₂) , 0.88 (m , 9 H , 3×CH₃) ppm 。
¹³C-NMR (126 MHz , CDCl₃) δ : 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 ppm。

步驟 4：4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-75')：

將 4-(2-(3,4,5-三(己氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (14.0 g, 23.38 mmol) 加入 POCl₃ (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此溫度下保持 4 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (1500.0 ml) 中。收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷 (2:8) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 12.1 g (89.1%) 的純產物。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, 2 H, J = 8.5 Hz), 8.20 (d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.33 (s, 2 H), 4.09 (t, 4 H, 2×OCH₂, J = 6.5 Hz), 4.05 (t, 2 H, OCH₂, J = 6.5 Hz), 3.97 (s, 3 H, OCH₃), 1.86 (m, 4 H, 2×CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 1.52 (m, 6 H, 3×CH₂), 1.37 (m, 12 H, 6×CH₂), 0.92 (m, 9 H, 3×CH₃) ppm。 ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 166.14, 165.21, 163.61, 153.60, 141.52, 132.67, 130.22, 127.73, 126.78, 118.14, 105.44, 73.62, 69.36, 52.49, 31.70, 31.53, 30.26, 29.24, 25.73, 25.70, 22.68, 22.62, 14.08, 14.03 ppm。

步驟 5：4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (YZ-2-83')：

將 $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g, 199.76 mmol) 加入 80℃ 下的 4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (5.6 g, 9.64 mmol) 在 MeOH /對-二噁烷 (60.0 ml : 60.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 80℃ 下保持 14 小時。冷卻後，加入水 (20 ml)。過濾收集白色固體狀產物。乾燥後，獲得 5.1 g (91.1%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.91 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.80 (s, 1 H, NH), 7.30 (s, 2 H), 4.07 (m, 8 H, $3 \times \text{OCH}_2$ 和 NH_2), 1.85 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 1.51 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.36 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 0.91 (9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ : 167.58, 165.15, 163.45, 153.57, 141.46, 135.22, 127.61, 127.08, 126.85, 118.07, 105.35, 73.62, 69.33, 31.69, 31.52, 30.23, 29.23, 25.71, 25.67, 22.65, 22.59, 14.06, 14.02 ppm。

步驟 6：4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯：

將 4-(氯羰基)苯甲酸酯 (1.4 g, 7.05 mmol) 在 0℃ 下加入 4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲

鹽肼 (4.0 g , 6.89 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃ 下保持 2 小時，然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml)。加入吡啶 20 分鐘後，將水 (200.0 ml) 加入反應混合物中。收集白色固體狀的粗產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 4.8 g (92.3%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) δ : 9.91 (d , 1 H , NH , $J = 4.4$ Hz) , 9.83 (d , 1 H , NH , $J = 4.4$ Hz) , 8.20 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 8.10 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 8.01 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.93 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.31 (s , 2 H) , 4.05 (m , 6 H , $3 \times \text{OCH}_2$) , 3.95 (s , 3 H , OCH_3) , 1.86-1.73 (m , 6 H , $3 \times \text{CH}_2$) , 1.51 (m , 6 H , $3 \times \text{CH}_2$) , 1.36 (m , 12 H , $6 \times \text{CH}_2$) , 0.91 (m , 9 H , $3 \times \text{CH}_3$) ppm 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) δ : 167.58 , 165.15 , 163.45 , 153.57 , 141.46 , 135.22 , 127.61 , 127.08 , 126.85 , 118.07 , 105.35 , 73.62 , 69.33 , 31.69 , 31.52 , 30.23 , 29.23 , 25.71 , 25.67 , 22.65 , 22.59 , 14.06 , 14.02 ppm 。

步驟 7 : 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 :

將 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (4.7 g , 6.32 mmol) 加入 POCl_3 (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此

溫度下保持 4 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水（400.0 ml）中。收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷（2：8）作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 4.12 g（89.8%）的純產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz， CDCl_3 ）： δ 8.33（s，4 H），8.25（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），8.23（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），7.34（s，2 H），4.08（m，6 H， $3 \times \text{OCH}_2$ ），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.86-1.73（m，6 H， $3 \times \text{CH}_2$ ），1.51（m，6 H， $3 \times \text{CH}_2$ ），1.37（m，12 H， $6 \times \text{CH}_2$ ），0.92（m，9 H， $3 \times \text{CH}_3$ ） ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ （100 MHz， CDCl_3 ） δ ：166.01，165.24，164.25，164.16，163.41，153.63，141.62，133.06，130.33，127.58，127.50，127.32，126.95，126.90，126.14，118.06，105.48，73.62，69.39，52.53，31.71，31.54，30.26，29.25，25.73，25.69，22.66，22.60，14.07，14.02 ppm。

步驟 8：4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸（YZ-I-177）：

將 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（4.0 g，5.52 mmol）加入 THF（180.0 ml）和甲醇（60.0 ml）中。在該起始物溶解在 THF/甲醇中之後，將 NaOH（3.0 ml 水中 6.0 g）在室溫下加入此溶液混合物中。在加入 NaOH 溶液

的過程中，出現黃色固體。將該反應在室溫下保持 25 小時。加入 HCl (200.0 ml, 2 M)。在加入 HCl 的過程中，黃色固體消失。加入更多的 HCl 溶液，出現黃色固體產物。過濾收集該黃色固體產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 3.6 g (92.3%) 的產物。此產物可用於下一步驟而無需任何進一步的純化。

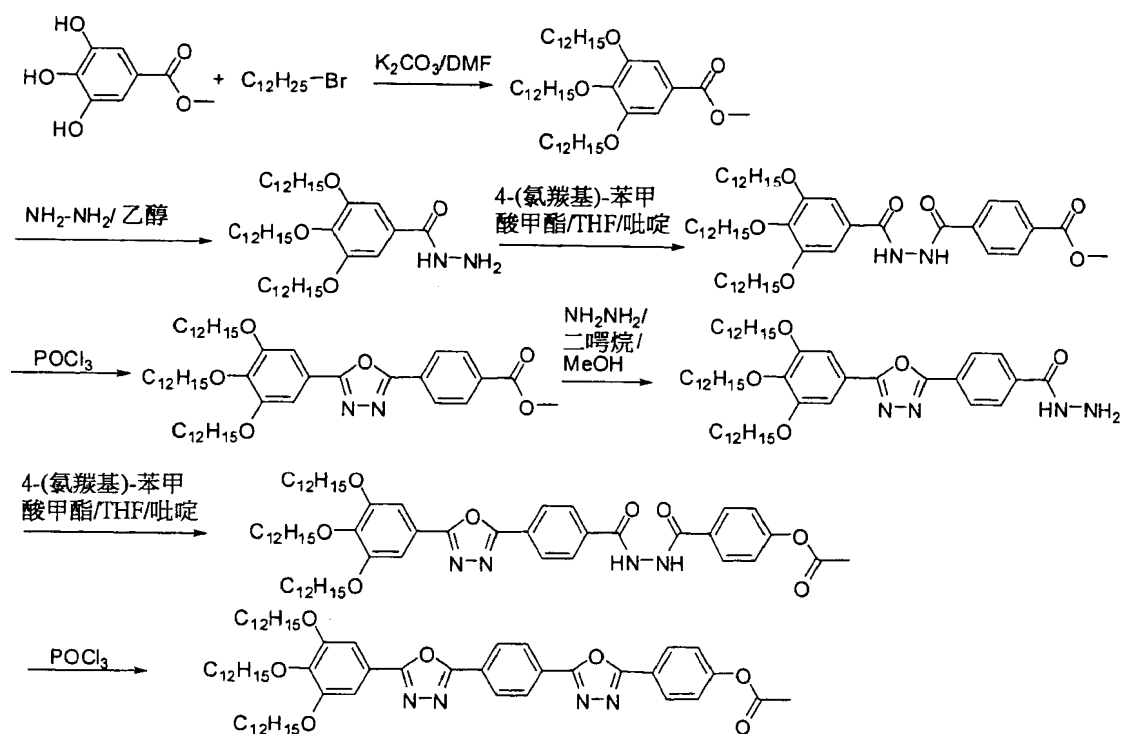
步驟 9：4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (YZ-I-179)：

將 K_2CO_3 (2.0 g, 14.47 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g, 1.41 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.6 g, 3.21 mmol) 在 DMF (25.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 $100^\circ C$ 下進行 48 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體沉澱物並在抽真空下予以乾燥。用比率為 9:1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶該白色固體，且最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.06 g (93.0%)。

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.21 (m, 4 H), 7.34 (s, 2 H), 6.24-6.02 (m, 2 H, C=C-H, 內和外), 4.48-3.96 (m, 14 H), 2.90 (m,

br), 2.85 (s, br), 2.59 (m, br), 1.97-1.75 (m, 7 H), 1.54 (m, 7 H), 1.42 (s, 14 H), 0.94 (m, 9 H), 0.68 (m) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_7$ 計算 817.5, 實測值 817.6。按 $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_7$ 分析計算: C, 72.03; H, 7.40; N, 6.86。實測值: C, 71.91; H, 7.37; N, 6.79。

製備實例 10



步驟 1：3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-43)：

將 200 ml 的 DMF 和 80.0 g (320.99 mmol) 的 1-溴十二烷加入備有塗覆 Teflon 之磁性攪拌棒的 250 ml 圓底燒瓶中。將氮氣通入該混合物中，並在 N₂ 持續氣攪下，加入 60.0 g 無水 K₂CO₃ 和 18.0 g (97.75 mmol) 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 1。在 N₂ 氣氛及攪拌下，將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。藉由 TLC 分析判斷該反應完成。將該反應混合物冷卻到室溫。加入水 (700 ml)，並用乙醚萃取產物。用水洗滌有機相。分離該有機相並在 MgSO₄ 上予以乾燥。將溶劑蒸發，然後使粗產物通過用己烷：乙酸乙酯 (9.5：0.5) 作為洗提液的矽膠柱。獲得 64.6 g (95.9 %) 的黃色液體狀產物。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, 500 MHz) : δ : 7.25 (s, 2 H_{arom}) , 4.01 (m, 6 H, 3×OCH₂) , 3.89 (s, 3 H, OCH₃) , 1.81 (m, 4 H, 2×CH₂) , 1.72 (m, 2 H, CH₂) , 1.47 (m, 6 H, 3×CH₂) , 1.26 (m, 48 H, 24×CH₂) , 0.88 (t, 9 H, 3×CH₃, J = 7.5 Hz) ppm。
¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ : 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。

步驟 2：3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯肼 (YZ-2-59)：

將 20.0 g 的 3,4,5-二(十二烷氧基)苯甲酸甲酯 (29.02 mmol) 和過量單水合肼 (38.0 ml) 的混合物溶解在乙醇 (250 ml) 中，然後將該混合物在 80℃ 下加熱 14 小時。該反應結束後，將水 (280 ml) 倒入該反應混合物中，沉澱出產物。收集該白色固體並在抽真空下予以乾燥。用乙醇/水再結晶，獲得純的白色固體產物。產物產率為 19.1 g (95.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 500 MHz) : δ : 7.61 (s, 1 H, CONH), 6.95 (s, 2 H_{arom}), 3.98 (m, 8 H, $3 \times \text{OCH}_2$, NH_2), 1.79 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.73 (m, 2 H, CH_2), 1.46 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.26 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (t, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$, $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 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。按 $\text{C}_{43}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$ (689.11) 分析計算：C, 74.95；H, 11.70；N, 4.07。實測值：C, 74.66；H, 11.81；N, 4.15。

步驟 3：4-(2-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-73')：

在 0℃ 下，將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (5.0 g, 25.18

mmol) 加入 3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯肼 (10.0 g, 14.51 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃下保持 2 小時，然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml)。加入吡啶 20 分鐘後，將水 (200.0 ml) 加入反應混合物中，並且收集固體狀的粗產物。乾燥後，獲得產率為 14.7 g (97.5%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.35 (s, 1 H, NH), 9.91 (s, 1 H, NH), 8.02 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.88 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.07 (s, 2 H), 3.98 (t, 2 H, OCH_2 , $J = 6.5$ Hz), 3.93 (s, 3 H, OCH_3), 3.91 (t, 4 H, $2 \times \text{OCH}_2$, $J = 6.5$ Hz), 1.76 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.47 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.30 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ : 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。

步驟 4: 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯:

將 4-(2-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (10.0 g, 11.75 mmol) 加入 POCl_3 (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此溫度下保持 5 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (800.0 ml) 中。

收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷（2：8）作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 7.8 g（79.6%）的純產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.21（ss，4 H），7.33（s，2 H），4.07（m，6 H， $3\times\text{OCH}_2$ ），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.90-1.73（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.50（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.27（m，48 H， $24\times\text{CH}_2$ ），0.88（m，9 H， $3\times\text{CH}_3$ ） ppm。

步驟 5：4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼：

將水合肼（10.0 g，199.76 mmol）加入 80℃下的 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（6.0 g，7.20 mmol）在 MeOH/二噁烷（60.0 ml：100 ml）中所成的溶液中。將該反應在 80℃下保持 24 小時。冷卻後，加入水（200.0 ml）。過濾收集白色固體狀產物。乾燥後，獲得 5.6 g（93.3%）的產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.21（d，2 H， $J = 8.0$ Hz），7.92（d，2 H， $J = 8.0$ Hz），7.59（s，1 H，NH），7.31（s，2 H），4.19（s，br，2 H， NH_2 ），4.07-4.03（m，6 H， $3\times\text{OCH}_2$ ），1.89-1.74（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.51（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.27（m，48 H， $24\times\text{CH}_2$ ），0.88（9 H， $3\times\text{CH}_3$ ） ppm。

步驟 6：乙酸 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯酯 (YZ-I-211)：

將乙酸 4-(氯羰基)苯酯 (0.7 g, 3.52 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.5 g, 3.00 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在室溫下保持 21 小時。將吡啶 (6.0 ml) 加入反應混合物中。將該反應混合物再攪拌 60 分鐘。將水 (300.0 ml) 加入反應混合物中。收集白色固體狀的粗產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 2.7 g (90.0%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.69 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 9.54 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 8.20 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.03 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.91 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.32 (s, 2 H), 7.20 (s, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.07 (m, 6 H, $3 \times \text{OCH}_2$), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 1.90-1.73 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.50 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.27 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 7：乙酸 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-219)：

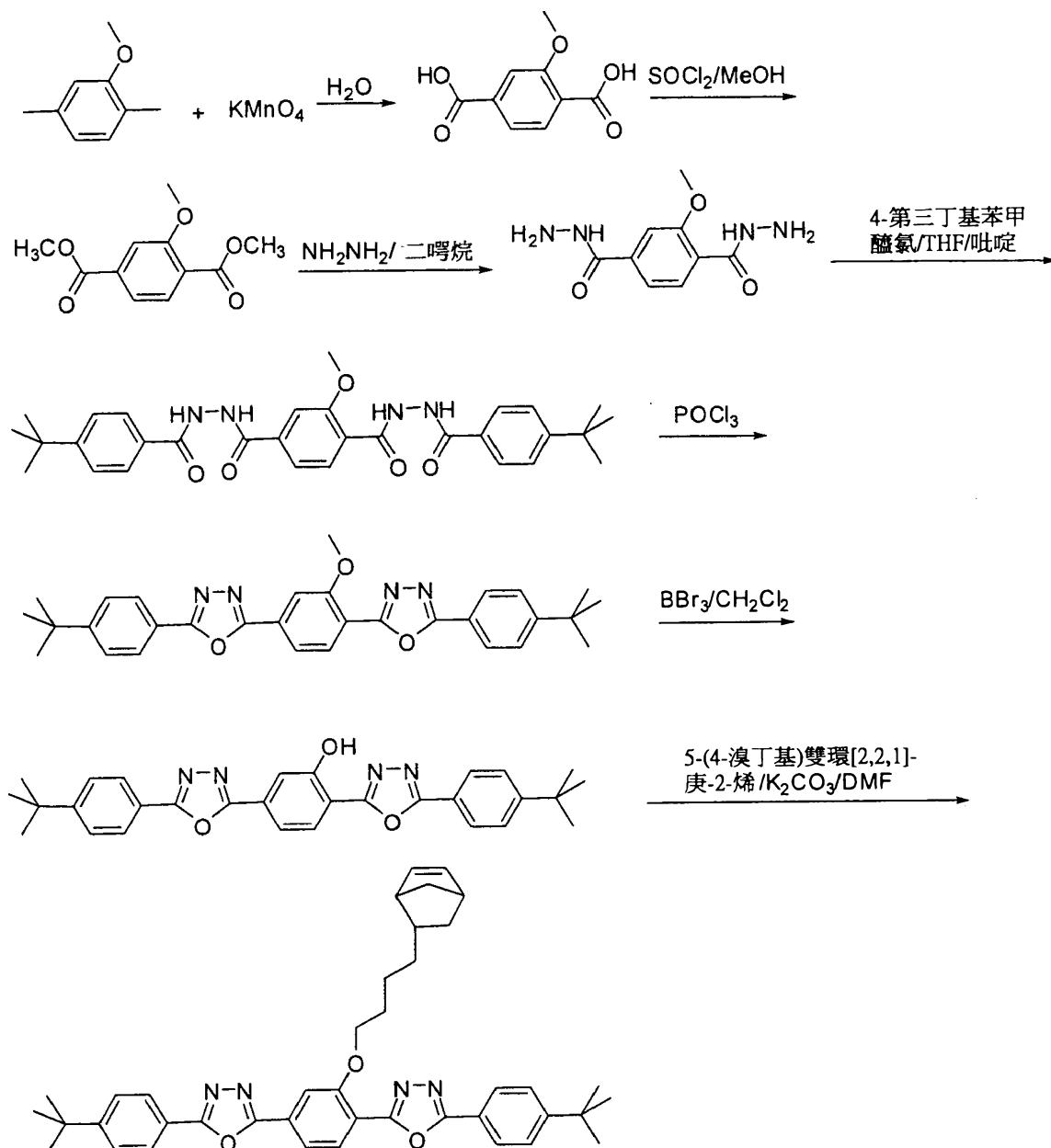
將乙酸 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-

噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (2.5 g, 2.51 mmol) 加入 POCl_3 (35.0 ml) 中。將該反應加熱到 100°C ，並在此溫度下保持 5 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (400.0 ml) 中。收集黃色固體狀粗產物，並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9:1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 1.23 g (50.2%) 的純產物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.21 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.34 (s, 2 H), 7.32 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.11-4.04 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 1.90-1.75 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.504 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.27 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 0.68 (m) ppm。
 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_7$ 計算 976.7, 實測值 976.5。

製備實例 11

SKP-I-ODZ-31 的合成



步驟 1：2-甲氧基對苯二甲酸（SKP-I-ODZ-20）：

將 2,5-二甲基苯甲醚（30.0 g，220.5 mmol）、過錳酸鉀（120 g，760 mmol）和 1000 mL 水加入一圓底燒瓶中並回流 6 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入 500 mL 冰冷的乙醇中，然後攪拌半小時。將該混合物過濾、濃縮，然後用鹽酸酸化。過濾收集所形成的白色沉澱物並予乾燥。產率 = 19.7 g（46%）。報告產率為 50%。 ^1H NMR

(400 MHz, 丙酮- d_6) δ : 11.40 (s, br, 2 H), 7.91 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.73 (d, 1 H, J = 3.2 Hz), 7.69 (dd, 1 H, J_1 = 2.4 Hz, J_2 = 7.6 Hz), 4.04 (s, 3 H) ppm。

步驟 2 : 2-甲氧基對苯二甲酸二甲酯 (SKP-I-ODZ-23) :

將 2-甲氧基對苯二甲酸 (10.0 g, 51.02 mmol) 溶解在 400 mL 甲醇中。使用加料漏斗滴加 50 mL 的 SOCl_2 。將該反應在室溫下攪拌 15 小時，然後倒入過量的水中。獲得白色漿料，並且用 30% 的 Na_2CO_3 溶液中中和該混合物，予以過濾，然後用大量水洗滌。在抽真空下乾燥後，獲得 8.80 g (77%) 的白色固體。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 (d, 1 H, J = 8.4 Hz), 7.64 (m, 2 H), 3.96 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H) ppm。

步驟 3 : 2-甲氧基對苯二甲醯肼 (SKP-I-ODZ-24) :

將 2-甲氧基對苯二甲酸二甲酯 (5.0 g, 22.3 mmol) 溶解在 25 mL 的對-二噁烷中，然後加入 8.88 mL 單水合肼。將該反應在 85°C 下攪拌 7 小時。冷卻到室溫後，加入 300 mL 水。過濾所形成的白色固體並用水洗滌及乾燥。獲得產率 4.6 g (92%)。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.89 (s, br, 1 H), 9.31 (s, br, 1 H), 7.64 (s,

br, 1 H), 7.47 (m, 2 H), 4.54 (s, 2 H), 3.88 (s, 2 H) ppm。

步驟 4：N', N'-雙(4-第三丁基苯甲醯基)-2-甲氧基對苯二甲醯肼 (SKP-I-ODZ-25)：

將 2-甲氧基對苯二甲醯肼 (4.0 g, 17.86 mmol) 溶解在 125 mL 無水四氫呋喃中，然後滴加 7.02 mL (35.8 mmol) 的 4-第三丁基苯甲醯氯。將該反應在室溫下攪拌 7 小時，然後加入 10 mL 吡啶，並在將其倒入 500 mL 水中之前再攪拌半小時。過濾收集所獲得的白色沉澱物並用大量水洗滌。在抽真空下乾燥 12 小時後，獲得 8.5 g (87%) 白色固體。MS-EI (m/z)：[M]⁺ 按 C₃₁H₃₆N₄O₅ 計算 544，實測值 544。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ：10.65 (s, 1 H), 10.58 (s, 1 H), 10.49 (s, 1 H), 10.15 (s, 1 H), 8.04 (d, 1 H, J = 8.4 Hz), 7.79-7.88 (m, 5 H), 7.49-7.64 (m, 5 H), 3.97 (s, 3 H), 1.31 (s, 18 H) ppm。¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ：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。按 C₃₁H₃₆N₄O₅ 分析計算：C, 68.36；H, 6.66；10.29。實測值：C, 65.16；H, 6.62；N, 9.78。

步驟 5：5,5'-(2-甲氧基-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (SKP-I-ODZ-27)：

將 N',N'-雙(4-第三丁基苯甲醯基)-2-甲氧基對苯二甲醯肼 (2.0 g, 3.68 mmol) 懸浮在 75 mL 的 POCl₃ 中，並且將該反應在 96°C 下回流 8 小時。在反應過程中，固體 SKP-I-ODZ-25 完全溶解在 POCl₃ 中。冷卻到室溫後，將該混合物倒入 250 mL 冰-水混合物中。過濾收集所形成的淡黃色固體並在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 1.75 g (94%)。MS-EI (m/z)：[M]⁺ 按 C₃₁H₃₂N₄O₃ 計算 508，實測值 508。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ：8.22 (d, 1 H, J = 8.0 Hz)，8.08-8.11 (m, 4 H)，7.89 (s, 1 H)，7.83 (dd, 1 H, J₁ = 1.6 Hz, J₂ = 8.0 Hz, 1 H)，7.56-7.59 (m, 4 H)，4.14 (s, 3 H)，1.39 (s, 9 H)，1.38 (s, 9 H) ppm。¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ：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。按 C₃₁H₃₂N₄O₃ 分析計算：C，73.21；H，6.34；N，11.02。實測值：C，72.53；H，6.49；N，10.91。

步驟 6：2,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (SKP-I-ODZ-30)：

將 5,5'-(2-甲氧基-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯

基)-1,3,4-噁二唑)(1.0 g, 1.97 mmol) 溶解在 30 mL 無水二氯甲烷中。用注射器在 -70°C 下滴加三溴化硼 (2.6 mL, 27.5 mmol) 在二氯甲烷中的 1M 溶液。半小時後使反應達到室溫並攪拌過夜。然後將該反應混合物倒入冰水中並用碳酸鈉溶液中和。在減壓下蒸發二氯甲烷，並且過濾收集淺黃色固體並在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 0.9 g (92%)。MS-EI (m/z) : $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ 計算 494，實測值 494。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.48 (br., 1 H), 8.08-8.11 (m, 4 H), 8.03 (d, 1 H, $J = 12$ Hz), 7.89 (s, 1 H), 7.88 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.57-7.61 (m, 4 H), 1.39 (s, 9 H), 1.38 (s, 9 H) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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。按 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算 : C, 72.85 ; H, 6.11 ; N, 11.33。實測值 : C, 71.46 ; H, 6.02 ; N, 11.05。

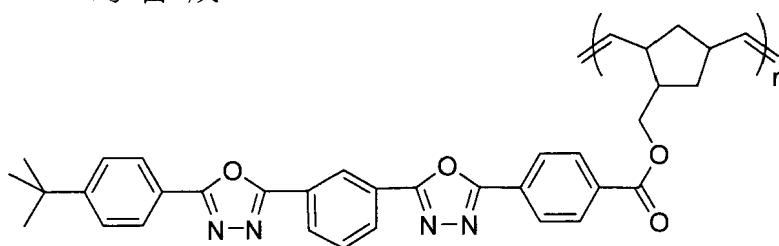
步驟 7 : 5,5'-(2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基)丁氧基)-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (SKP-I-ODZ-31) :

將 2,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.02 mmol) 溶解在 3 mL 無水二甲基甲醯胺

中，然後加入 0.345 g (2.5 mmol) 的 K_2CO_3 中。攪拌一段時間後，加入 5-降萜烯-2-丁基溴 (0.465 g , 2.03 mmol) 。將該反應在 80℃ 下攪拌 15 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入 100 ml 水中。過濾收集所形成的黃色固體，並且藉由用比率為 2:1 的己烷和乙酸乙酯洗提的柱型層析法純化該粗製物。蒸發溶劑後，用甲醇洗滌白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 0.75 g (58%) 。 MS-EI (m/z) : $[M]^+$ 按 $C_{41}H_{46}N_4O_3$ 計算 642，實測值 642。 ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.28 (d , J = 8.0 Hz , 1 H) , 8.07-8.11 (m , 4 H) , 7.85 (s , 1 H) , 7.80 (d , J = 8.0 Hz , 1 H) , 7.57 (t , J = 8.0 Hz , 4 H) , 6.08 (m , 1 H) , 5.87 (m , 1 H) , 4.26 (t , J = 6.4 Hz , 2 H) , 1.89-1.99 (m , 1 H) , 1.78-1.84 (m , 2 H) , 1.52-1.63 (m , 3 H) , 1.35-1.43 (m , 20 H) , 1.20 (m , 2 H) , 0.46-0.51 (m , 2 H) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 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 。 按 $C_{41}H_{46}N_4O_3$ 分析計算 : C , 76.60 ; H , 7.21 ; N , 8.72 。 實測值 : C , 76.50 ; H , 7.20 ; N , 8.63 。

製備實例 12

YZ-I-285 的合成



聚(4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯)(YZ-I-285)：

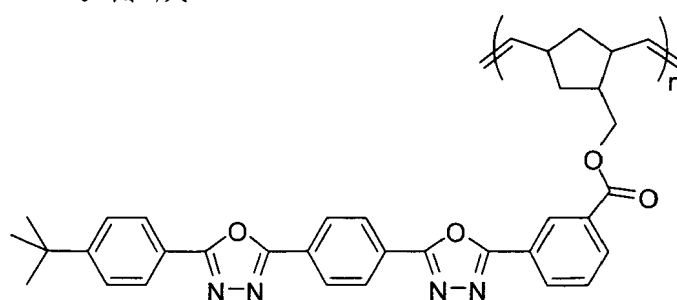
在一手套箱中及攪拌下，將 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (0.50 g, 0.873 mmol)，以及第一代格魯布斯催化劑 (7.2 mg, 0.0088 mmol) 在室溫下在 CH_2Cl_2 (15.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 1 小時。將聚合物溶液滴入甲醇 (75.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀的最終產物，產率為 0.30 g (60.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.65 (m, br, 1 H), 8.10 (m, br, 8 H), 7.49 (m, br, 3 H), 5.40 (s, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 4.13 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.25-1.00

(m , br , 7 H) , 1.33 (s , br , 9 H , 3×CH₃) ppm 。 按 C₃₅H₃₂N₄O₄ 分析計算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實測值 : C , 72.77 ; H , 5.64 ; N , 9.60 。 GPC (THF) : M_w = 99000 , M_n = 40000 , PDI = 2.5 。

製備實例 13

YZ-I-287 的合成



聚 (3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯) (YZ-I-287) :

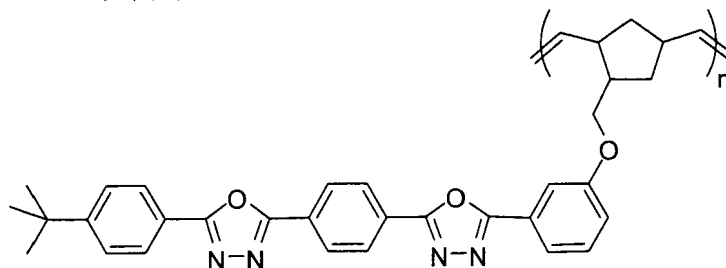
在一手套箱中及攪拌下，將 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (0.50 g , 0.873 mmol) ，以及第一代格魯布斯催化劑 (7.2 mg , 0.0088 mmol) 在室溫下在 CH₂Cl₂ (12.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物二氯甲烷溶液滴入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複五次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱

程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀的最終產物，產率為 0.40 g (80.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.65 (s, br, 1 H), 8.16 (m, br, 8 H), 7.49 (m, br, 3 H), 5.40 (s, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 4.13 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.25-1.00 (m, br, 7 H), 1.33 (s, br, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分析計算：C, 73.41; H, 5.63; N, 9.78。實測值：C, 72.82; H, 5.68; N, 9.64。GPC (THF) : $M_w = 77000$, $M_n = 29000$, $\text{PDI} = 2.7$ 。

製備實例 14

YZ-I-289 的合成



聚(2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑)(YZ-I-289)：

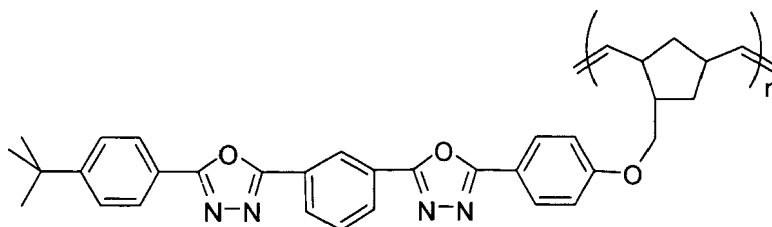
在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg, 0.0091 mmol) 加入 2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g, 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (10.0

ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 22 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物溶液滴入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複五次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.42 g (84.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.00 (m, br, 6 H), 7.60-6.60 (m, br, 6 H), 5.42 (m, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 3.85 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.00 到 1.00 (m, br, 7 H), 1.34 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算: C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.37; H, 5.89; N, 10.15。GPC (THF): $M_w = 113000$, $M_n = 35000$, $\text{PDI} = 3.2$ 。

製備實例 15

YZ-I-291 的合成



聚(2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二

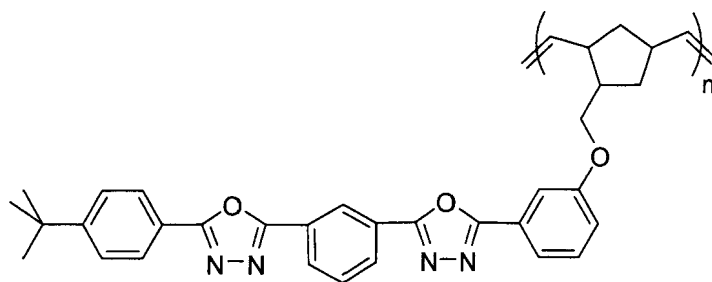
唑) (YZ-I-291) :

在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg, 0.0091 mmol) 加入 2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g, 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (8.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 22 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 3 小時。將聚合物溶液加入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.41 g (82.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.67 (m, br, 1 H), 8.02 (m, br, 6 H), 7.52 (m, br, 3 H), 6.80 (m, 2 H), 5.30 (m, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 3.85 (m, 2 H, OCH_2), 3.25 到 1.00 (m, br, 7 H), 1.35 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算: C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.37; H, 5.89; N, 10.15。GPC (THF): $M_w = 11900000$, $M_n = 71000$, $\text{PDI} = 166.7$ 。

製備實例 16

YZ-I-293 的合成



聚(2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑)(YZ-I-293)：

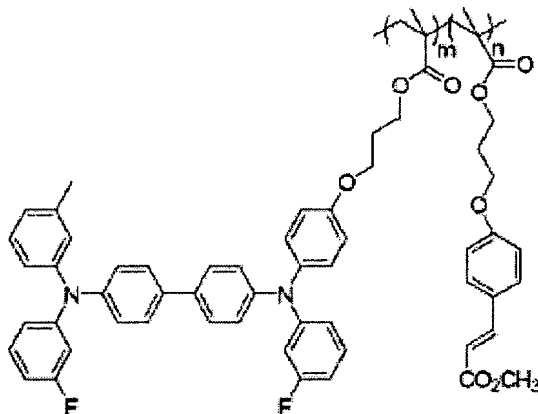
在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg , 0.0091 mmol) 加入 2-(3-(雙環[2,2,1]-庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g , 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (8.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物溶液加入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.34 g (68.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.72 (m , br , 1 H) , 8.10 (m , br , 4 H) , 7.30 (m , br , 6 H) , 7.00 (m , 1 H) , 5.32 (m , br , 2 H , $2\times\text{C}=\text{C}-\text{H}$) , 3.85 (m , 2 H , OCH_2) , 3.25 到 1.00 (m , br , 7 H) , 1.33 (s , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算 : C , 74.98 ; H , 5.92 ; N , 10.29 。 實測值 : C , 74.32 ; H , 5.86 ; N ,

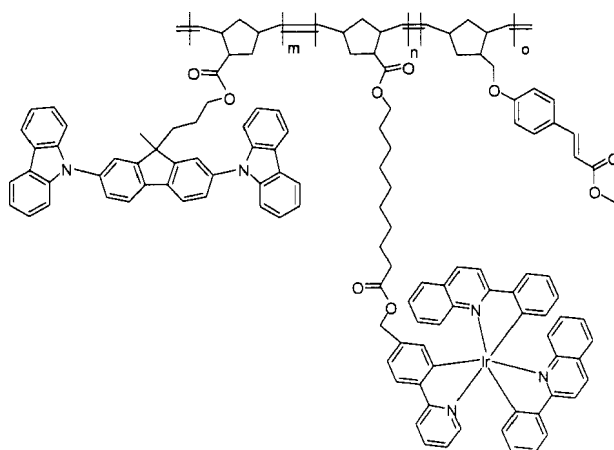
10.16。GPC (THF) : $M_w = 586000$, $M_n = 73000$, PDI = 8.0。

實例 17

本實例說明使用噁二唑聚合物化合物 YZ-I-285 (實例 12) 、 YZ-I-291 (實例 15) 、及 YZ-I-293 (實例 16) 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構示於圖 1，且係為 ITO/聚-TPD-F (25 nm) /橙色共聚物肉桂酸酯 (17 nm) /YZ-I-285 (實例 12) 或 YZ-I-291 (實例 15) 或 YZ-I-293 (實例 16) (30 nm) /LiF/Al。聚-TPD-F 和橙色共聚物肉桂酸酯如下所示：



聚-TPD-F



橙色共聚物肉桂酸酯

對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 5 mg 具有 5 mol% 銦含量且在銦錯合物和聚合物主鏈之間具有長間隔物的可交聯橙色共聚物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯仿中。最後，對於電子傳輸層，係藉由將 10 mg 的噁二唑聚合物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中而製備 3 種不同噁二唑聚合物的個別溶液。所有溶液均攪拌過夜。

將 25 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（2500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 17 nm 厚的可交聯橙色共聚物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。將該發光層用同樣的 UV 燈在 0.7 mW/cm^2 功率密度下交聯 30 分鐘。對於該電子傳輸層，係將 30-35 nm 厚的噁二唑聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的發光層上（1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴

露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 1 中。

表 1

薄膜厚度 (30 nm)

YZ-I-285、YZ-I-291 和 YZ-I-293 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層的性能。對四個裝置求取平均值。

	YZ-I-285	YZ-I-291	YZ-I-293
EL 效率 (cd/A)	4±1	3±1	4±1
外部效率 (%)	2.2±0.1%	1.6±0.3%	2.0±0.2%

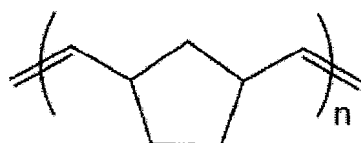
該等結果係基於 100 cd/m² 的亮度

上述使用 YZ-I-285 (實例 12) 或 YZ-I-291 (實例 15) 或 YZ-I-293 (實例 16) 的 OLED 裝置的電流密度－電壓 (J-V) 特性示於圖 2。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 3。

實例 18

本實例說明使用混合在聚合物聚-NB 中的噁二唑化合物 SKP-I-ODZ-31 (實例 11) 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F (35 nm) /橙色共聚物肉桂酸酯 (20 nm) /SKP-I-ODZ-31 單體：聚-NB (40 nm) /LiF/Al，且示於圖 4。聚-NB 如下所示：

聚-NB



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 5 mg 的具有 5 mol% 銥含量且在銥錯合物和聚合物主鏈之間具有長間隔物的可交聯橙色共聚物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。最後，對於電子傳輸層，係將 9 mg 的 SKP-I-ODZ-31 單體和 1 mg 的聚-NB 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（2500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 17 nm 厚的可交聯橙色共聚物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。將該發光層用同樣的 UV 燈在 0.7 mW/cm^2 功率密度下交聯 30 分鐘。對於該電子傳輸層，係將 35 nm 厚的噁二唑聚合物溶液 SKP-I-ODZ-31：聚-NB 的膜旋塗在該已交聯的發光層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 0.1 Å/s

和 $2 \text{ \AA/s}$ 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 2 中。

表 2

薄膜厚度（ 40 nm ）

SKP-I-ODZ-31：聚-NB 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層的性能。對四個裝置求取平均值。

	SKP-I-ODZ-31 單體： 聚-NB
EL 效率（cd/A）	4 ± 1
外部效率（%）	$2.7 \pm 0.2\%$

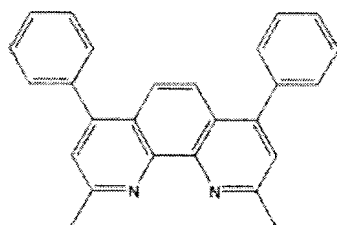
該等結果係基於 100 cd/m^2 的亮度

上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 5。

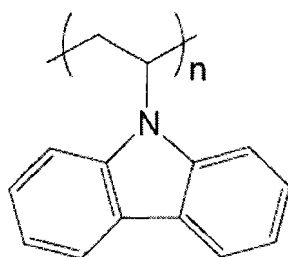
實例 19

本實例說明使用 SKP-I-ODZ-31（實例 12）單體化合物作為發光層中的電子傳輸材料，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（ 35 nm ）/PVK：SKP-I-

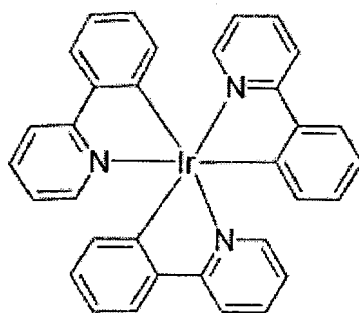
ODZ-31 單體： Ir(ppy)_3 (50 nm) / BCP (40 nm) / LiF : Al，且示於圖 6。 PVK 、 Ir(ppy)_3 和 BCP 如下所示：



BCP



PVK

 Ir(ppy)_3

對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 7 mg 聚(N-乙基咔唑) (PVK)、0.6 mg 的面-三(2-苯基吡啶-N,C^{2'}) 銱 [Ir(ppy)_3] 和 2.5 mg 的 SKP-I-ODZ-31 單體溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C.製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 50 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈（2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉，BCP），然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 的壓力下將 40 nm 薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 3 中。

表 3

薄膜厚度 (50 nm)

SKP-I-ODZ-31 單體作為發光層 PVK : SKP-I-ODZ-31 : Ir(ppy)₃ 中的電子傳輸材料的性能。

對四個裝置求取平均值。

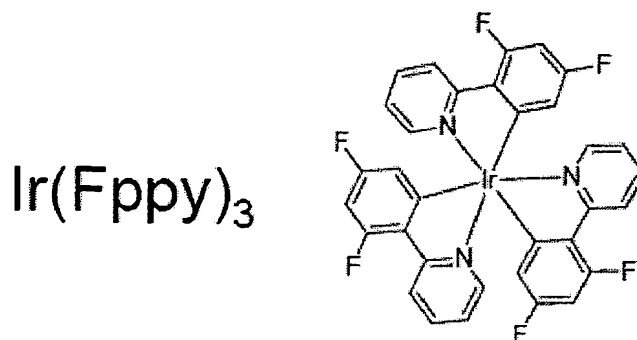
	PVK : SKP-I-ODZ-31 : Ir(ppy) ₃
EL 效率 (cd/A)	32±1
外部效率 (%)	9.5±0.3%

該等結果係基於 1,000 cd/m² 的亮度

上述 OLED 的作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 7。

實例 20

本實例說明使用喹二唑聚合物化合物作為發光層中的主體，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F (35 nm) /YZ-I-285 : Ir(Fppy)₃ (25 nm) /BCP (40 nm) /LiF : Al，且示於圖 8。Ir(Fppy)₃ 如下所示：



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 9 mg 的 YZ-I-285 和 1 mg 的面-三-4,6-二氟苯基吡啶銨(III) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_3]$ 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000) 在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫 (ITO) 的玻璃基板 (Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造) 上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 25 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000)。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉, BCP)，然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作爲電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 YZ-I-285 : $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ 作爲發光層的 OLED

裝置的電流密度－電壓（J-V）特性示於圖 9。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 10。

實例 21

本實例說明使用聚合物 YZ-I-293（實例 16）作為發光層中的電子傳輸材料，以聚合物 PVK 作為電洞傳輸材料，且以化合物 Ir(ppy)_3 作為發射物，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（35 nm）/PVK：YZ-I-293： Ir(ppy)_3 （40 nm）/BCP（40 nm）/LiF：Al，且示於圖 11。

對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 4.4 mg 的聚（N-乙基吡嗪）（PVK）、0.6 mg 的面－三（2-苯基吡啶-N,C^{2'}）銻 [Ir(ppy)_3] 和 5.0 mg 的 YZ-I-293 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C.製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 40 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。對

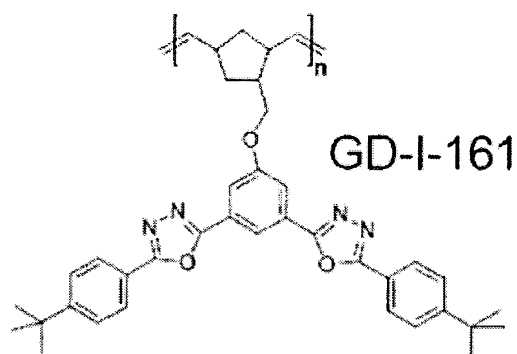
於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈（2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉，BCP），然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 1×10^{-7} Torr 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 PVK : YZ-I-293 : Ir(ppy)₃ 作為發光層的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性示於圖 12。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 13。

實例 22

本實例說明使用聚合物 GD-I-161（實例 23）作為發光層中的電子傳輸材料，以聚合物 PVK 作為電洞傳輸材料，且以化合物 Ir(ppy)₃ 作為發射物，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（35 nm）/PVK : GD-I-161 : Ir(ppy)₃（40 nm）/BCP（40 nm）/LiF : Al，且示於圖 14。GD-I-161 的結構如下所示：



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 4.4 mg 的聚(N-乙 烯基 吡 啶) (PVK)、0.6 mg 的面-三(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銱 [Ir(ppy)₃]和 5.0 mg 的 GD-I-161 (參見實例 23) 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰 性氣氛下製備並攪拌過夜。

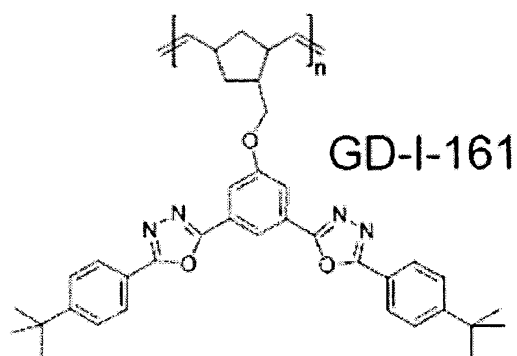
將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000) 在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫 (ITO) 的玻璃基板 (Colorado Concept Coatings, L.L.C.製造) 上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm² 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 40 nm 厚的發光磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上 (1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000)。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉, BCP)，然後以 0.4 Å/s 的速率並且在低於 1×10⁻⁷ Torr 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 $0.1 \text{ \AA/s}$ 和 $2 \text{ \AA/s}$ 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作爲電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 PVK : GD-I-161 : Ir(ppy)_3 作爲發光層的 OLED 裝置的電流密度－電壓 (J-V) 特性示於圖 15。上述 OLED 作爲電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 16。

實例 23

聚 (5-(雙環 [2,2,1] 庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基) 雙 (2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (GD-I-161) :



聚合物 GD-I-161 係藉由以下步驟從單體 YZ-I-259 (參見實例 2) 製備。

在一手套箱中及攪拌下，將 5,5'-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (0.35 g, 0.583 mmol) (YZ-I-259, 參見實例 2)，以及第一代格魯布斯催化劑 (4.8 mg, 0.0058 mmol) 在室溫下在 CH_2Cl_2 (12.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 1 小時。將聚合物溶液滴入甲醇 (75.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複五次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀最終產物，產率為 0.20 g (60.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.10 (m, br, 6 H), 7.60-6.80 (m, br, 6 H), 5.40 (m, br, 2 H, $2\times\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 4.13 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.25-1.00 (m, br, 7H), 1.34 (s, br, 18 H, $6\times\text{CH}_3$) ppm。GPC (CHCl_3): $M_w = 125000$, $M_n = 67000$, $\text{PDI} = 1.5$ 。

雖然已經就目前認為最實用和最佳的具體實施例對本發明進行了說明，但應理解的是本發明並不局限於所附的具體實施例。相反的，本發明旨在涵括在所附申請專利範圍的精神和範圍內的各種不同的變更和類似的安排，對該等申請專利範圍應給予最廣義的解釋，以便涵蓋所有該等變更和類似的結構。因此，以上說明和例示不應視為限制由所附申請專利範圍定義的本發明範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 - 實例 17 的裝置結構圖。

圖 2 - 實例 17 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 3 - 實例 17 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 4 - 實例 18 的裝置結構圖。

圖 5 - 實例 18 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 6 - 實例 19 的裝置結構圖。

圖 7 - 實例 19 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 8 - 實例 20 的裝置結構圖。

圖 9 - 實例 20 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 10 - 實例 20 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 11 - 實例 21 的裝置結構圖。

圖 12 - 實例 21 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 13 - 實例 21 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 14 - 實例 22 的裝置結構圖。

圖 15 - 實例 22 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 16 - 實例 22 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

五、中文發明摘要

發明之名稱：可藉開環置換聚合反應(ROMP)聚合之以
雙－呔二唑部分為基礎的電子傳輸材料

本發明大體上係關於一種可溶液處理之含有官能化雙
－呔二唑側鏈的降萜烯單體、聚(降萜烯)均聚物、及聚(降
萜烯)共聚物化合物，且關於包括這些化合物的電子注入/
傳輸層、電洞阻擋層、或發射材料、有機電子裝置及組成
物。

六、英文發明摘要

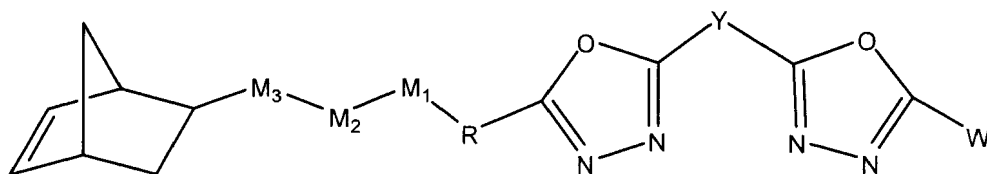
發明之名稱：

Romp-polymerizable electron transport materials based on a bis-oxadiazole moiety

This invention relates generally to a solution processable norbornene monomer, poly(norbornene) homopolymer, and poly(norbornene) copolymer compounds containing a functionalized bis-oxadiazole side chain, and to an electron injecting/transporting layer, a hole-blocking layer, or an emissive material, organic electronic devices and compositions which include these compounds.

十、申請專利範圍

1. 一種下式之化合物：



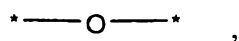
其中：

R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子、可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇之烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



且 M₁ 和 M₃ 係在由 * 所表示的位置上連接到降萜烯或 R 上；

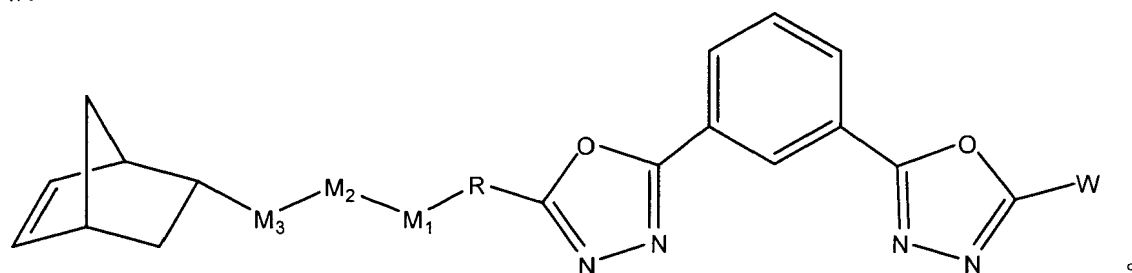
R₁ 和 R₂ 係可隨意存在的獨立選擇之 C₁₋₂₀ 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M₂ 為 C₁₋₂₀ 烷二基、烯二基、炔二

基、或芳族烴二基。

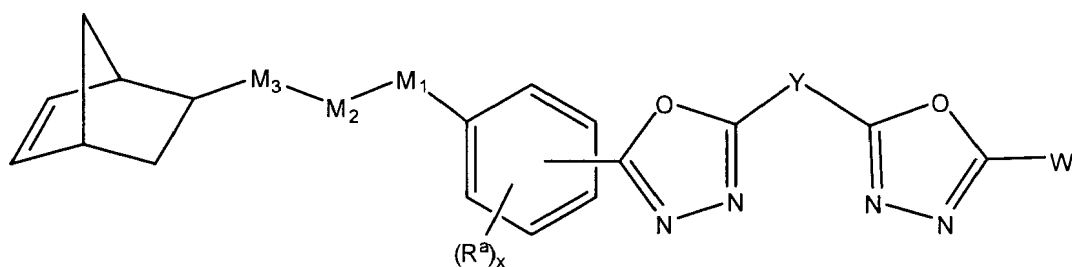
2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Y 為苯基、萘基、蔥基、茈基、菲基、吡啶基、或聯苯基，其可隨意經 C₁₋₁₂ 烷基或烷氧基取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：



4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R 係苯基、萘基、蔥基、茈基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2 或 3 個烷基或烷氧基取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：

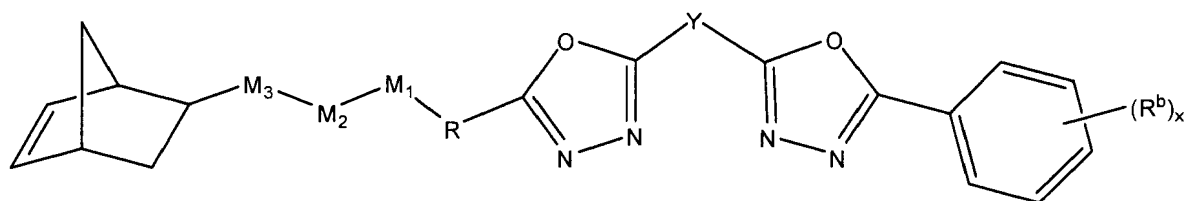


其中：

每個可隨意存在之 R^a 基團係獨立地選自一或多個 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基，且 x 係整數 1、2、或 3。

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 W 係苯基、萘基、蔥基、茈基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：

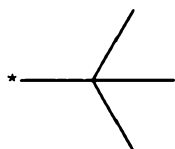


其中：

每個可隨意存在之 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，

且 x 係整數 1、2 或 3。

8. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 R^b 係



並在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

9. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 R^b 係 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

10. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 和 R_2 係 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

11. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 和 R_2 不存在。

12. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M_2 不存在或者是 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。

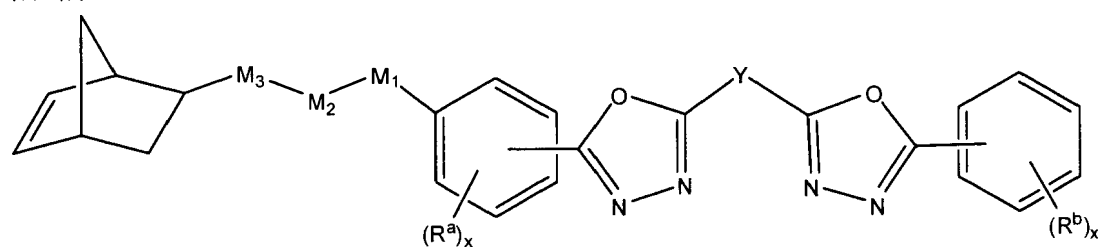
13. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_z\text{*}$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

14. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{O}-(\text{CH}_2)_{z'}\text{*}$ ，其中 z 和 z' 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

15. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 為 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{*}$ ，其中 z 為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

16. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{*}$ ，其中 z 係整數 0、1、或 2。

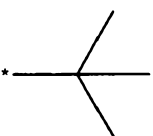
17. 如申請專利範圍第 1 項之一化合物，其具有以下結構：



其中：

每個可隨意存在之 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，

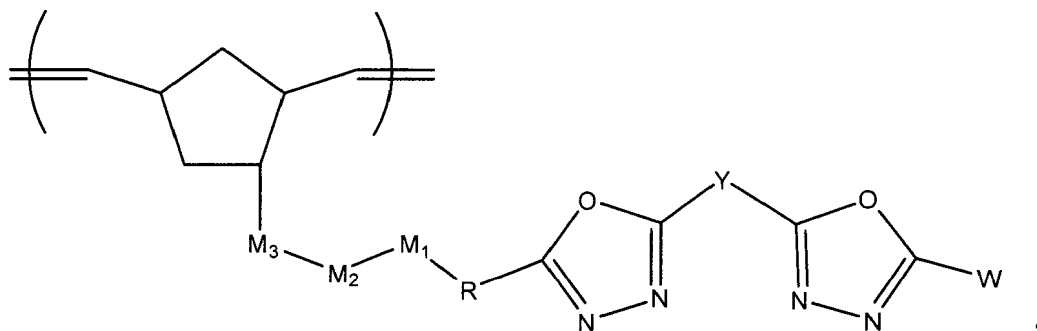
且每個 x 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、或 4。

18. 如申請專利範圍第 17 項之化合物，其中 R^b 係  並且是在由 $*$ 所表示之位置上連接到苯基上。

19. 如申請專利範圍第 17 項之化合物，其中 R^b 係

*—O—(CH₂)_zCH₃，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

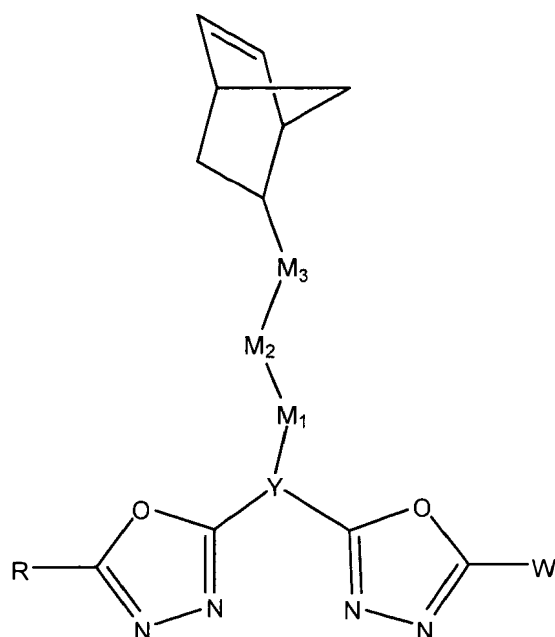
20. 一種製備聚合物或共聚物之方法，其包括 a) 將至少一種如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之單體化合物與開環置換催化劑混合，以及 b) 使該混合物聚合以形成聚合物，該聚合物包含至少一些具有以下結構的聚降萜烯基重複單元：



21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該混合物包含一或多種另外的可隨意經取代之降萜烯基共聚單體。

22. 一種藉由申請專利範圍第 20 或 21 項之方法所製得之聚合物或共聚物產物。

23. 一種下式之化合物：



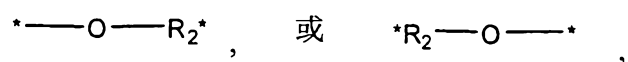
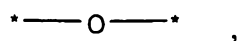
其中：

R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇之烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



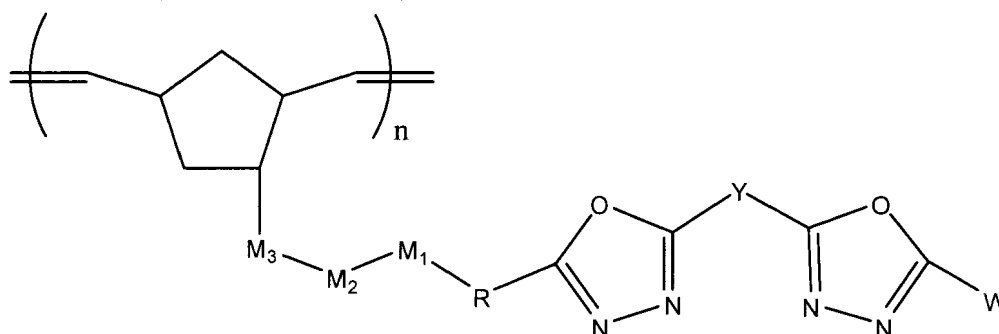
且 M₁ 和 M₃ 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或

R 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

24. 一種下式之聚合物：



其中：

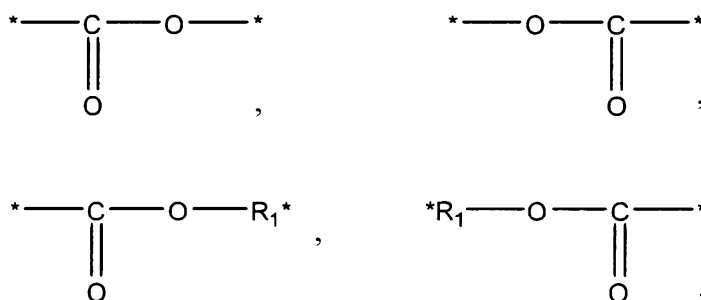
R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基取代，

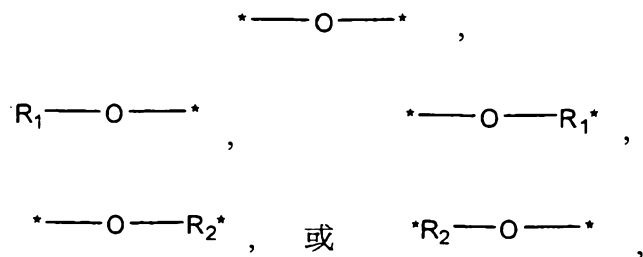
Y 不存在或是 C_6-C_{20} 芳族烴，

n 係從 5 到 2000 的整數，

其中：

M_1 和 M_3 係可隨意存在的或獨立選自：





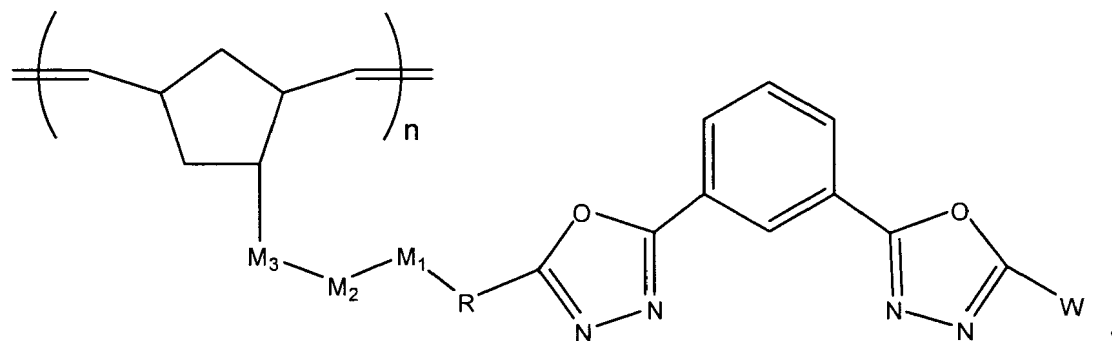
且 M_1 和 M_3 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或 R 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

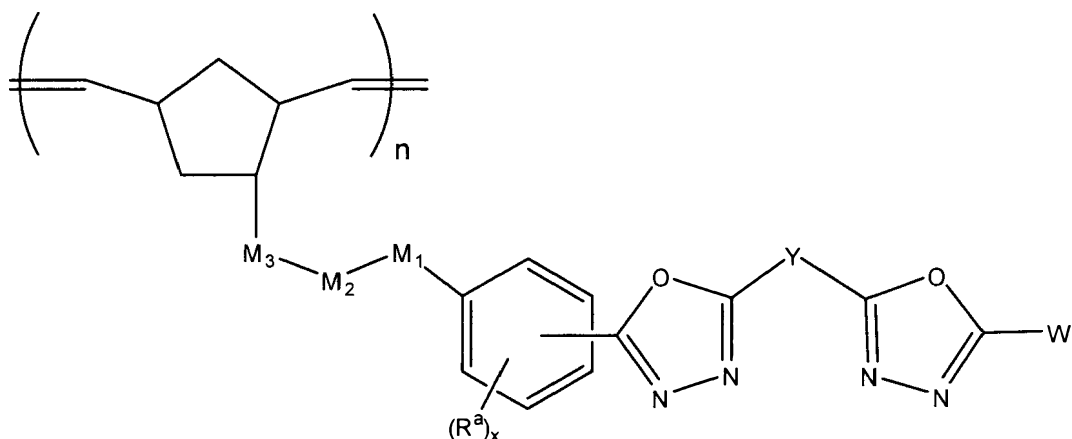
25. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 Y 係苯基、萘基、蒽基、萸基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

26. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



27. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R 係苯基、萘基、蒽基、萸基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

28. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



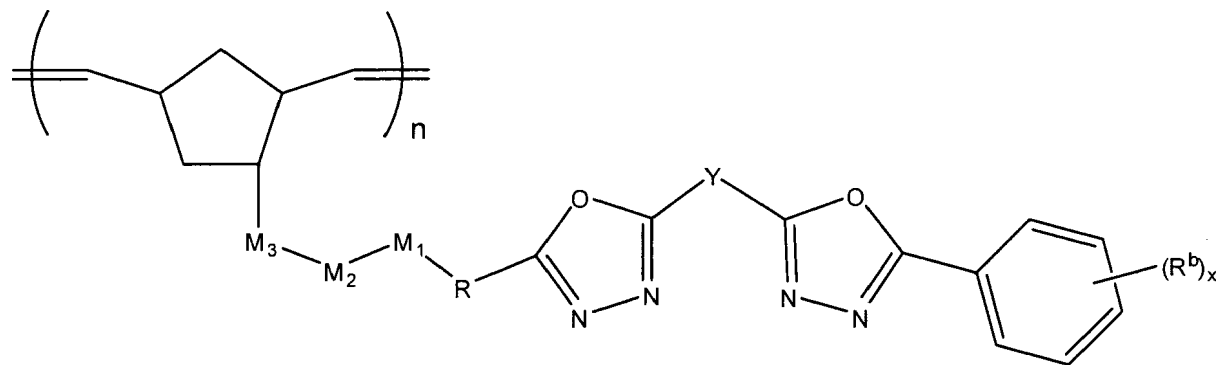
其中：

每個可隨意存在之 R^a 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且

x 係整數 1、2、或 3。

29. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 W 係苯基、萘基、蒽基、萸基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

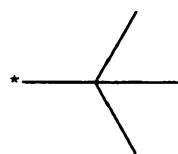
30. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



其中：

每個可隨意存在之 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且 x 係整數 1、2、或 3。

31. 如申請專利範圍第 30 項之聚合物，其中 R^b 係



並且是在由*所表示之位置上連接到苯基上。

32. 如申請專利範圍第 30 項之聚合物，其中 R^b 係 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，並且 R^b 係在由*所表示之位置上連接到苯基上。

33. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R_1 和 R_2 係 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係獨立選擇之整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

34. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R_1 和 R_2 不存在。

35. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 M_2 不存在或是 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。

36. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-(CH_2)_z-*$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

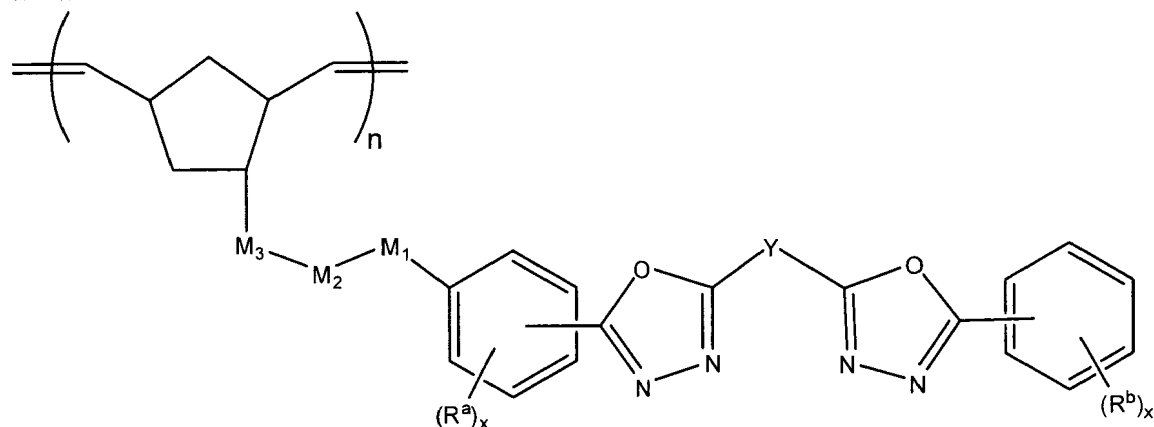
37. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-(CH_2)_z-O-(CH_2)_{z'}-*$ ，其中 z 和 z' 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

38. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-(CH_2)_z-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-*$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

39. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 -$

$M_2 - M_1$ 係 $^{*-(CH_2)_z-^{*}}$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

40. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：

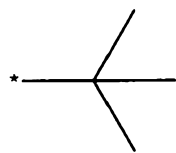


其中：

每個可隨意存在之 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且

每個 x 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、或 4。

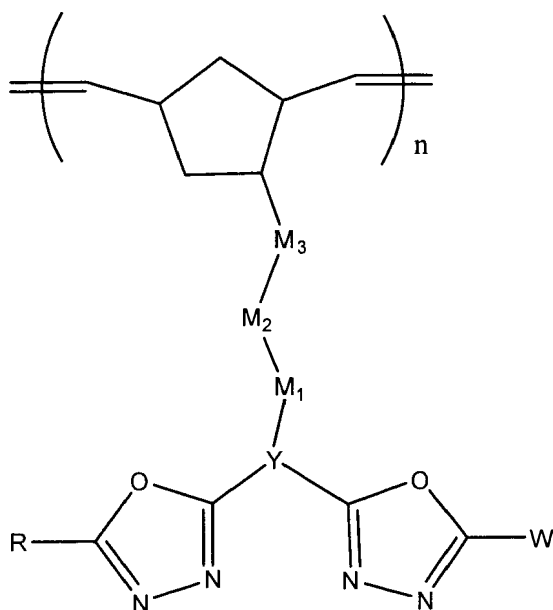
41. 如申請專利範圍第 40 項之聚合物，其中 R^b 係



並且是在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

42. 如申請專利範圍第 40 項之聚合物，其中 R^b 係 $^{*}-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

43. 一種下式之聚合物：



其中：

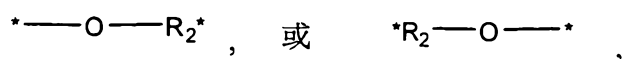
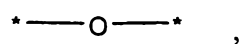
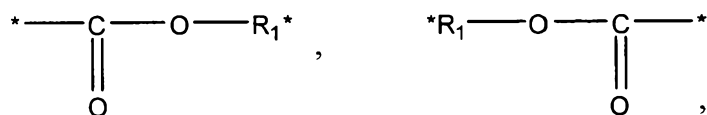
R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

n 係從 5 到 2000 之整數，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



且 M_1 和 M_3 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或 R 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

44. 一種裝置，其包括至少一種如申請專利範圍第 24 至 43 項中任一項之聚合物。

45. 如申請專利範圍第 44 項之裝置，其包括：

一陽極層；

一陰極層；

一發光層；

一電洞傳輸薄膜層及/或一電子阻擋層；

一電子傳輸及/或電洞阻擋層。

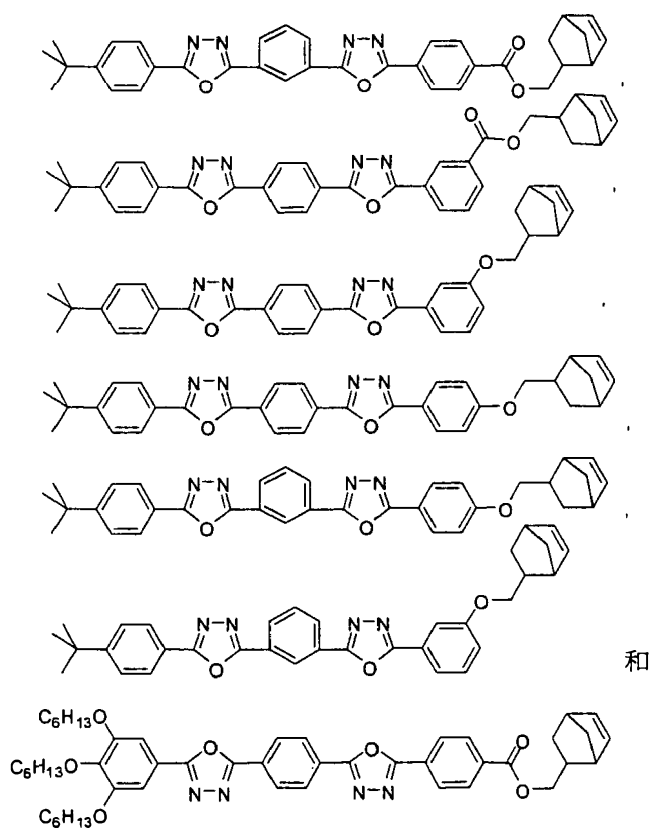
46. 一種由一或多種申請專利範圍第 24 至 43 項中任一項之聚合物所構成的物質組成物，其另包含磷光摻雜劑。

47. 如申請專利範圍第 46 項之組成物，其中該磷光摻雜劑係選自下列群組：三(2-苯基吡啶-N, C^2)釕、雙(2-苯基吡啶-N, C^2)鈹、雙(2-苯基吡啶-N, C^2)鉑、三(2-苯基吡啶-N, C^2)鐵、三(2-苯基吡啶-N, C^2)銻、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鈹卟啉、八苯基鈹卟啉、雙[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N, C^2]吡啶甲酸銦(III) (Firpic)、三-(2-苯基吡啶-N, C^2)銦 ($Ir(ppy)_3$)、雙-(2-苯基吡啶-N, C^2)銦(乙

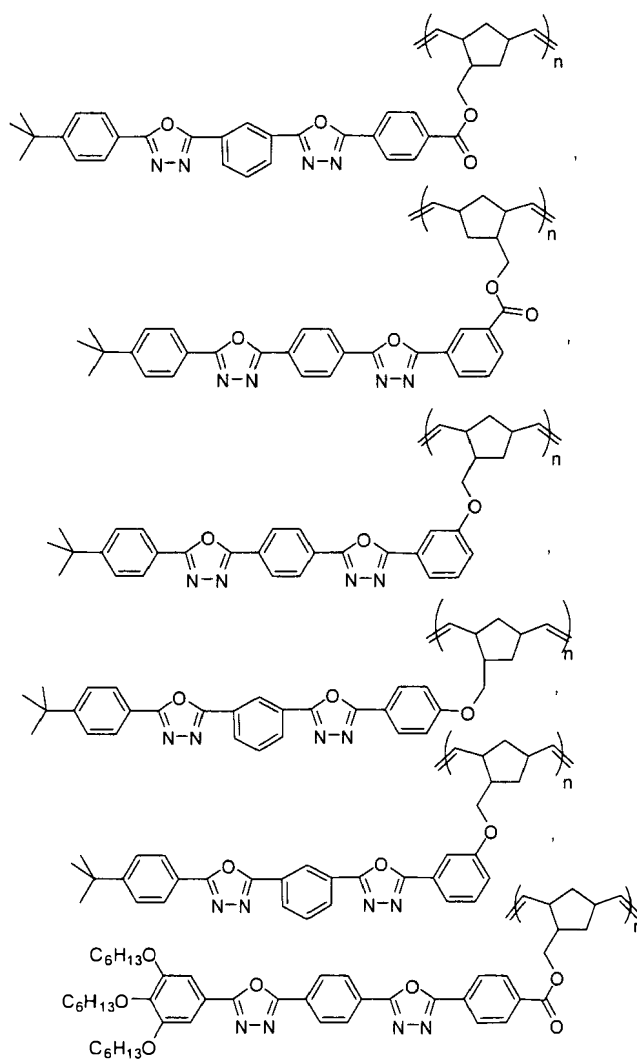
醯丙酮) ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$)，以及 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩鉑(II) (PtOEP)。

48. 一種有機電致發光裝置、電子傳輸層或發光層，其包含如申請專利範圍第 24 至 43 項中任一項之聚合物的聚(降萜烯)均聚物、或聚(降萜烯)共聚物化合物。

49. 一種物質組成物，其包含選自下列群組之化合物：

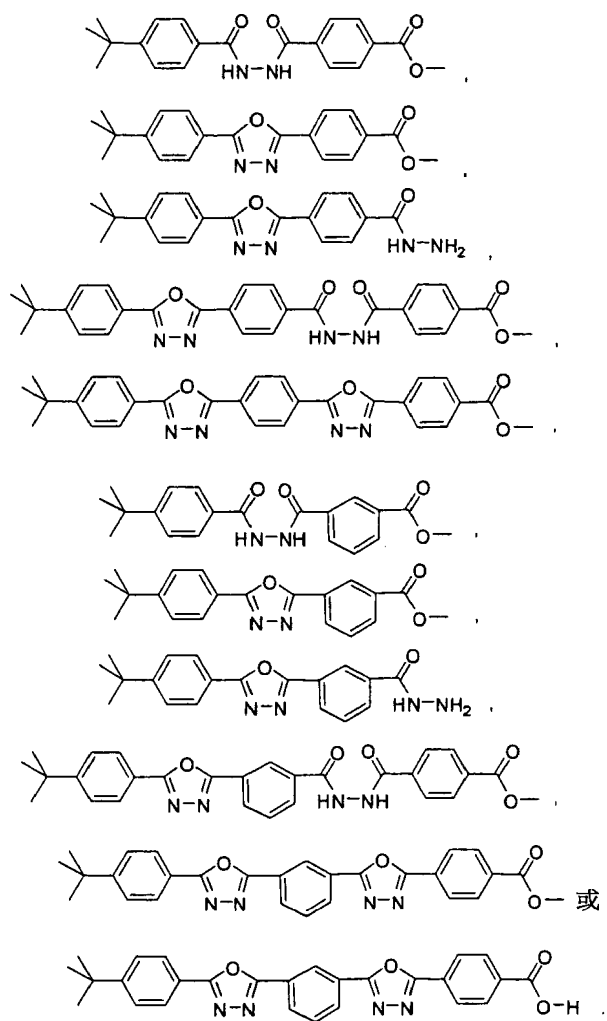


50. 一種物質組成物，其包含選自下列群組之化合物：

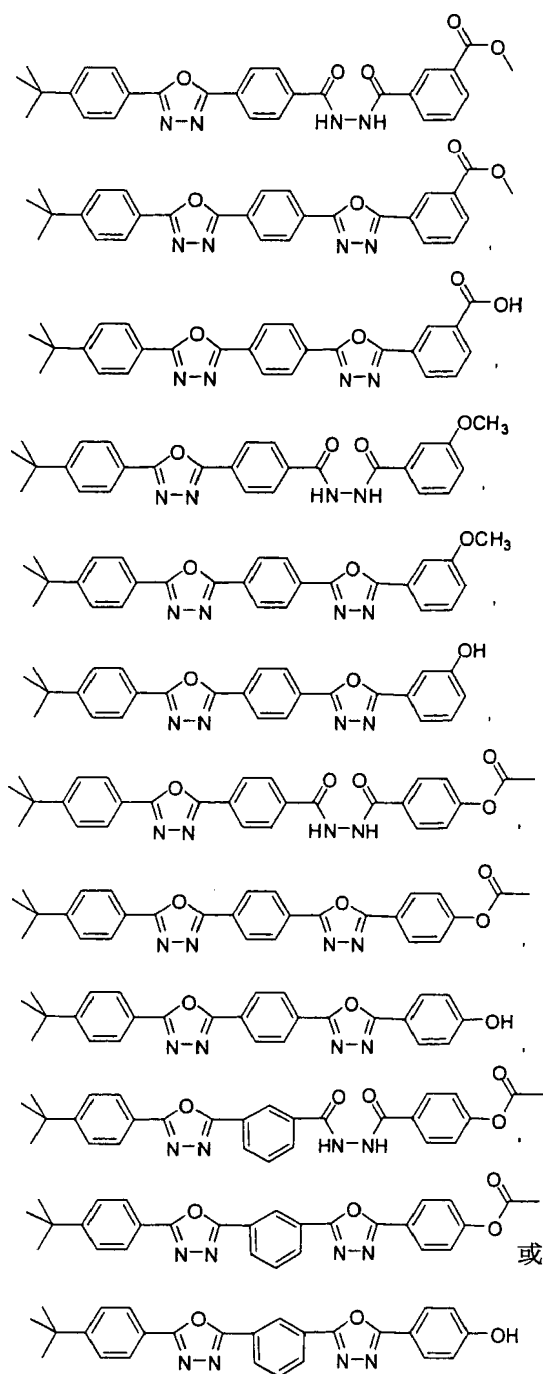


以及它們之混合物。

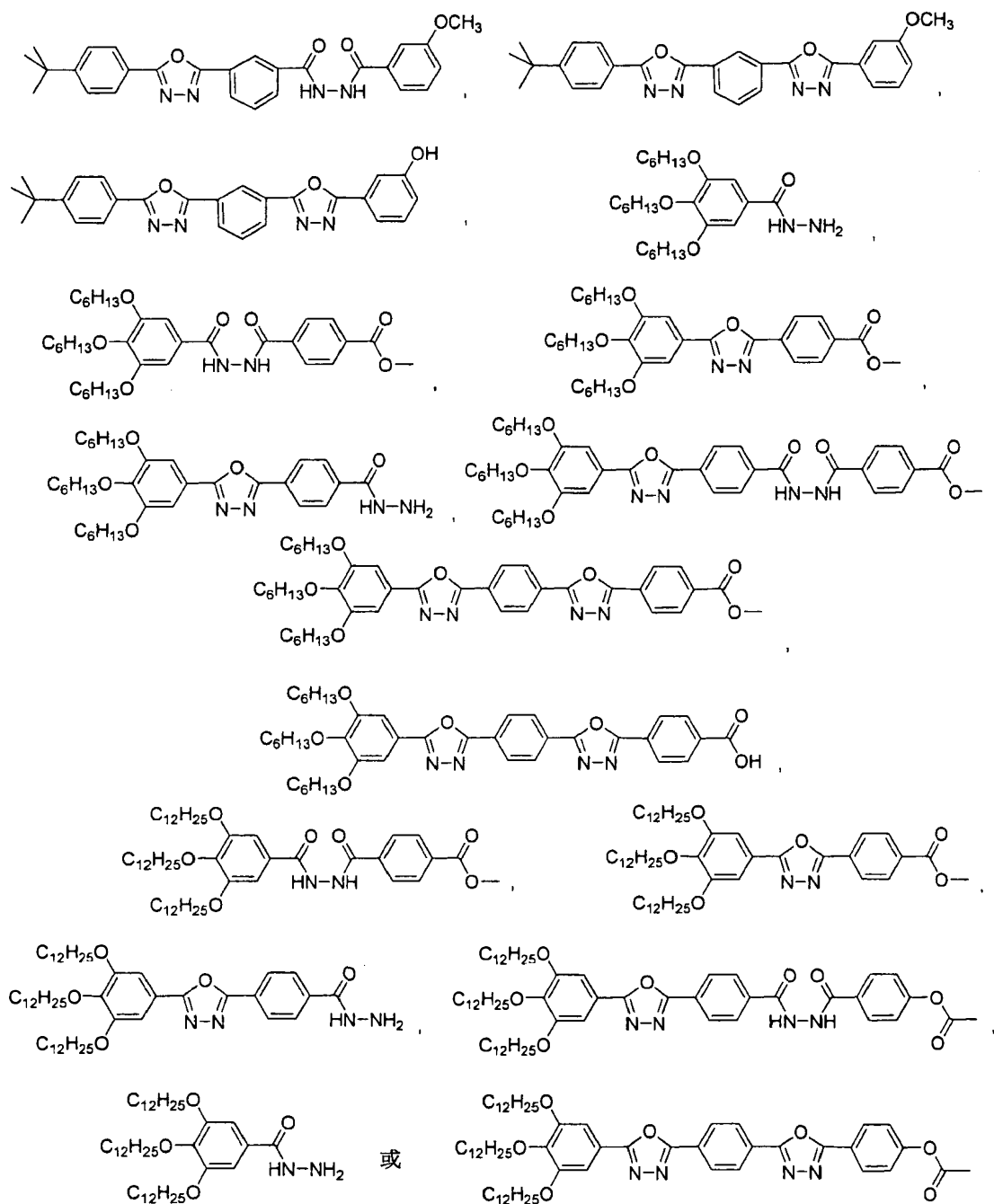
51. 一種下列結構式所示之化合物：



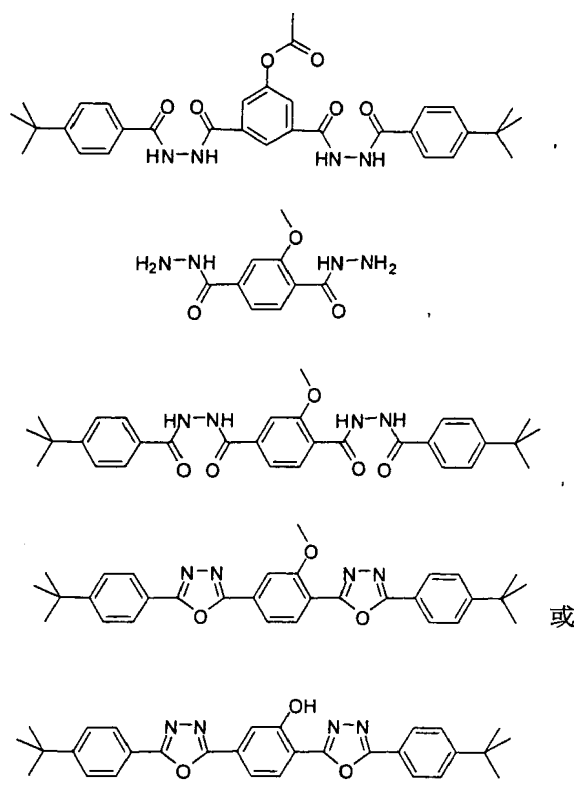
52. 一種下列結構式所示之化合物：



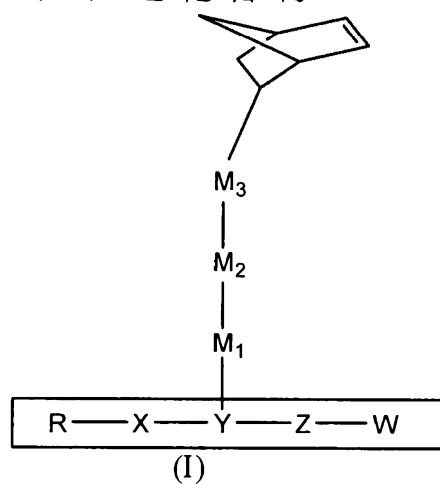
53. 一種下列結構式所示之化合物：



54. 一種下列結構式所示之化合物：



55. 一種下式 (I) 之化合物：



其中：

R 和 W 各自為芳基且係未取代、或經獨立地選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、及胺基；

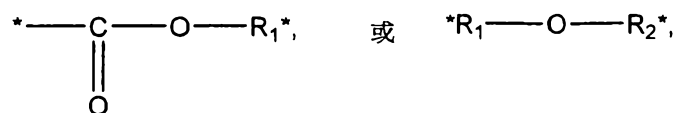
X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或是芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連

接到該降萜烯單體上的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表

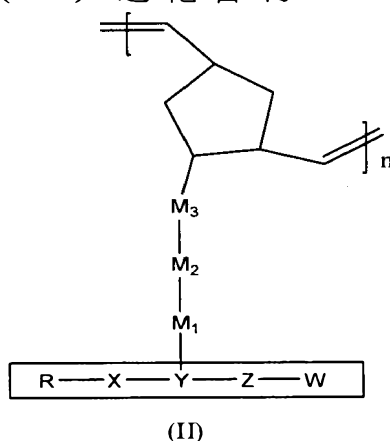


且係透過該酯上的碳或氧原子、或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 係 R_3 ；

R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；且

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度。

56. 一種下式 (II) 之化合物：



其中：

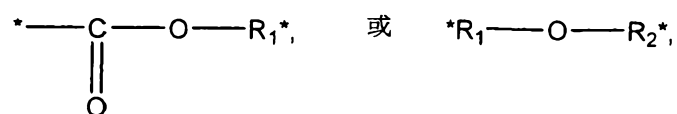
R 和 W 各自為芳基且係未取代，或經獨立地選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、及胺基；

X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或是芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯聚合物上的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



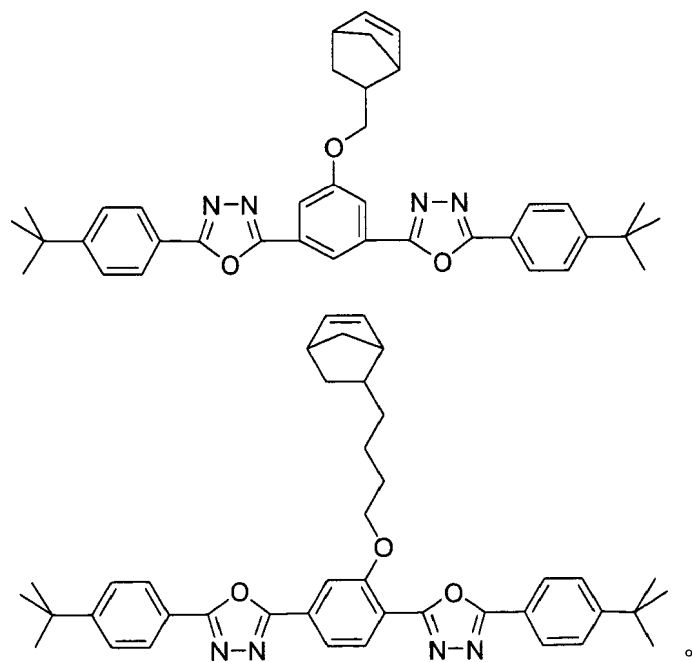
且係透過該酯上的碳或氧原子、或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 係 R_3 ；

R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；

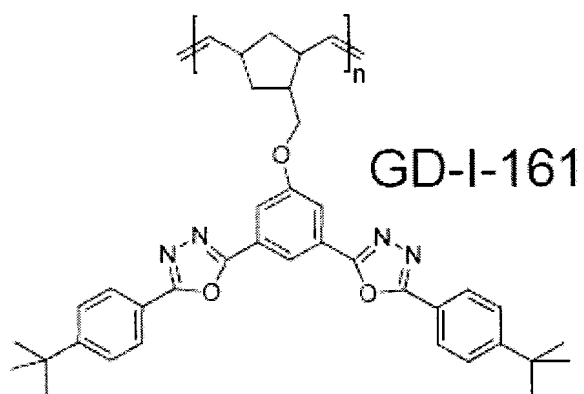
R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；且

n 係從約 5 到約 2,000 之整數。

57. 如申請專利範圍第 55 項之化合物，其係以下列結構式代表：



58. 如申請專利範圍第 56 項之化合物，其具有以下結構：



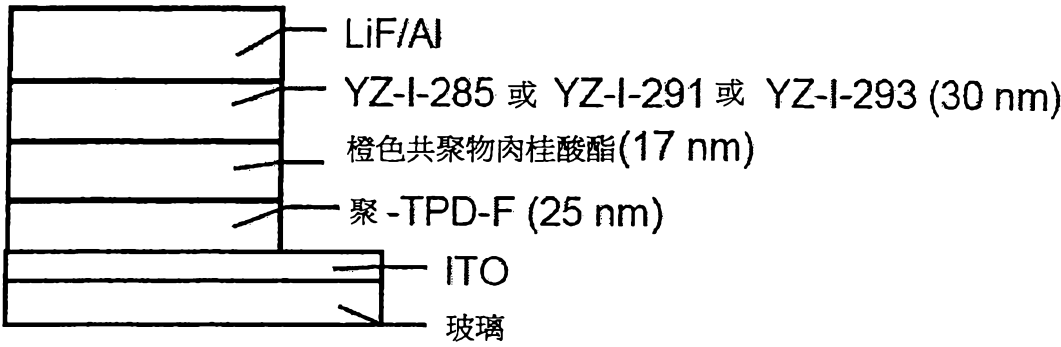


圖 1

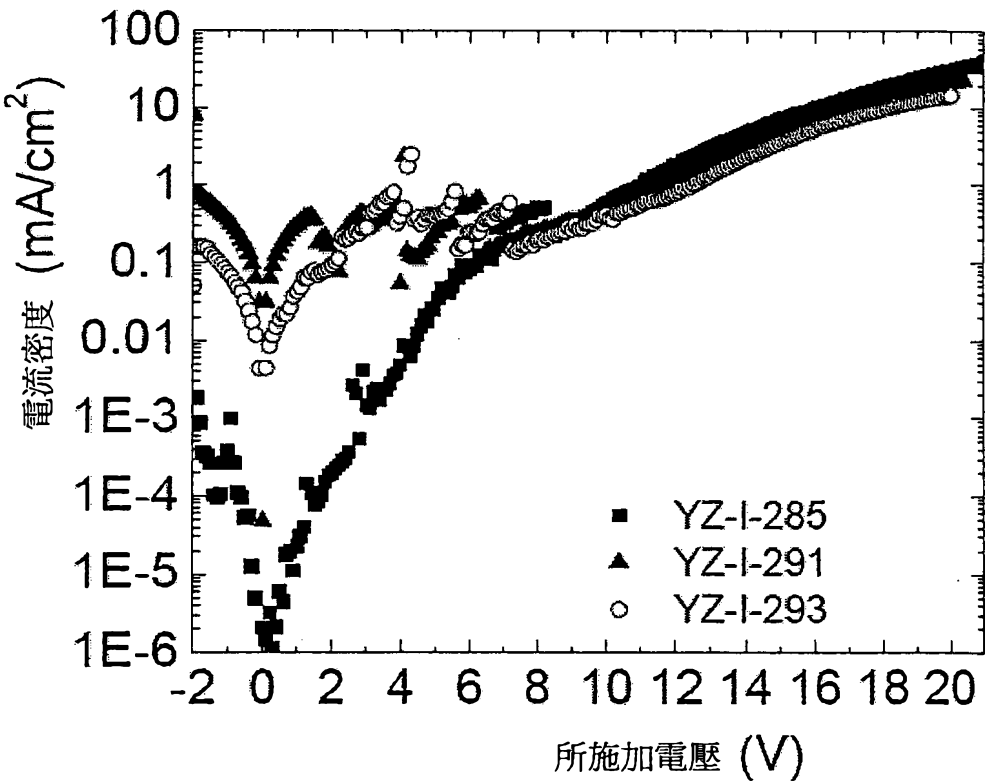


圖 2

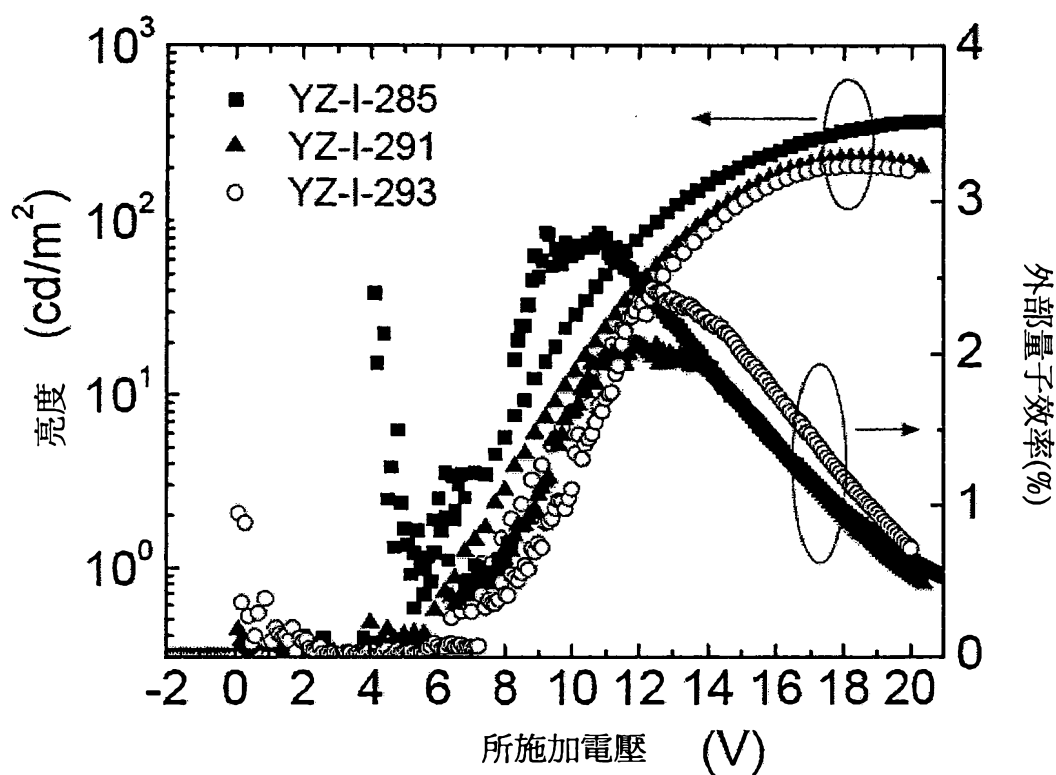


圖 3

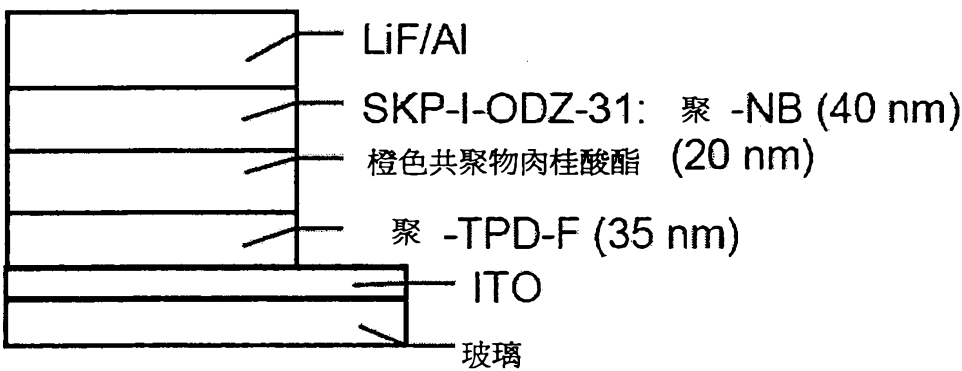


圖 4

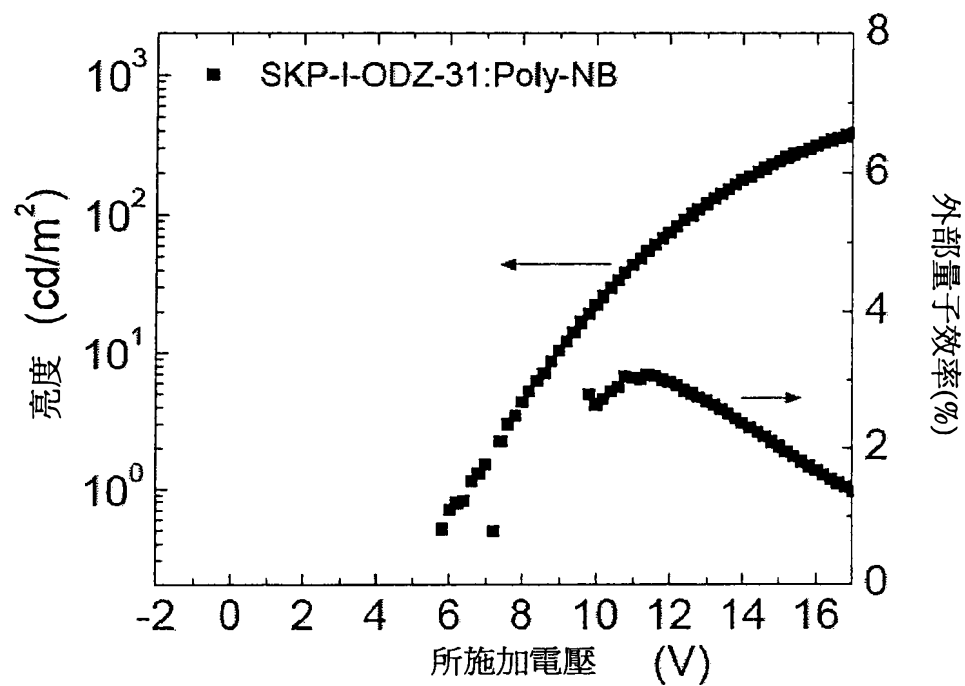


圖 5

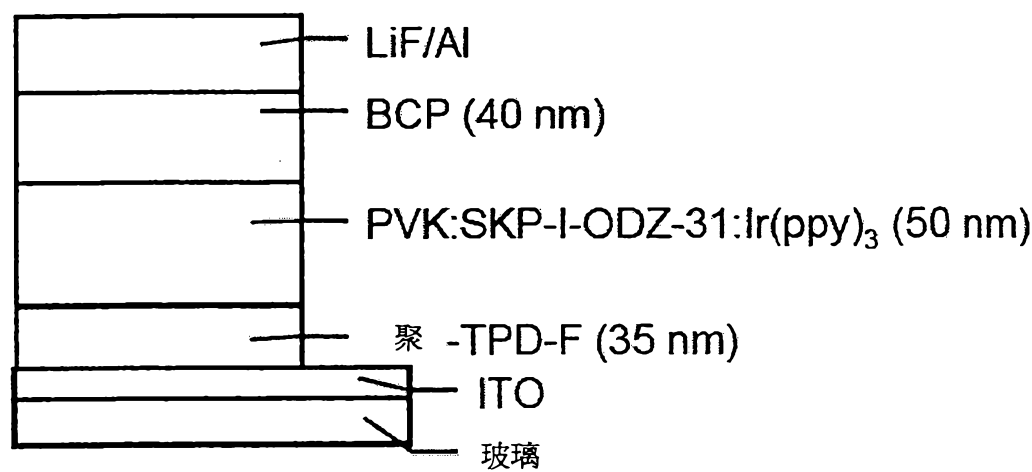


圖 6

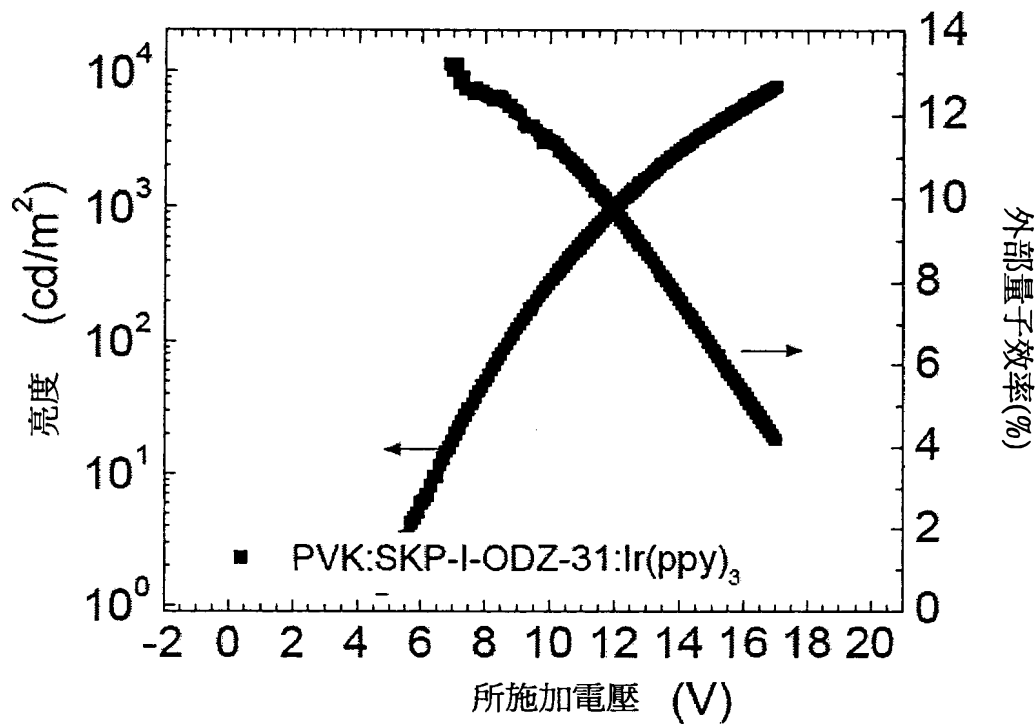


圖 7

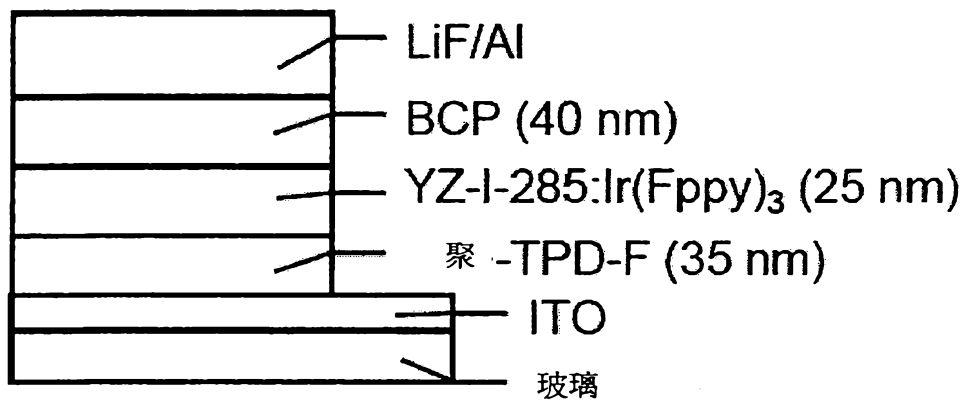


圖 8

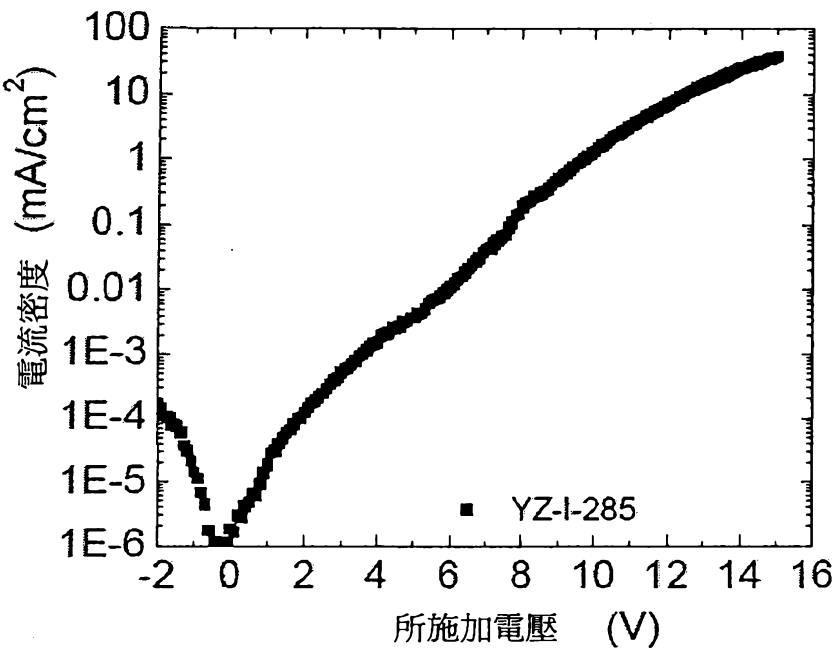


圖 9

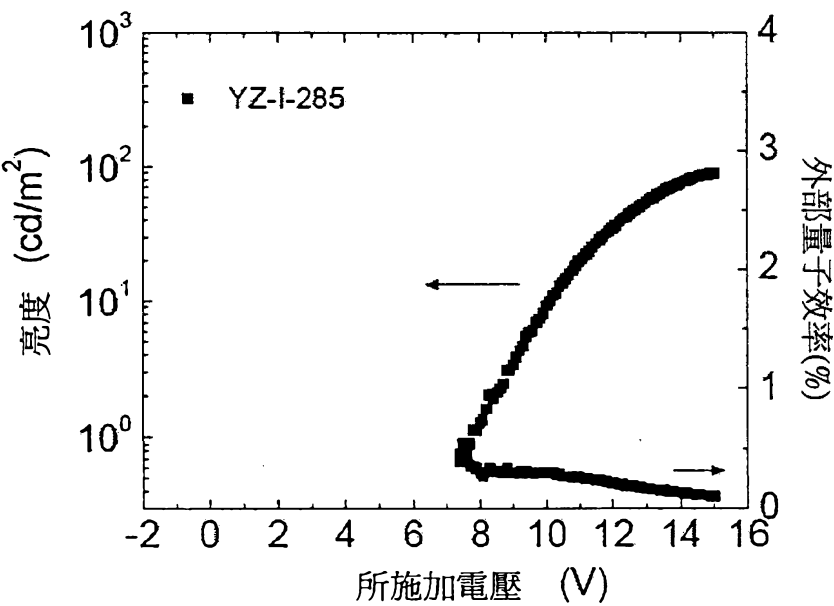


圖 10

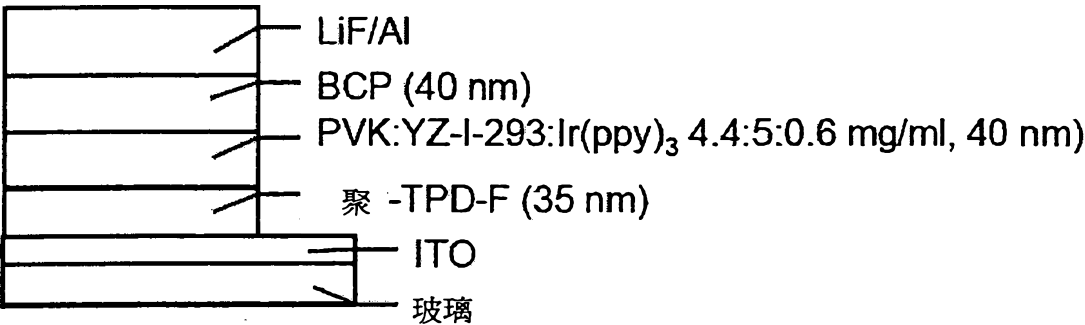


圖 11

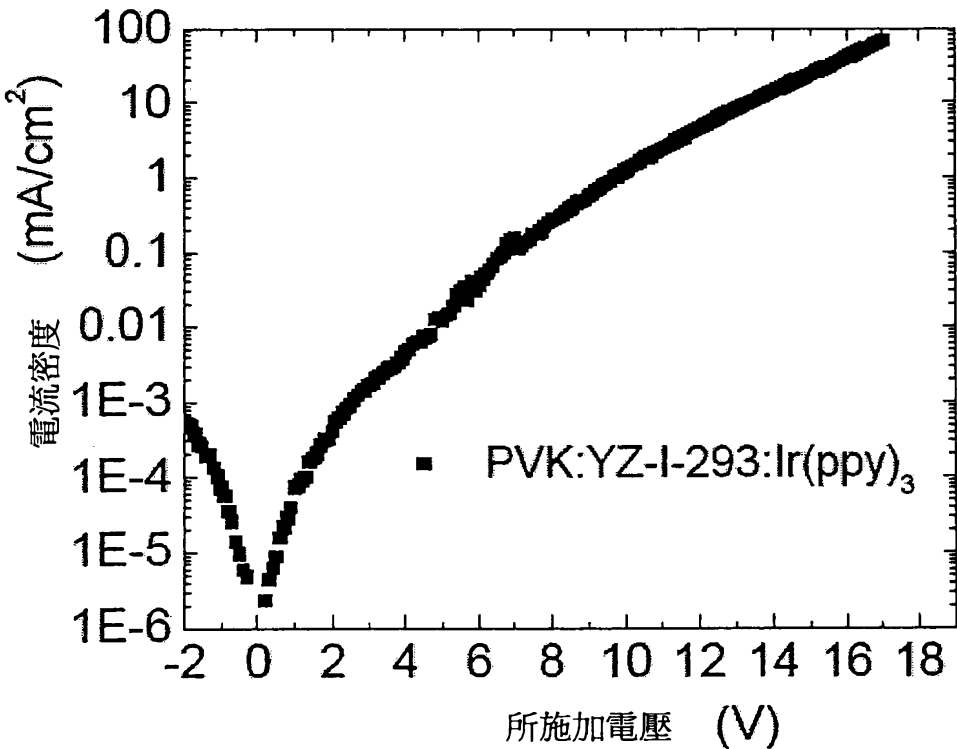


圖 12

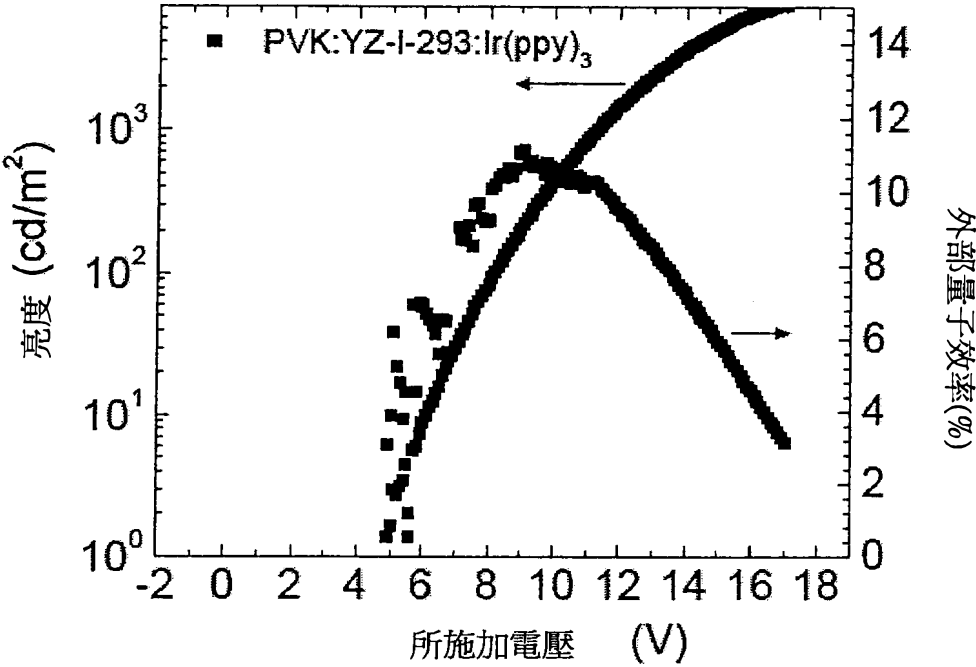


圖 13

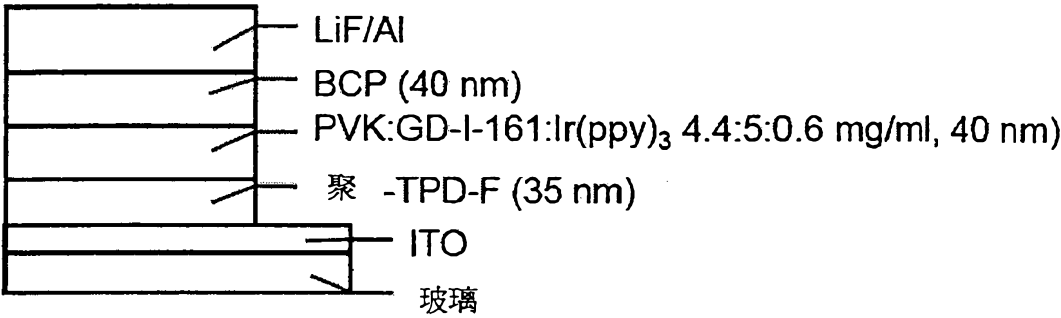


圖 14

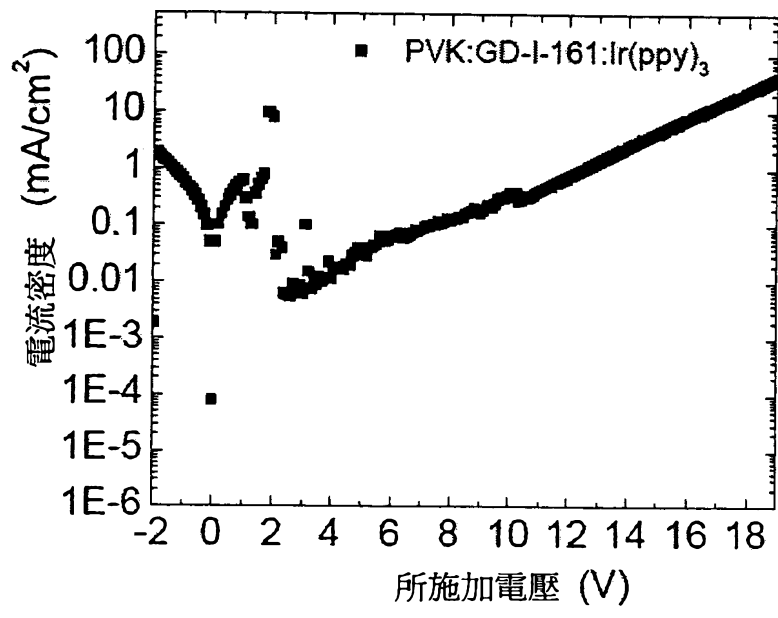


圖 15

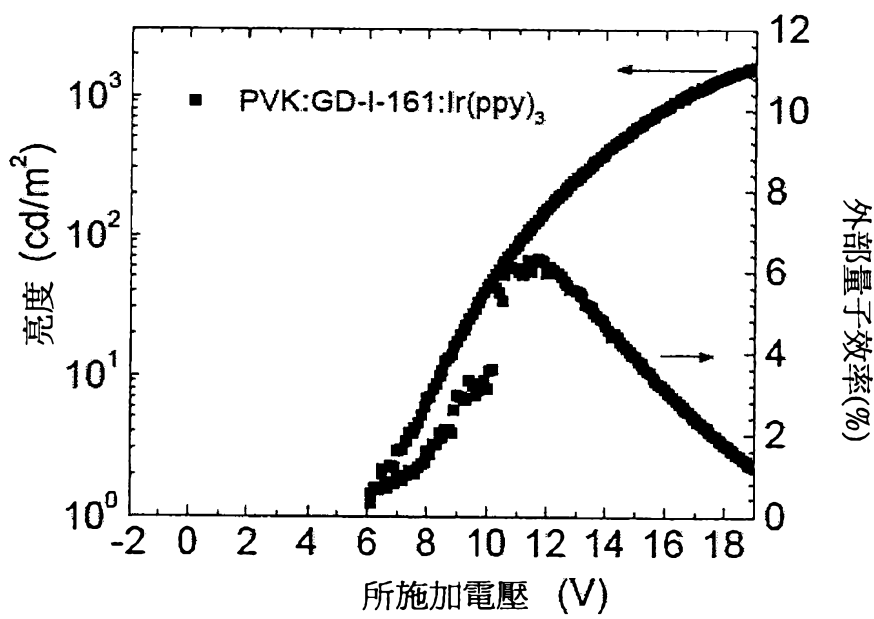


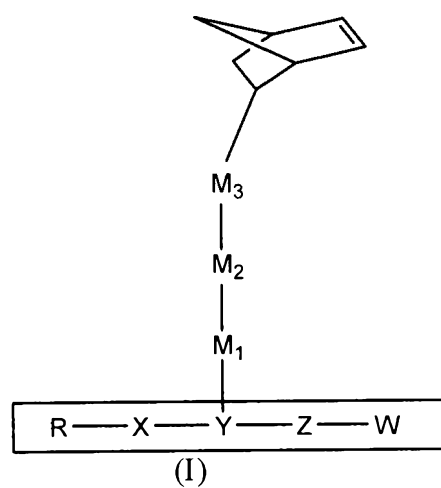
圖 16

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

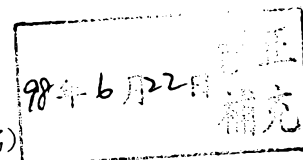
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：97150092

※申請日期：97 年 12 月 22 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 可藉開環置換聚合反應 (ROMP) 聚合之以雙一噁二唑部分為基礎的電子傳輸材料

(英) ROMP-polymerizable electron transport materials based on a bis-oxadiazole moiety

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 喬治亞工業研究股份有限公司

(英) GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION

代表人：(中) 1. 沃茲奈克 凱文

(英) 1. WOZNIAK, KEVIN

地 址：(中) 美國喬治亞州亞特蘭大第 10 街 505 號

(英) 505 Tenth Street, Atlanta, GA 30332-0415, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 馬德 賽斯

(英) MARDER, SETH

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 巴洛 史蒂芬

(英) BARLOW, STEPHEN

國 籍：(中) 英國

(英) UNITED KINGDOM

3. 姓 名：(中) 張 亞東

(英) ZHANG, YADONG

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

- 4.姓 名：(中) 帕爾 薩斯漢塔
(英) PAL, SUSHANTA
國 籍：(中) 印度
(英) INDIA
- 5.姓 名：(中) 奇帕蘭 巴納德
(英) KIPPELEN, BERNARD
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 6.姓 名：(中) 朵梅奎 班洛特
(英) DOMERCQ, BENOIT
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 7.姓 名：(中) 海帝 安德斯
(英) HALDI, ANDREAS
國 籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND
- 8.姓 名：(中) 威克 馬庫斯
(英) WECK, MARCUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY
- 9.姓 名：(中) 金約諾克 艾爾佩
(英) KIMYONOK, ALPAY
國 籍：(中) 土耳其
(英) TURKEY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,777 ☒ 有主張優先權

優先權期間之末日為
國訂休息日，依法得
以其休息日之次日代之

- 4.姓 名：(中) 帕爾 薩斯漢塔
(英) PAL, SUSHANTA
國 籍：(中) 印度
(英) INDIA
- 5.姓 名：(中) 奇帕蘭 巴納德
(英) KIPPELEN, BERNARD
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 6.姓 名：(中) 朵梅奎 班洛特
(英) DOMERCQ, BENOIT
國 籍：(中) 法國
(英) FRANCE
- 7.姓 名：(中) 海帝 安德斯
(英) HALDI, ANDREAS
國 籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND
- 8.姓 名：(中) 威克 馬庫斯
(英) WECK, MARCUS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY
- 9.姓 名：(中) 金約諾克 艾爾佩
(英) KIMYONOK, ALPAY
國 籍：(中) 土耳其
(英) TURKEY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,777 ☒ 有主張優先權

優先權期間之末日為
國訂休息日，依法得
以其休息日之次日代之

九、發明說明

關於聯邦資助的研究或開發之說明

本發明係在美國政府支持下進行的，補助款係來自海軍研究局補助專案第 68A-1060806 號。美國政府對本發明擁有某些權利。

相關申請案

本申請案主張 2007 年 12 月 21 日申請的美國臨時申請案第 61,015,777 號之優先權。該先前申請案的全部揭示內容在此以引用方式全體併入本案。

【發明所屬之技術領域】

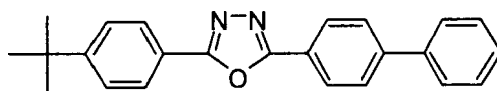
本發明大體上係關於含有官能化雙－噁二唑側鏈的降茛烯單體、聚(降茛烯)均聚物、及聚(降茛烯)共聚物化合物，且關於包括這些化合物的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、及用於有機發光層的主體材料、有機電子裝置，以及組成物。

【先前技術】

近年來，許多研究已集中在應用於電光裝置和有機發光二極體的聚合材料之開發。單體噁二唑類可以具有有效的電子注入和傳輸功能，展現電洞阻擋特性，並且還可以作為磷光有機發光二極體的主體。C. Adachi 等人, Appl. Phys. Lett., 1990, 56, 799; G. Hughes 等人, Mater. Chem.,

2005, 15, 94; Michikawa 等人, J. Mater. Chem., 2006, 16, 221; 以及 M.K. Leung 等人, Org. Lett. 2007, 9, 235。

自從使用噁二唑小分子 2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) (如下所示) 的最初研究以來, 單體 2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑類由於它們的電子接受特性以及它們的高熱安定性, 已被用作 OLED 裝置中的電子傳輸和電洞阻擋材料。它們的高光致發光量子產率也已使其用作 OLED 的發光成分。然而, 已發現 PBD 的真空蒸鍍非晶態薄膜會由於裝置運作過程中的焦耳熱而隨著時間結晶。這種結晶導致裝置的壽命縮短。



PBD

小噁二唑分子也已被開發用作磷光有機發光裝置的電子傳輸主體。以噁二唑類為基礎的電洞阻擋材料也已開發。儘管如此, 仍需要具有改良特性和改良可處理性的改良電子傳輸及/或電洞阻擋材料。

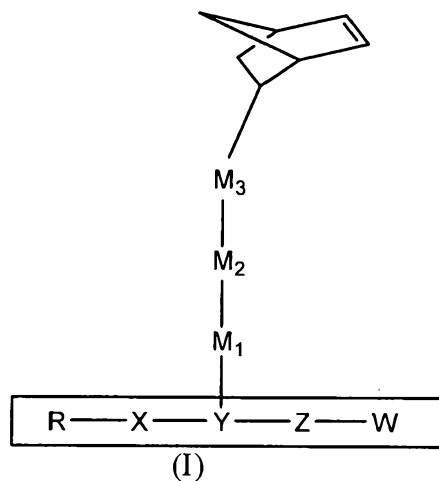
【發明內容】

發明的概要說明

本發明之目的係提供一種可溶液處理之含有官能化雙-噁二唑側鏈的降萜烯單體、聚(降萜烯)均聚物、及聚(降萜烯)共聚物化合物, 以及提供包括這些化合物的電子注

入 / 傳輸及 / 或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、及用於有機發光層的主體材料、有機電子裝置以及物質組成物。

根據本發明之目的，如在此所具體化及概括說明的，在一些態樣中該等發明係關於式 (I) 範圍內之化合物：



其中：

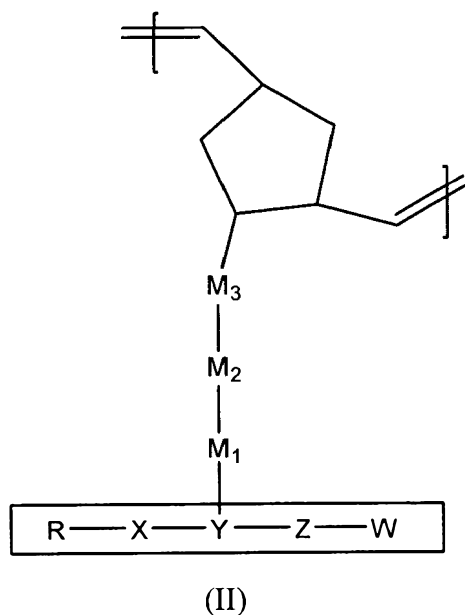
R 和 W 為以下將進一步說明的芳基基團；

X 和 Z 包含噁二唑類；

Y 不存在或為芳族烴二基；

該 R-X-Y-Z-W 單元整體藉由一 M_1 - M_2 - M_3 連接基團連接到該降萜烯單體上，其中 M_1 、 M_2 、和 M_3 基團的類別將在下文進一步說明。

在其他態樣中，該等發明係關於包含式 (II) 範圍內的單體單元之聚合物或共聚物：



其中 R、X、Y、Z、W、M₁、M₂、和 M₃ 將在本文中進行說明。

在一些相關的態樣中，該等發明係關於包含式 I 之單體或式 II 之聚合物及共聚物的用於有機電子裝置的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、以及有機發光層的主體材料。

發明的詳細說明

藉由參照以下對本發明較佳具體實施例的詳細說明以及其中所包括的實例可以更容易地理解本發明。

本發明係關於一種新穎類型的噤二唑單體，其中雙-噤二唑共價地連接到可聚合的降萜烯基團上；以及這些單體的均聚物及共聚物。這些材料可用作電子傳輸、電洞阻擋、能量傳輸主體及/或發光功能部分。含有苯基-噤二唑單元的共軛聚合物極受矚目，因為它們係熱安定的且具有非常令人感興趣的光電和電子特性。與小噤二唑分子相比，含有噤二唑的聚合物可以很容易地藉由濕式處理法

(諸如旋塗和印刷)處理成非晶態薄膜，從而促進 OLED 的低成本製造。

本發明人已經成功開發了新穎的化合物：雙-噁二唑單體和相關聚合物，其中該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 基團為非線性排列的及/或可隨意經取代以改善該等單體化合物和聚合物化合物的溶解度和可處理性。

定義

在揭示和說明本發明的化合物、組成物、物件、裝置及/或方法之前，應理解的是本文中所用的術語僅係為了說明特定的具體實施例，並無限制之意。

必須注意的是，如在本說明書和附屬的申請專利範圍中所使用的，除非上下文另有明確指定，否則單數形式的“一”和“該”包括複數的指示對象。因此，例如，提到“一環狀化合物”時，其包括芳族化合物的混合物。

在隨後的說明書和申請專利範圍中，將參考許多術語，該等術語應定義為具有以下含義：

本文中範圍經常表述為從“約”一具體數值，及/或到“約”另一具體數值。當表述為這樣的範圍時，另一具體實施例包括從該一具體數值及/或到其他具體數值。類似地，當數值被表述為近似值時，藉由使用先行詞“約”，應理解為該具體數值形成另一具體實施例。

術語“鹵素”以及“鹵”指的是溴、氯、氟和碘。

術語“烷氧基”係指一直鏈、支鏈或環狀 C_{1-20} 烷基-

O，其中該烷基如本文中所述可隨意經取代。

術語“二基”係指在兩個位置上連接到兩個其他基團的一組原子。

術語“烷二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -烷二基，如甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基以及類似基團。

術語“烯二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -烯二基，如乙烯二基、丙烯二基、丁烯二基以及類似基團。

術語“炔二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環狀 α 、 Ω -炔二基，如乙炔二基、丙炔二基、丁炔二基以及類似基團。

術語“芳族烴二基”係指一具有從 1 到 20 個碳原子的鏈長度的芳族或雜芳族芳基，其中去除了兩個氫原子使得一基團可在去除了這兩個氫原子的位置上取代。

術語“烷基”係指一具有一從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的支鏈或直鏈飽和烴基團，如甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、環戊基、環己基以及類似基團。當經取代時，烷基基團可以在任何可用的連接點上經選自由 CN、NO₂、S、NH、OH、COO-及鹵素所組成之群組中的至少一者取代。當該烷基基團被稱為經一個烷基取代時，其與“支鏈烷基”基團係為可互換使用的術語。

術語“烯基”係指一含有 2 到 10 個碳原子和至少一個碳對碳雙鍵的直鏈、支鏈或環狀烴基。合適的烯基基團包括乙烯基、丙烯基、丁烯基和環己烯基。

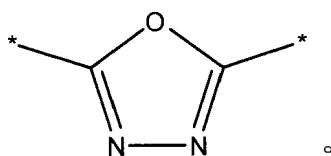
術語“炔基”係指一含有 2 到 10 個碳原子和至少一個碳對碳三鍵的直鏈或支鏈烴基。較佳的炔基基團包括乙炔基、丙炔基和丁炔基。

術語“環基”和“芳基”係指芳族環，如苯基、經取代苯基、苯和類似基團，以及稠合的環，如萘基、菲基以及類似基團。因此環基或芳基含有至少一個具有至少 6 個原子的環。該環基或芳基的取代基可以存在於任何位置，即鄰、間或對位或稠合到該芳族環上。合適的環基或芳基為苯基、萘基和菲基以及類似基團。更特別的是，環基或芳基可為未取代或經芳族或雜芳族基團所取代，且該芳族或雜芳族基團可經獨立地選自由不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基基團；烷氧基基團以及胺基基團所組成之群組中的取代基所取代。較佳的經取代芳基或環基包括苯基、萘基以及類似基團。

術語“雜環”或“雜芳基”係指一含有 5 或 6 個環原子的共軛單環芳族烴基團、一含有 8 到 10 個原子的共軛雙環芳族基團、或一含有至少 12 個原子的共軛多環芳族基團，其含有至少一個雜原子 O、S 或 N，其中 C 或 N 原子為連接點，且其中 1 或 2 個其他碳原子可隨意地經選自 O 或 S 的雜原子置換，且其中從 1 到 3 個其他碳原子可隨意地經氮雜原子置換，該雜芳基可隨意如本文所述地經取

代。此類型的實例為吡咯、噁唑、噻唑、吡啶基和噁吡。
其他氮原子可以與該第一個氮和氧或硫一起存在，形成例如噻二唑。合適的雜環化合物為噁二唑、噁吩、吡啶、吡啶基、嘧啶、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、呋喃、噻吩、三唑、吡唑、異噁唑、異噻唑、吡嗪、嗒嗪、和三嗪。

本文使用的術語“噁二唑”係用來說明如下所示的 1-噁-3,4-二唑-2,5-二基：

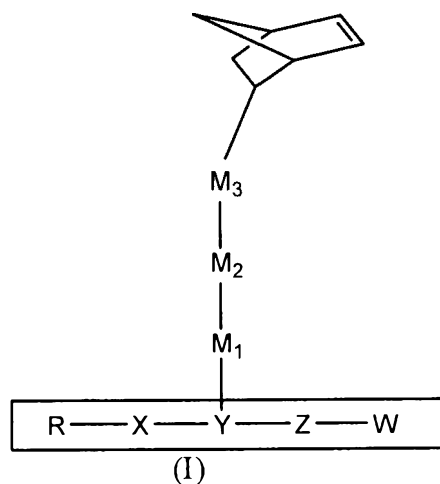


本文使用的星號（*）旨在表示該化學結構上的附接點。

下標“n”係指聚合物中重複單元的數目。

單體噁二唑

本發明的許多具體實施例係關於式（I）所示之化合物：



其中：

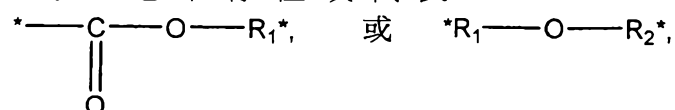
R 和 W 各自為芳基且可隨意經取代；

X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或為芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯單體的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



且係透過該酯上的碳或氧原子，或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 為 R_3 ；

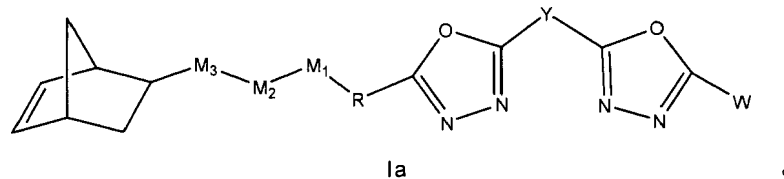
R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；且

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基。

本發明人已經發現，如果該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 部分係連接而形成沿著該 M_1 、R、X、Y、Z、和 W 部分的主鏈的非線性幾何形狀，則該等單體和聚合物化合物的溶解度及/或可處理性會顯著改善。更特別的是，當這兩個噁二唑 X 和 Z 基團係相對於該 Y 基團為非線性定位

時，通常獲得可溶的雙－嘔二唑。如果這兩個 X 和 Z 嘔二唑基團係透過該 Y 基團線性連接，則可以藉由將該 M₁ 基團以導致該等分子中之非線性幾何形狀的位置連接而改善溶解度。

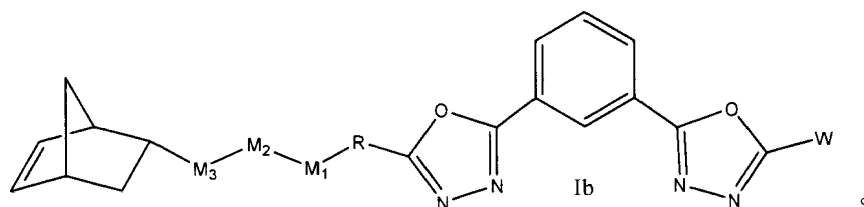
例如本發明的呋唑單體可以用式 Ia 表示：



較佳的是，該 R 及 / 或 Y 基團周圍的取代幾何形狀不是線性的，這樣至少與 R 和 Y 周圍的幾何形狀係線性的化合物相比時可以實質地改善所得化合物 Ia 的溶解度及 / 或可處理性。

在式 I 和 Ia 中，Y 可不存在或為 C₆-C₂₀ 芳烴。例如，Y 可以為下列經取代或未取代的環中的任何一個：苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基。

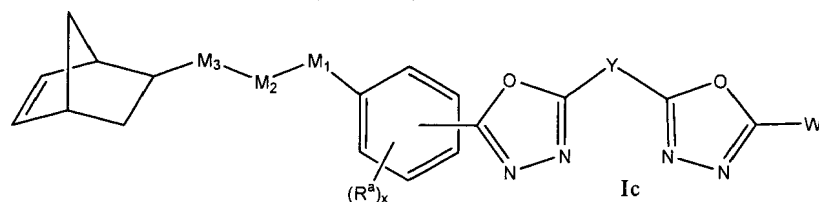
Y 可較佳為苯基基團，特別是如下所示的間苯基基團：



在式 I 和 Ia 中，R 可以為一含有六到二十個碳原子的芳烴，其可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基所取代。例如，R 可以為下列經取代或未取代的環中的

任何一個：苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基。

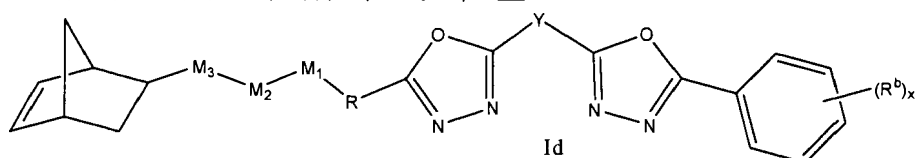
R 可較佳為如下所示的苯基：



其中每個隨意的 R^a 基團可以為 C_{1-20} 烷基，或烷氧基， x 為整數 1、2 或 3。較佳的是，該噁二唑環不位於該可隨意經取代的苯基的苯環對位上。

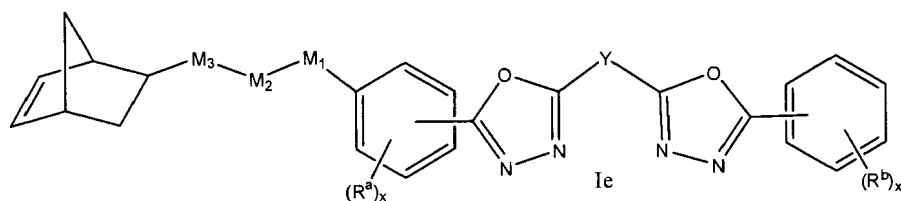
在式 I 和 Ia 中，W 可以為一含有六到二十個碳原子的芳烴，其可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基所取代。例如，W 可以為下列經取代或未取代的環中的任何一個：苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基。

W 可較佳為如下所示的苯基：

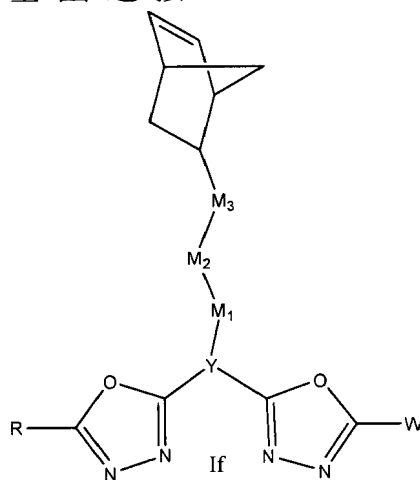


其中，每個隨意的 R^b 基團可以為一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且 x 為整數 1、2、或 3。在一相關具體實施例中， R^b 可以為第三丁基。在另一相關具體實施例中， R^b 可以為 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 在由 * 所表示的位置上連接到該苯基上。

在本發明的一相關具體實施例中，R 和 W 都可以如下所示地為苯基：

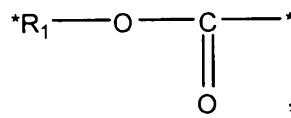
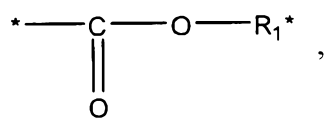
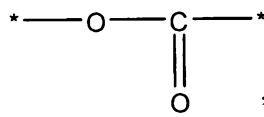
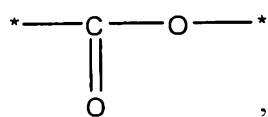


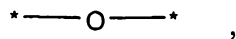
其中每個隨意的 R^a 或 R^b 均如上式 Ic 和 Id 中所述者。在本發明的一些相關具體實施例中，該 $M_3-M_2-M_1$ 連接基團係如下所示透過 Y 基團連接：



其中 R、W、Y、 M_1 和 M_3 如本文中所說明者。

在式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、和 If 中， M_1 和 M_3 可為隨意存在的或獨立地選自



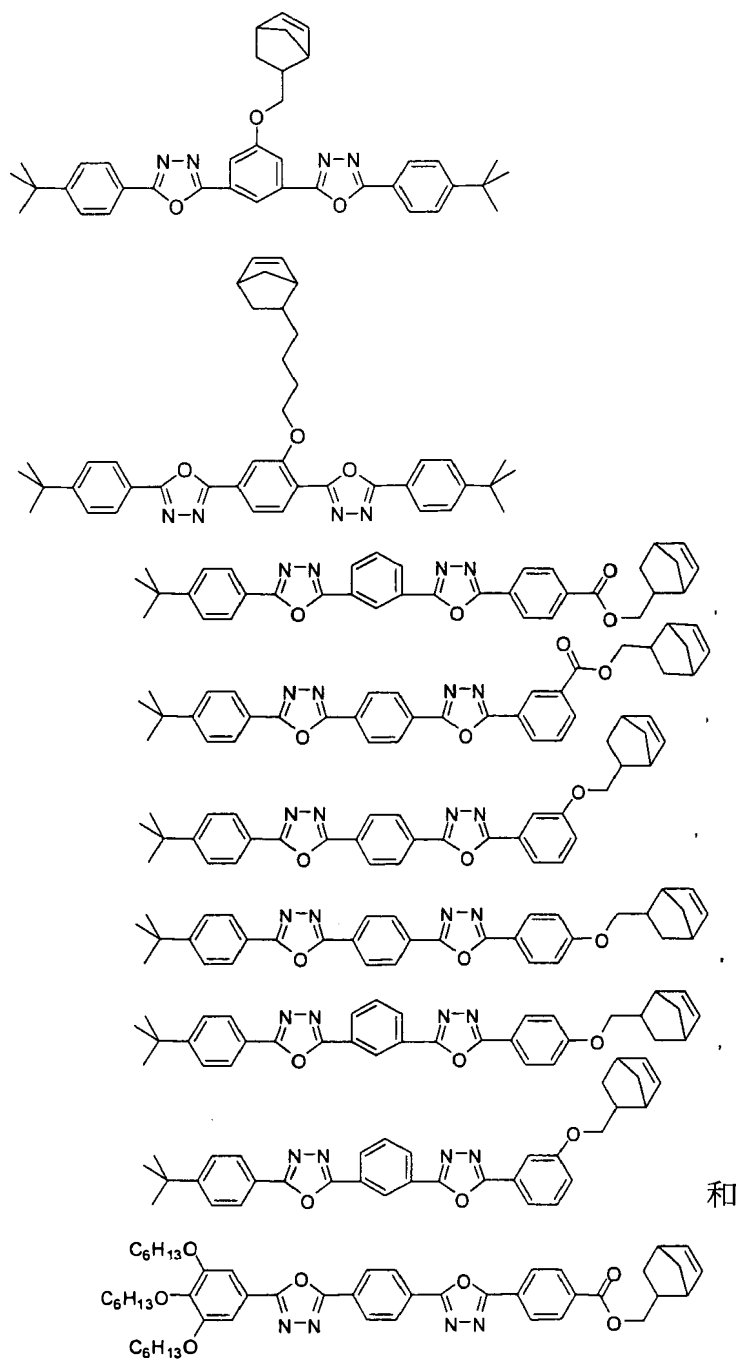


其中 M_1 和 M_3 在由 * 所表示的位置上連接到該降萜烯、Y 或 R 上。

在一些具體實施例中， M_2 可不存在。在其他具體實施例中， M_2 可以為 $*(CH_2)_z-$ ，其中 z 係整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。在另一相關具體實施例中， $M_3-M_2-M_1$ 整體可為 $*-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-(CH_2)_z-$ 、 $*(CH_2)_z-O-(CH_2)_{z'}-$ 、 $*(CH_2)_z-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-*$ 、或 $*(CH_2)_z-$ ，其中 z 可為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

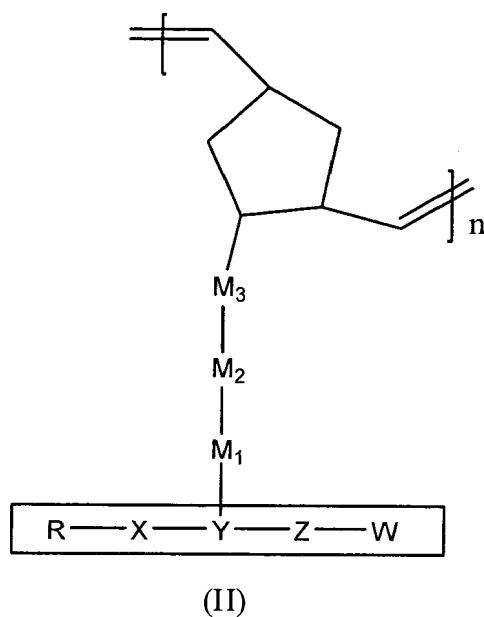
在式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、和 If 中， R_1 和 R_2 為可隨意存在的獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。在一些相關具體實施例中， R_1 和 R_2 可為 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為獨立選擇的整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。在另一相關具體實施例中， R_1 和 R_2 不存在。

在相關的具體實施例中，本發明係關於下列新穎的經取代降萜烯基單體化合物：



聚合物噁二唑類

在第二態樣中，本發明係關於式（II）所示之化合物：



其中：

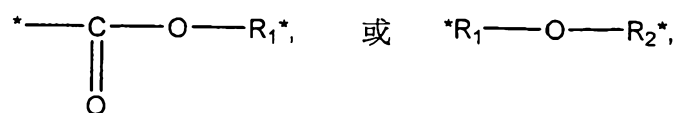
R 和 W 各自為芳基且為未取代，或經獨立選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、和胺基；

X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或為芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 作為整體是一單元，該單元藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯聚合物，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



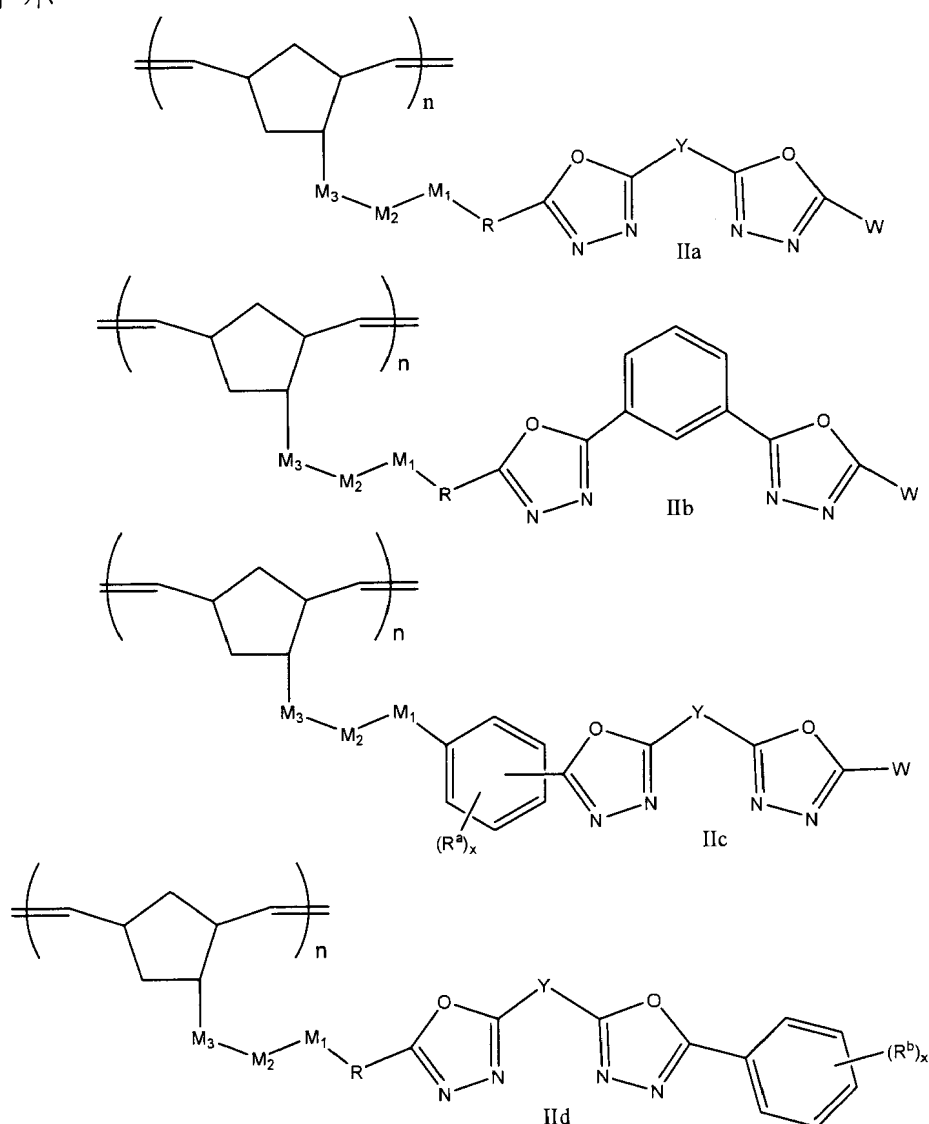
且係透過該酯上的碳或氧原子，或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 為 R_3 ；

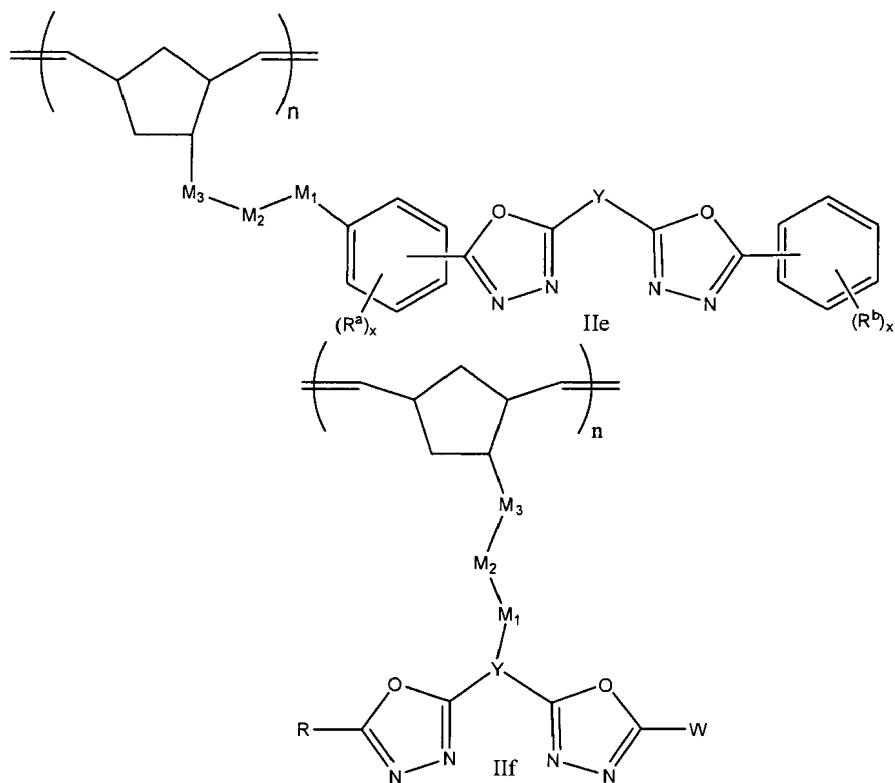
R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷

二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自為具有從 1 到 20 個碳原子的碳鏈長度的直鏈、支鏈或環基；且 n 為從約 1 到約 2,000 的整數。

例如，該等聚合物可如式 IIa、IIb、IIc、IIe 和 IIe 所示：

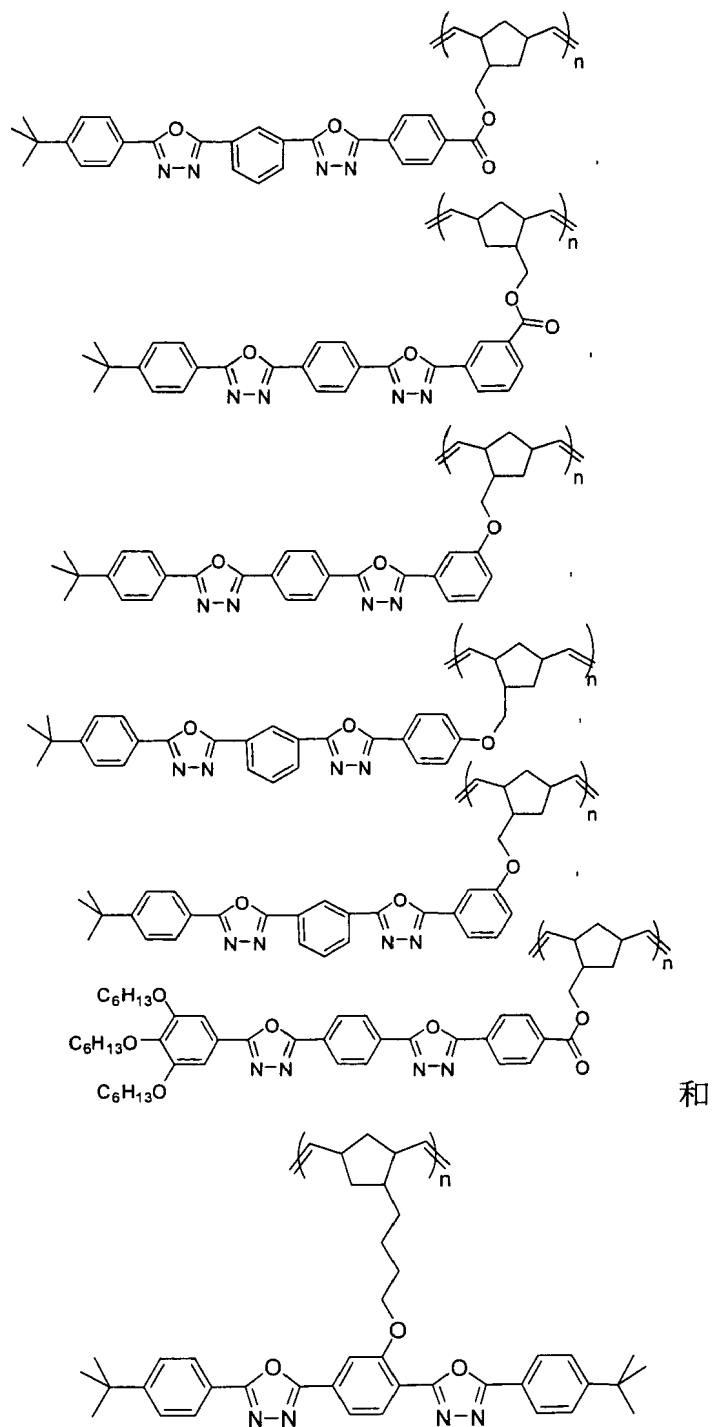




其中 R 、 X 、 W 、 Y 、 Z 、 R^a 、 R^b 、 M_1 、 M_2 、 M_3 、和 x 係如單體前體中所述者。在聚合物 II 和 IIa-IIf 中， n 可為從約 5 到約 2000 的整數。下標“ n ”係指該聚合物中重複單元的數目。更佳的是，“ n ”為從約 700 到約 1,500 個重複單元。最佳的是，“ n ”為從約 20 到約 500 個重複單元。

本新穎發明還提供了多種官能化的非晶態聚合物，它們適用於結合高載量的嘔二唑而同時將官能基之間的相互作用最小化。

在一相關具體實施例中，本發明係關於下列新穎均聚物：

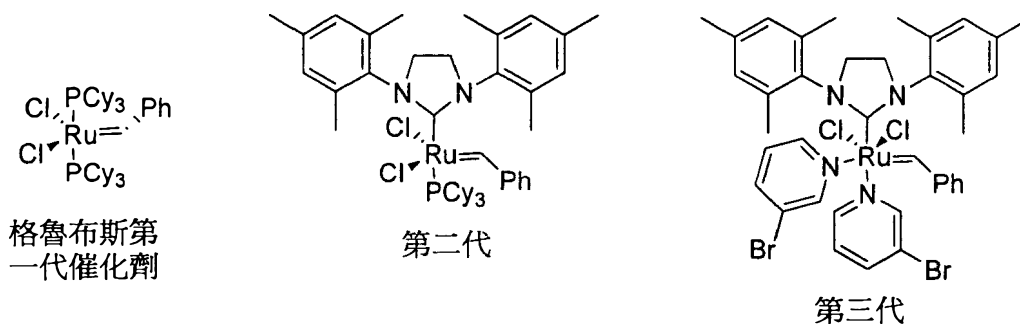


本發明的一相關具體實施例涉及製備聚合物或共聚物的方法，其中一或多種單體化合物，I 和 Ia-If，與開環置換催化劑和隨意的一或多種其他降萜烯基單體混合，然後聚合而形成聚降萜烯 II 和 IIa-IIf 或含有式 Ia-If 或 I 中所示之重複單元的共聚物。

在另一相關具體實施例中，本發明係關於聚合物或共聚物產品，該等產品係藉由在開環置換催化劑存在下聚合或共聚合含有單體 I、Ia-If 中至少一種單體和隨意的其他合適單體的混合物而製造。

在另一相關具體實施例中，該聚合方法可以藉由將另一種隨意單體混入該單體混合物中，然後利用合適的開環置換聚合（ROMP）催化劑使該混合物共聚合而形成咪唑官能化的聚（降萜烯）來進行。

聚（降萜烯）可透過開環置換聚合（ROMP）法而聚合，其為一種活性聚合方法，可產生具有受控分子量、多分散性低的聚合物，並且也可容易地形成嵌段共聚物。請參見，例如，Fürstner, 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*, 2nd Ed.; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 1996; 以及 *Handbook of Metathesis*, Vol. 3-Application in Polymer Synthesis; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003，其中各篇分別以引用方式在此併入本文，以供教示關於 ROMP 聚合的方法和催化劑。熟習該項技術者通常使用的催化劑包括格魯布斯（Grubb's）鈦催化劑（如下所示）。



ROMP 聚合也可用鉬或鎢催化劑進行，如 Schrock 所述的那些催化劑 (Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, 2nd Ed.; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 其係以引用方式在此併入本文，以供教示關於 ROMP 聚合的鉬或鎢催化劑)。此外，以鈦為基礎的 ROMP 引發劑具有高官能基耐受性，可讓含有螢光和磷光金屬錯合物的降萜烯單體進行聚合作用。

在此所揭示的共聚物可以包括共聚的亞單元，該等亞單元衍生自隨意經取代的張力環烯烴，例如但不限於二環戊二烯基、降萜烯基、環辛烯基和環丁烯基單體。此類單體可使用合適的金屬催化劑藉由開環置換聚合而與式 I 及 Ia-I f 的化合物進行共聚合，這對於熟習該項技術者係顯而易見的。

此外，本發明可包括但不限於 $(-\text{CH}_2)_x\text{SiCl}_3$ 、 $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、或 $(-\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 摻雜劑或取代基，其中該等單體可在熟習該項技術者習知的條件下與水反應，形成薄膜或整塊的有機改質溶膠－凝膠玻璃，或改質矽酸鹽化的表面，其中 x 為從 0 到 25 的整數（例如，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、和 25)。

本發明的一相關具體實施例係關於含有一種雙－噁二唑材料的有機電子裝置，該雙－噁二唑材料包括一或多種式 I、Ia-I f、IIa-II f 或 II 的化合物及其摻合物。有機電子裝置包括但不限於主動電子組件、被動電子組件、電致發光 (EL) 裝置 (例如，有機發光裝置 (OLED))、光伏打電池、發光二極體、場效電晶體、光電晶體、射頻 ID 標籤、半導體裝置、光導二極體、金屬－半導體接面 (例如，肖特基勢壘二極體)、p-n 接面二極體、p-n-p-n 開關裝置、光偵測器、光學感測器、光電轉換器、雙極接面電晶體 (BJT)、異質接面雙極電晶體、開關電晶體、電荷轉移裝置、薄膜電晶體、有機輻射探測器、紅外線發射器、可變輸出波長用可調微空腔、電信裝置和應用、光學計算裝置、光學記憶體裝置、化學偵測器、它們的組合、和類似物。

本發明的一相關具體實施例係關於包含式 (I) 或 (II) 化合物的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料，以及用於有機發光層的主體材料。化合物 I、Ia-I f、II 和 IIa-II f 可各自用作有機電子裝置的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋成分。

電荷傳輸分子材料和聚合物材料係為其中電荷可在電場的影響下遷移的半導體材料。該等電荷可能因摻雜氧化或還原劑而存在，使得一部分的傳輸分子或聚合物重複單

元以自由基陽離子或陰離子的形式存在。更常見的是，電荷在電場的影響下從另一材料注入。電荷傳輸材料可分為電洞和電子傳輸材料。在電洞傳輸材料中，電子藉由摻雜或注入而自充滿的軌域流形（**manifold of orbitals**）中被移除，形成帶正電的分子或聚合物重複單元。傳輸藉由在分子或聚合物重複單元與相應自由基陽離子之間的電子轉移而發生；這可以視為正電荷（電洞）在與此電子運行方向相反的方向上移動。在電子傳輸材料中，藉由摻雜或注入來加入額外的電子；此時傳輸過程包括從分子或聚合物重複單元的自由基陰離子到相應中性物種的電子轉移。

本文中所述的有機電子裝置可含有下列層：透明基板、疊置於該基板上的透明導電陽極、在該陽極上的電洞傳輸層及/或電子阻擋層、發光層、電子傳輸及/或電洞阻擋層、以及陰極層。

可以製備多個電荷傳輸材料層以形成厚度可為約 0.01 至 1000 μm 、0.05 至 100 μm 、0.05 至 10 μm 的電荷傳輸層。該電荷傳輸層的長度和寬度可取決於應用而變化，但是總體來說，長度可為約 0.01 μm 到 1000 cm ，且寬度可為約 0.01 μm 到 1000 cm 。

還應該注意的是，該電荷傳輸材料可以與其他電子傳輸材料成混合物使用，包括本文中說明的以及其他的電子傳輸材料。同樣的，該電荷傳輸材料可與其他電洞傳輸材料、敏化劑、發射物、發色團及類似物質組合使用，以便將其他功能性加入裝置中。

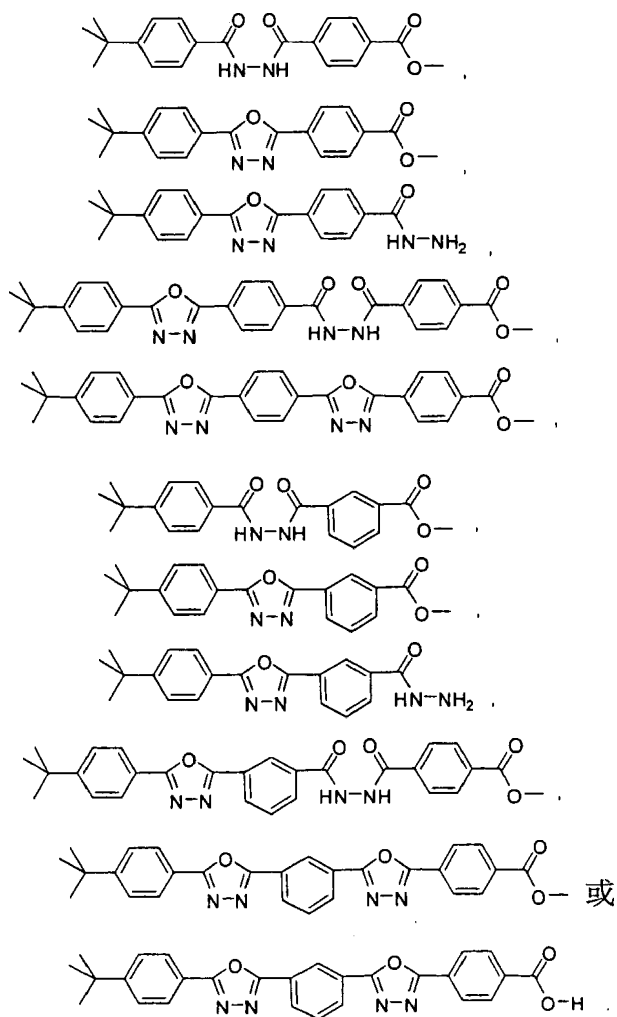
本發明的一相關具體實施例係關於一種物質組成物，其包含與磷光摻雜劑組合的式 (I) 或 (II) 化合物，且係用於電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層、電子傳輸發射材料、以及有機發光層的主體材料。在本發明裝置的相關具體實施例中，該裝置的發光層可以包含可由聚合物 II、IIa-IIf 和單體 I、Ia-I f 所表示的聚(降萘烯)單體、均聚物或共聚物化合物。在一些態樣中，本發明之發光層可以使用噤二唑聚合物主體和客體發射物的混合物來形成。該客體發射物可為以下將進一步說明的一或多種磷光金屬錯合物。

本發明之降萘烯單體、聚合物和共聚物可利用作為客體的磷光金屬錯合物予以摻雜，或者與含有可聚合的降萘烯基團的金屬磷光錯合物共聚合。該磷光摻雜劑較佳為包括至少一種選自下列群組之金屬的金屬錯合物：Ir、Rd、Pd、Pt、Os 和 Re、及類似物。該等磷光摻雜劑的更具體的實例包括但不限於金屬錯合物類諸如三(2-苯基吡啶-N,C²)釷、雙(2-苯基吡啶-N,C²)鈹、雙(2-苯基吡啶-N,C²)鉑、三(2-苯基吡啶-N,C²)鐵、三(2-苯基吡啶-N,C²)鎳、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鈹卟啉、八苯基鈹卟啉、雙[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N,C²']吡啶甲酸銦(III)(Firpic)、三-(2-苯基吡啶-N,C²)銦(Ir(ppy)₃)、綠色材料雙-(2-苯基吡啶-N,C²)銦(乙醯丙酮)(Ir(ppy)₂(acac))，和紅色材料 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩鉑(II)(PtOEP)以及熟習 OLED 和金屬

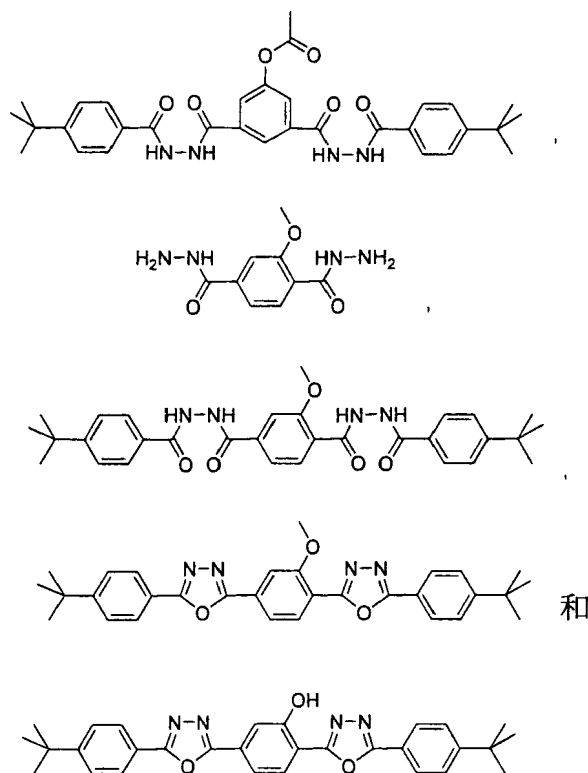
有機化學技術人仕所習知的其他物質。在一較佳具體實施例中，該客體發射物係為 Ir(ppy)_3 。

較佳的是，該有機電致發光裝置發射紅光、黃光、綠光、藍光、白光或具有包括多個顏色峰之寬頻的光。本發明之降萆烯化合物也可與其他聚合物摻雜以獲得白色有機發光二極體。

在一相關具體實施例中，本發明係關於下列新穎化合物，其合成將在後文的實例中說明。該等化合物在後文的實例中用作合成中間物，以將所需的 R-X-Y-Z-W 基團連接到降萆烯基/ $\text{M}_1/\text{M}_2/\text{M}_3$ 基團，以便製備在本文中所述的單體和聚合物：







對於熟習本技術領域的一般技術人仕而言，如何以類似於下述實例中所述的合成步驟而僅藉由利用替換地取代的芳族起始物來製備該等相同化合物的許多取代變體是顯而易知的。

【實施方式】

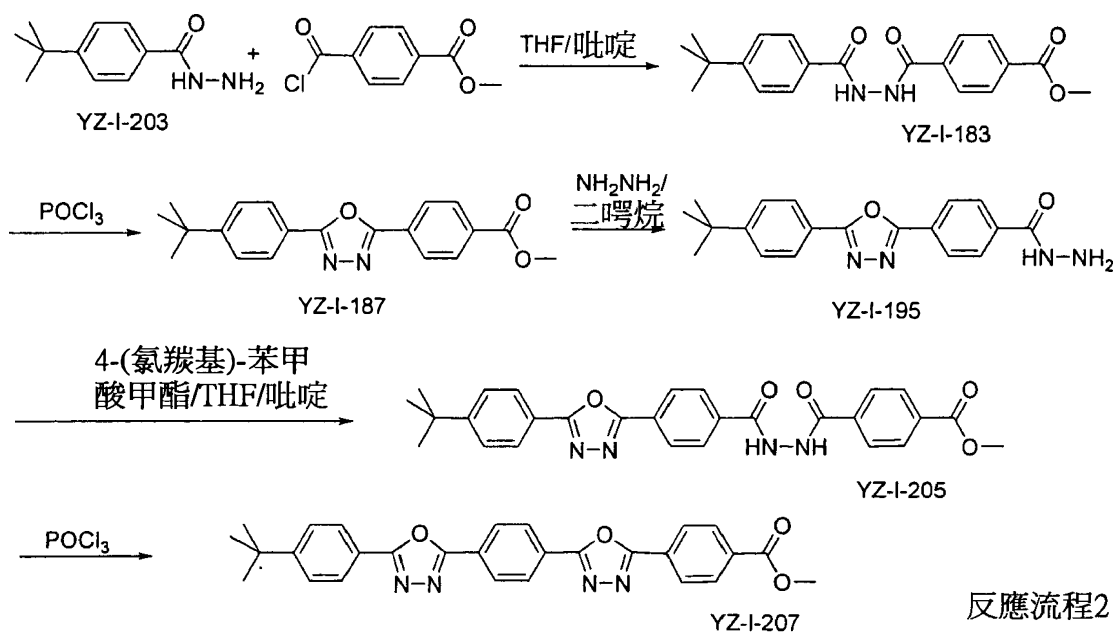
實驗

下列實例係用以對熟習本技術領域的一般技術人仕提供關於如何實施和評估本案所請求的化合物、組成物、物件、裝置及/或方法的完整揭示和說明，並且該等實例旨在純粹作為本發明的示範而非限制本發明人所認定其發明的範圍。就數字（例如數量、溫度等）而言，已努力確保其精確度，但仍應考慮到有某些誤差和偏差。除非另有指

明，否則份數為重量份數，溫度以℃為單位或為周圍溫度且壓力為處於或接近大氣壓。

製備實例 1

YZ-I-207 的合成



起始物 4-第三丁基苯甲醯肼 (YZ-I-203) 的製備：

將水合肼 (60.0 g, 1.20 mol) 加入在二噁烷 (120 ml) 中的 4-第三丁基苯甲酸甲酯 (40.0 g, 0.21 mol) 中。將該反應混合物回流 28 小時。將該反應混合物冷卻到室溫並倒入水 (1000.0 ml) 中。過濾收集白色固體產物並在抽真空下予以乾燥。該反應產率為 36.0 g (90.0%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.40 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 4.15 (br, 2 H, NH_2), 1.29 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm. ^{13}C NMR

(100 MHz , CDCl_3) δ : 168.54 , 155.38 , 129.54 , 126.72 , 125.57 , 34.90 , 31.07 ppm .

步驟 1 : 4-(2-(4-第三丁基苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-183) :

將 4-(羧羰基)苯甲酸甲酯 (2.1 g , 10.06 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-第三丁基苯甲醯肼 (2.0 g , 10.04 mmol) 在無水 THF (60 ml) 中所成的溶液中。在添加 4-(羧羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 4 小時，然後加入吡啶 (5.0 ml) 並再攪拌 30 分鐘。將該反應混合物倒入水 (250 ml) 中。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得 3.2 g (86.5%) 的白色粉末狀產物。

^1H NMR (400 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.70 (s , 1 H , NH) , 10.51 (s , 1 H , NH) , 8.08 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 8.02 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.85 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.53 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 3.89 (s , 3 H , OCH_3) , 1.29 (s , 9 H , $3 \times \text{CH}_3$) ppm .

步驟 2 : 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-187) :

將 4-(2-(4-第三丁基苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.46 g , 6.94 mmol) 懸浮在 POCl_3 (20.0 ml) 中並開始加熱。將該反應保持在 85°C。加熱過程中，將該白色固體

起始物溶解在一澄清溶液中並且用薄層層析法監控該反應。4 小時後，將該反應混合物恢復到室溫並小心地滴入冰水（200 ml）中。過濾收集沉澱出來的白色固體並在抽真空下予以乾燥，獲得 2.1 g（90.1%）的白色粉末。

^1H NMR（400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.22（s，2 H），8.21（s，2 H），8.08（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），7.56（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.38（s，9 H， $3 \times \text{CH}_3$ ） ppm。 ^{13}C NMR（100 MHz， CDCl_3 ） δ ：166.13，165.16，163.60，155.73，132.70，130.25，127.71，126.90，126.79，126.13，120.71，52.48，35.13，31.09 ppm。

步驟 3：4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼（YZ-I-195）：

將水合肼（7.0 ml）加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（2.38 g，7.07 mmol）在二噁烷（50.0 ml）中所成的溶液中。將該反應混合物加熱到 100°C 並在此溫度下保持 23 小時。將該反應混合物冷卻到室溫並倒入水（200.0 ml）中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥。產率為 2.05 g（86.1%）。

^1H NMR（400 MHz， $\text{DMSO}-d_6$ ） δ ：10.02（s，br，1 H，NH），8.18（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），8.06（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），8.03（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），7.64（d，2 H， $J = 8.8$ Hz），4.65（s，br，2 H， NH_2 ），

1.32 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 4：4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-205)：

將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.3 g, 6.55 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在 THF (80.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應混合物在室溫下攪拌 22 小時，然後加入吡啶 (15.0 ml)。將該反應混合物再攪拌半小時，然後去除三分之二的溶劑，隨後加入水 (200.0 ml)。過濾收集所形成的白色沉澱物，用水洗滌並在抽真空下乾燥，獲得 2.64 g (89.2 %) 的白色固體。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 10.85 (s, br, 1 H, NH), 10.83 (s, br, 1 H, NH), 8.28 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.16-8.04 (m, 8 H), 7.65 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 1.32 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 5：4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-207)：

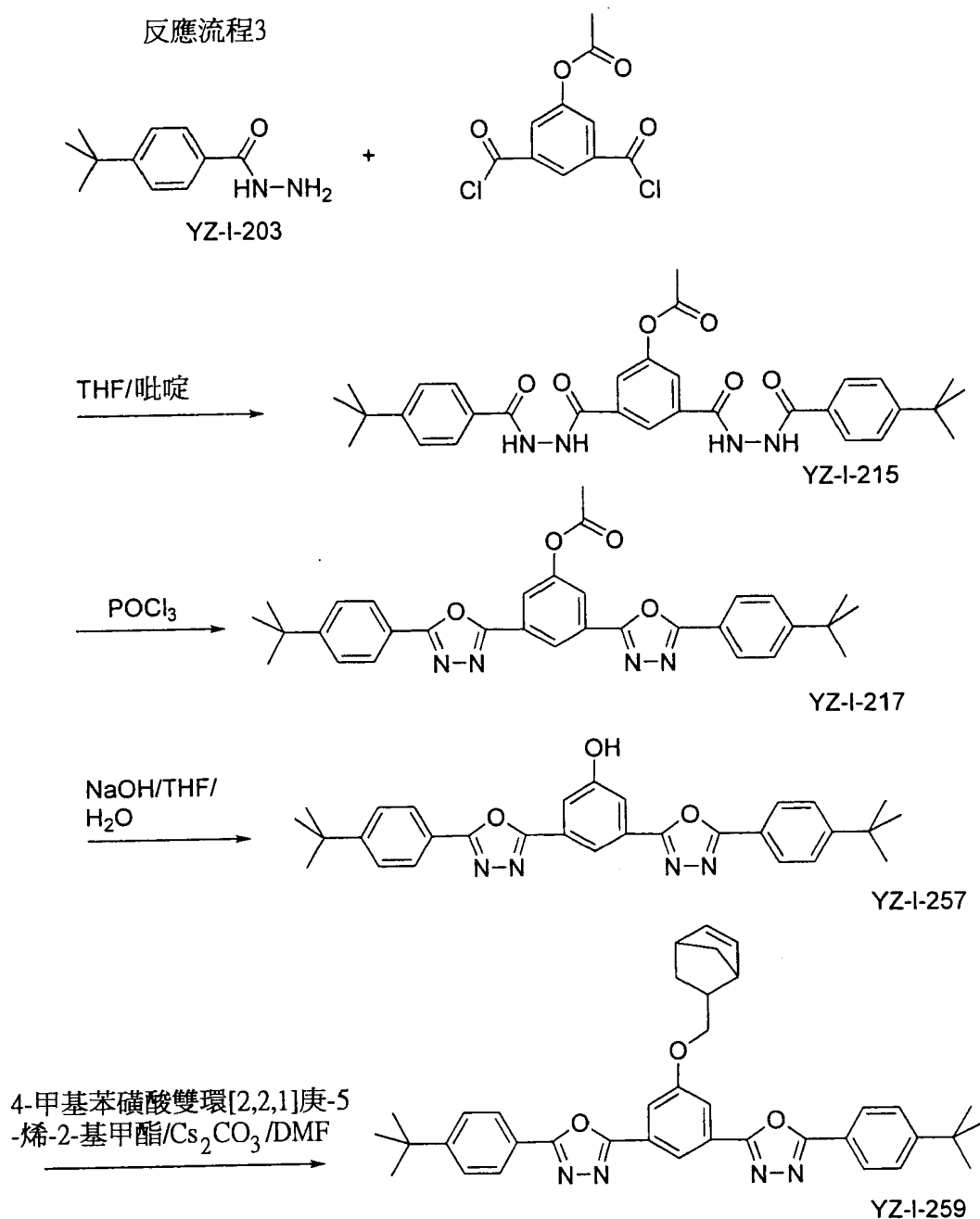
將 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.5 g, 5.05 mmol) 和 POCl₃ (50 ml) 加入一 100 mL 的圓底燒瓶中。將該反應

保持在 100℃。加熱過程中（約 30 分鐘）該起始物固體消失。反應 2 小時後，由於產物在 POCl_3 中不溶解而出現固體。在 100℃下 7 小時後，令該反應混合物冷卻到室溫並緩慢滴入冰水（200.0 ml）中。過濾收集所形成的白色固體，在抽真空下予以乾燥，獲得 2.2 g（91.7%）的產率。由於此化合物在常用有機溶劑中的溶解度很低，所以難以進行純化和特性化。

製備實例 2

YZ-I-259 的合成

反應流程3



步驟 1：乙酸 3,5-雙(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯酯 (YZ-I-215)：

將 4-第三丁基苯甲醯肼 (3.2 g, 16.64 mmol) (YZ-I-203) 和 乙酸 3,5-雙(羰基)苯酯 (2.2 g, 8.43 mmol) 在室溫及氮氣下加入無水四氫呋喃 (50.0 ml) 中。將該反應混合物在室溫下攪拌 6 小時，然後加入吡啶 (8.0

ml) 並再攪拌 1 小時。將水 (200.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體並在抽真空下予以乾燥，獲得 4.6 g (95.8%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.37 (s, br, 2 H, 2×NH), 9.83 (s, br, 2 H, 2×NH), 8.11 (s, 1 H), 7.71 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 7.54 (s, 2 H), 7.25 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 2.11 (s, 3 H, CH_3), 1.24 (s, 18 H, 6× CH_3) ppm。

步驟 2：乙酸 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-217)：

將乙酸 3,5-雙(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯酯 (2.1 g, 3.67 mmol) 加入 POCl_3 (20.0 ml) 中。將該反應加熱到 100°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的棕色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇予以再結晶，而得產率為 0.58 g (29.4%) 之純的白色固體產物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.75 (t, 1 H, $J = 1.2$ Hz), 8.11 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 8.07 (d, 2 H, $J = 1.2$ Hz), 7.58 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 2.42 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 18 H, 6× CH_3) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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]⁺ 按 C₃₂H₃₂N₄O₄ 計算 : 536.2, 實測值 : 536.2。

步驟 3 : 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-257) :

將乙酸 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (1.2 g, 2.24 mmol) 和 NaOH (0.2 g, 1.0 ml 水中 5.00 mmol) 加入 THF (40.0 ml) 中。將該反應加熱至回流並保持回流狀態 30 分鐘。加熱過程中該反應溶液變黃。冷卻到室溫後, 將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。所觀察到的黃色消失並出現白色固體。去除反應溶劑後, 加入水 (100.0 ml)。過濾收集白色固體產物。在抽真空下乾燥後, 獲得產率為 1.07 g (96.4 %) 的白色固體產物。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 8.18 (t, 1 H, J = 1.6 Hz), 8.07 (d, 4 H, J = 8.8 Hz), 7.70 (d, 2 H, J = 1.6 Hz), 7.65 (d, 4 H, J = 8.8 Hz), 1.33 (s, 18 H, 6 × CH₃) ppm。

步驟 4 : 5,5'-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-259) :

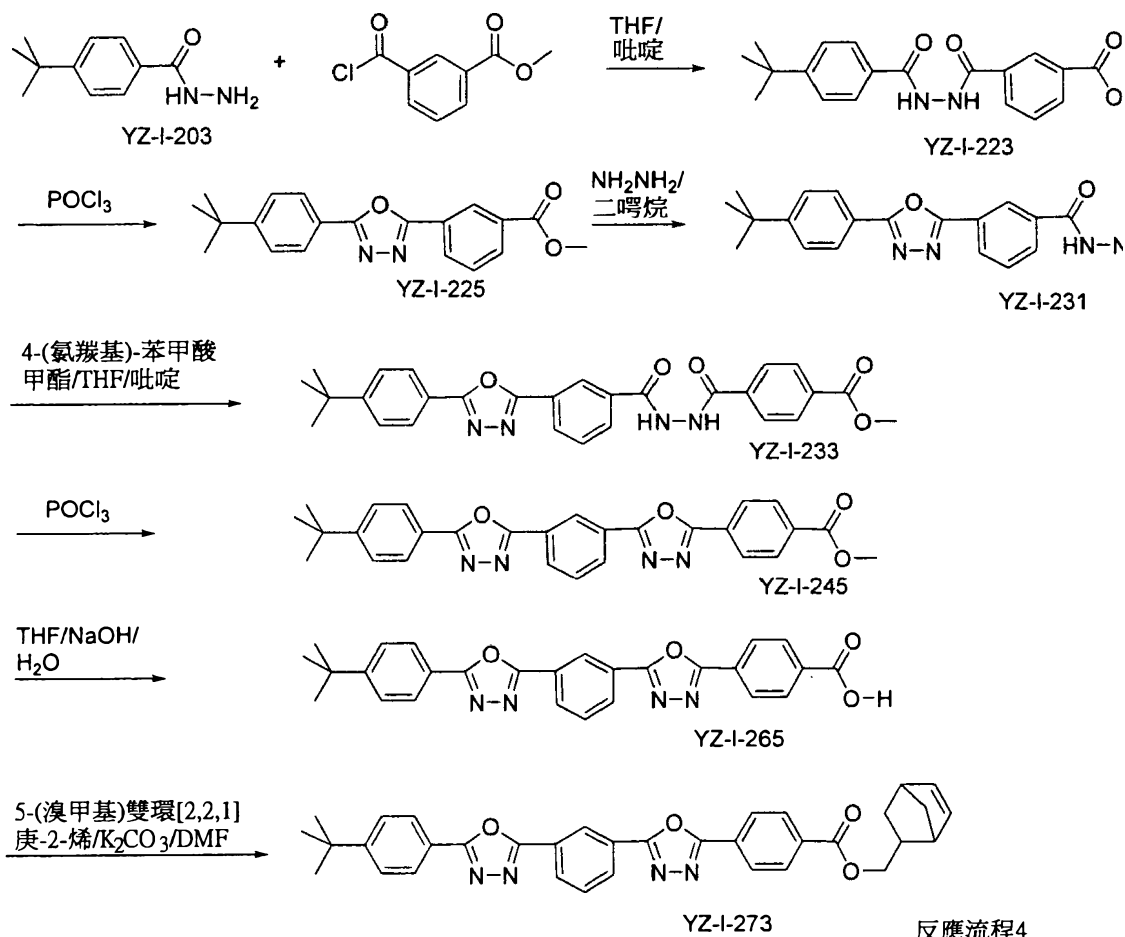
將 Cs_2CO_3 (4.0 g , 12.28 mmol) 在室溫及氮氣下加入 3,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g , 2.02 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g , 5.75 mmol) 在 DMF (25.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 3 小時。冷卻到室溫後，將水 (120.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌之，然後在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇予以再結晶，而得產率為 0.84 g (69.4%) 之純的白色固體產物。

^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 8.42 和 8.40 (二 t , 1 H , $J = 1.2$ Hz , 內和外) , 8.11 (d , 4 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.86 和 7.82 (二 d , 2 H , $J = 1.2$ Hz , 內和外) , 7.57 (d , 4 H , $J = 8.4$ Hz) , 6.24-6.00 (m , 2 H , C=C-H , 內和外) , 4.24-3.72 (m , 2 H , OCH_2 , 內和外) , 3.12 (s , br) , 2.91 (m , br) , 2.63 (m , br) , 1.98 (m) , 1.52 (m) , 1.39 (s , 18 H , $6 \times \text{CH}_3$) , 1.40-1.23 (m) , 0.71 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3) δ : 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) :

$[M+1]^+$ 按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 計算：601.3，實測值：601.3。

製備實例 3

YZ-I-273 的合成



步驟 1：3-(2-(4-第三丁基苯甲酰基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-223)：

將 3-(羧基)苯甲酸甲酯 (6.0 g, 30.21 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 4-第三丁基苯甲酰肼 (5.8 g, 30.17 mmol) 在無水四氫呋喃 (100.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(羧基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 15 小時，然後加入吡啶 (15.0 ml) 並

再攪拌 1 小時。將該反應混合物倒入水 (300.0 ml) 中。過濾收集白色固體，在抽真空下予以乾燥過夜，而得 10.0 g (93.4 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.73 (s, 1 H, NH), 10.50 (s, 1 h, NH), 8.52 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.17 (tt, 2 H, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 7.86 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.69 (t, 1 H, $J = 7.2$ Hz), 7.54 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 3.90 (s, 3 H, OCH_3), 1.31 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 2: 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-225) :

將 3-(2-(4-第三丁基苯甲醯)肼羰基)苯甲酸甲酯 (9.5 g, 26.81 mmol) 懸浮在 POCl_3 (50.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的棕色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷 / 乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，以丙酮 / 水再結晶，而得純的白色固體產物，產率為 7.4 g (82.2%) 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.77 (t, 1 H, $J = 1.2$ Hz), 8.36 (dt, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 8.22 (dt, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.64 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.56 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.00 (s, 3 H,

OCH₃) , 1.38 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。 ¹³C NMR (100 MHz , CDCl₃) δ : 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 。

步驟 3 : 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (YZ-I-231) :

將水合肼 (25.0 ml) 加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (7.0 g , 20.81 mmol) 在二噁烷 (125.0 ml) 和乙醇 (25.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應混合物加熱到 100℃並在此溫度下保持 7 小時。將該反應混合物冷卻到室溫。然後將水 (300.0 ml) 加入反應混合物中。過濾收集白色固體產物並在抽真空下予以乾燥。產率為 7.0 g (100%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 10.07 (s , br , 1 H , NH) , 8.55 (t , 1 H , J = 1.6 Hz) , 8.25 (dt , 1 H , J₁ = 8.0 Hz , J₂ = 1.6 Hz) , 8.06 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 7.69 (t , 1 H , J = 8.0 Hz) , 7.65 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 4.60 (s , br , 2 H , NH₂) , 1.33 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。

步驟 4 : 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-233) :

將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.3 g , 6.55 mmol) 在室

溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 21 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。將該反應混合物倒入水 (300.0 ml) 中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.8 g (94.3 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.85 (s, br, 1 H, 2 $\times$ NH), 8.66 (s, 1 H), 8.34 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.17 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.10-8.00 (m, 6 H), 7.81 (t, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.66 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 1.33 (s, 9 H, 3 $\times$ CH₃) ppm。

步驟 5: 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-245):

將 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.4 g, 4.81 mmol) 加入 POCl₃ (30.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 7.5 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9:1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，以二氯甲烷/甲醇

再結晶，而得純的白色固體產物，產率為 1.47 g (63.6 %) 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.89 (t, 1 H, J = 1.2 Hz) , 8.37 (dd, 2 H, J_1 = 8.0 Hz, J_2 = 1.2 Hz) , 8.27 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 8.24 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 8.11 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 7.76 (t, 1 H, J = 8.0 Hz) , 7.59 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 3.99 (s, 3 H, OCH_3) , 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.06 , 165.18 , 164.26 , 163.30 , 155.73 , 133.04 , 130.34 , 130.09 , 130.00 , 129.78 , 127.35 , 127.01 , 126.92 , 126.15 , 125.23 , 125.06 , 124.71 , 120.70 , 52.53 , 35.13 , 31.10 ppm 。 MS-EI (m/z) : $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 480.2 , 實測值 480.2 。

步驟 6 : 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (YZ-I-265) :

將 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (1.2 g , 2.50 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 和乙醇 (30.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。當該起始物在 THF/乙醇中溶解時，將 NaOH (2.0 ml 水中 0.74 g) 加入此回流溶液中。將該反應在回流狀態下保持 1 小時。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。去除反應溶劑。加入水

(80.0 ml) 後，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.14 g (98.3%)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.67 (t, 1 H, J = 1.6 Hz), 8.32 (d, 2 H, J = 7.6 Hz), 8.24 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.13 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.05 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.86 (t, 1 H, J = 7.6 Hz), 7.63 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 7: 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (YZ-I-273):

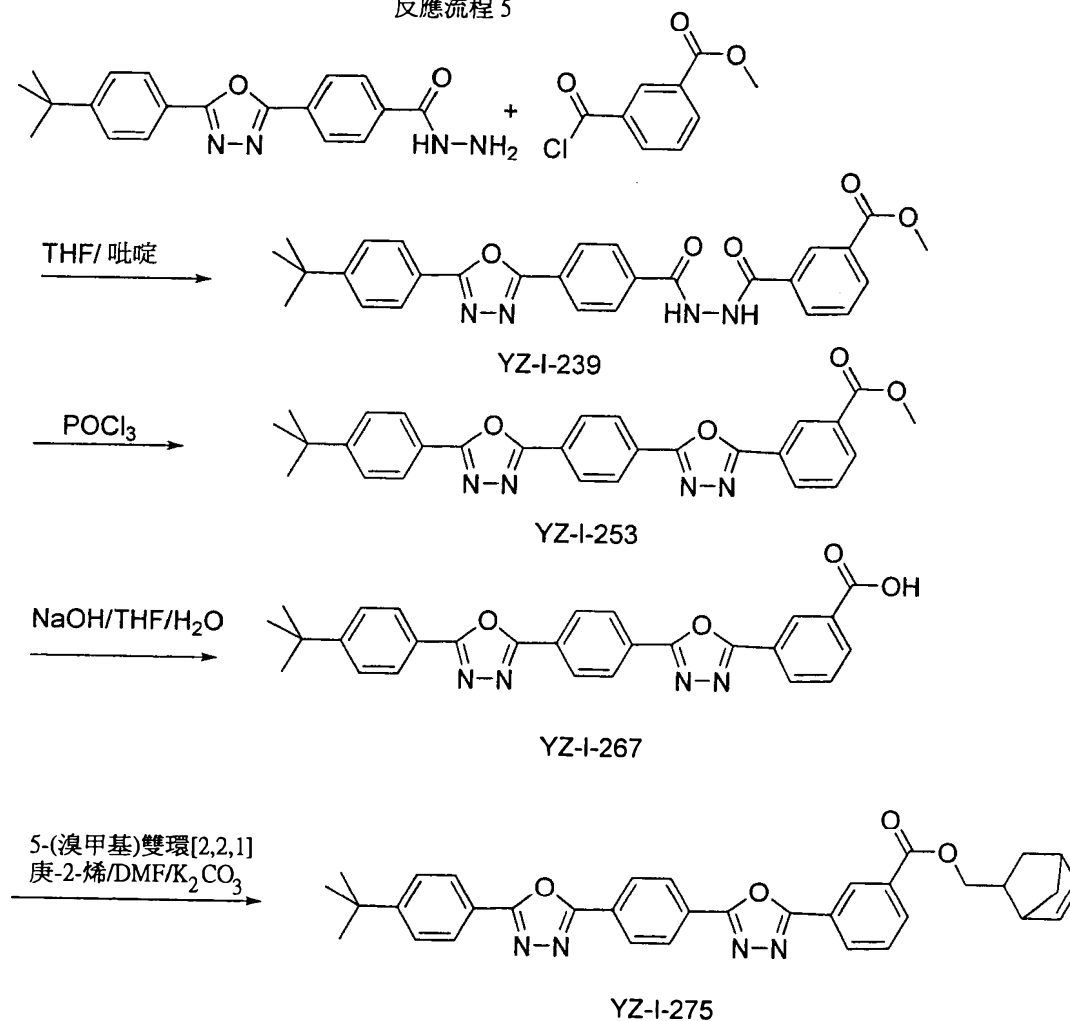
將 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g, 2.14 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.8 g, 4.28 mmol) 在 DMF (30.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 80°C 下進行 30 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集粉紅色固體沉澱物並用甲醇洗滌，且在抽真空下乾燥。藉由用比率為 15 : 1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，以二氯甲烷/甲醇再結晶所得白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.04 g (84.6%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.89 (t , 1 H , J = 1.6 Hz) , 8.36 (dd , 2 H , J_1 = 8.0 Hz , J_2 = 1.6 Hz) , 8.28 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 8.25 (d , 2 H , J = 8.0 Hz) , 8.11 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.76 (t , 1 H , J = 8.0 Hz) , 7.59 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 6.24-6.02 (m , 2 H , C=C-H , 內 和 外) , 4.49-3.94 (m , 2 H , OCH_2 , 內 和 外) , 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 , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) , 1.43-1.23 (m) , 0.68 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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 。 MS (m/z) : $[\text{M}+1]^+$ 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計 算 573.2 , 實 測 值 573.3 。 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分 析 計 算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實 測 值 : C , 73.20 ; H , 5.59 ; N , 9.67 。

製備實例 4

YZ-I-275 的 合 成

反應流程 5



步驟 1：3-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)-苯甲酸甲酯 (YZ-I-239)：

將 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.2 g, 6.04 mmol) 用注射器滴入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-(氯羰基)苯甲酸甲酯的過程中，出現固體。將該反應混合物攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1.5 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.67 g (90.2%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.83 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$), 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, OCH_3), 1.32 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2: 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-I-253):

將 3-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯 (2.5 g, 5.01 mmol) 加入 POCl_3 (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。用比率 9:1 的二氯甲烷/乙酸乙酯作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，而得白色固體的純產物，產率為 1.22 g (50.6%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.80 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.39 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.34 (s, 2 H), 8.33 (s, 2 H), 8.25 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.67 (t, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 4.00 (s, 3 H, OCH_3), 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。
 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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]⁺ 按 C₂₈H₂₄N₄O₄
計算 480.2 , 實測值 480.8 。

步驟 3 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (YZ-I-267) :

將 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (1.1 g , 2.29 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 和乙醇 (35.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。將 NaOH (3.0 ml 水中 0.76 g) 加入此回流溶液中。將該反應在回流狀態下保持 1 小時。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入此反應混合物中。去除反應溶劑。然後，加入水 (80.0 ml) ，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.02 g (95.3%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 8.59 (s , 1 H) , 8.31 (m , 5 H) , 8.15 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 8.03 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 7.75 (t , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.62 (d , 2 H , J = 8.8 Hz) , 1.32 (s , 9 H , 3 × CH₃) ppm 。

步驟 4 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-

2-基甲酯 (YZ-I-275) :

將 K_2CO_3 (8.0 g , 57.88 mmol) 在室溫下加入 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g , 2.14 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.8 g , 4.28 mmol) 在 DMF (35.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 $100^\circ C$ 下進行 30 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物倒入水 (100.0 ml) 中。藉由過濾獲得棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，在抽真空下乾燥。藉由用比率為 15 : 1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶所得之白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體的純產物，產率為 0.91 g (74.0%)。

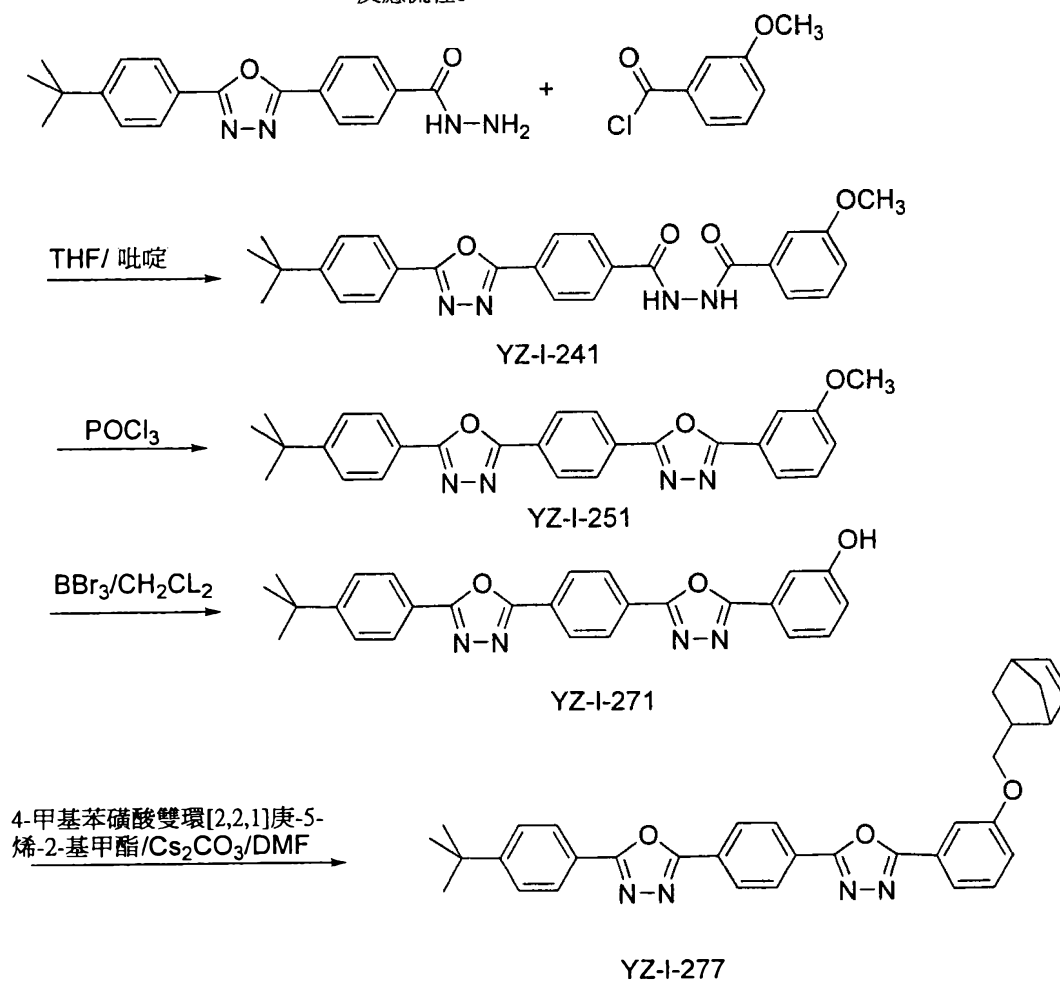
^1H NMR (400 MHz , $CDCl_3$) δ : 8.81 (m , 1 H) , 8.39 (m , 1 H) , 8.34 (s , 4 H) , 8.25 (m , 1 H) , 8.10 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.67 (m , 1 H) , 7.58 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 6.23 (q , 0.72 H_{endo} , $J = 3.2$ Hz) , 6.15 (m , 0.56 H_{exo}) , 6.04 (q , 0.72 H_{endo} , $J = 3.2$ Hz) , 4.48 (dd , 0.28 H_{exo} , $2/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.8$ Hz , $J_2 = 6.4$ Hz) , 4.31 (dd , 0.28 H_{exo} , $2/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.6$ Hz , $J_2 = 9.2$ Hz) , 4.18 (dd , 0.72 H_{endo} , $5/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.8$ Hz , $J_2 = 6.4$ Hz) , 4.00 (dd , 0.72 H_{endo} , $5/14 \times OCH_2$, $J_1 = 10.6$ Hz , $J_2 = 9.2$ Hz) , 3.02 (s , br) , 2.89 (m , br) , 2.61 (m , br) , 1.96 (m) , 1.53 (m) , 1.38 (s , 9 H , $3 \times CH_3$) , 1.43-1.23

(m) , 0.70 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3)
 δ : 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 。 MS (m/z) : $[\text{M}+1]^+$ 按
 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 573.3 , 實測值 573.3 。 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分
析計算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實測值 : C ,
73.18 ; H , 5.63 ; N , 9.63 。

製備實例 5

YZ-I-277 的合成

反應流程6



步驟 1：N'-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-3-甲氧基苯甲醯肼 (YZ-I-241)：

將 3-甲氧基苯甲醯氯 (1.2 g, 7.03 mmol) 在室溫下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (7.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 2 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集所獲得的黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.70 g (96.4 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.64 (s, br, 2 H, $2\times\text{NH}$) , 8.28 (d, 2 H, $J = 8.4 \text{ Hz}$) , 8.20-7.90 (m, 5 H) , 7.65 (m, 2 H) , 7.53-7.43 (m, 2 H) , 7.17 (m, 1 H) , 3.83 (s, 3 H, OCH_3) , 1.33 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。

步驟 2 : 2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-251) :

將 N' -(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-3-甲氧基苯甲醯肼 (2.5 g, 5.31 mmol) 加入 POCl_3 (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 4 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9 : 1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用 THF/甲醇再結晶，獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.43 g (59.6%) 。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H) , 8.08 (d, 2 H, $J = 8.8 \text{ Hz}$) , 7.72 (dt, 1 H, $J_1 = 8.0 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.2 \text{ Hz}$) , 7.69 (dd, 1 H, $J_1 = 2.4 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.2 \text{ Hz}$) , 7.57 (d, 2 H, $J = 8.8 \text{ Hz}$) , 7.46 (t, 1 H, $J = 8.0 \text{ Hz}$) , 7.12 (ddq, 1 H, $J_1 = 8.0 \text{ Hz}$, $J_2 = 2.4 \text{ Hz}$, $J_3 = 1.2 \text{ Hz}$) , 3.92 (s, 3 H, OCH_3) , 1.39 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ :

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]⁺ 按
C₂₈H₂₄N₄O₄ 計算 452.2 , 實測值 452.2 。

步驟 3 : 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-271) :

將 BBr₃ (16.0 ml , 二氯甲烷中 1 M) 在 -78℃ (乾冰 / 丙酮) 及氮氣下滴入 2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.2 g , 2.65 mmol) 在二氯甲烷 (50.0 ml) 中所成的溶液中。加入 BBr₃ 溶液後，將該反應調整到室溫並在室溫下保持 5 小時。將該反應混合物倒入冰水 (100.0 ml) 中。在減壓下蒸發二氯甲烷。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.1 g (94.8%) 。

¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 10.03 (s , 1 H) , 8.32 (s , 4 H) , 8.06 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.64 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.57 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.52 (m , 1 H) , 7.43 (t , 1 H , J = 7.6 Hz) , 7.03 (d , 1 H , J = 7.6 Hz) , 1.32 (s , 9 H , 3×CH₃) ppm 。

步驟 4 : 2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-

5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-277) :

將 Cs_2CO_3 (5.0 g , 15.35 mmol) 在室溫下加入 3-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g , 2.28 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環 [2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g , 5.75 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 5 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物倒入水 (150.0 ml) 中。藉由過濾獲得棕色固體沉澱物並在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.3 : 0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 1.1 g (88.7%)。

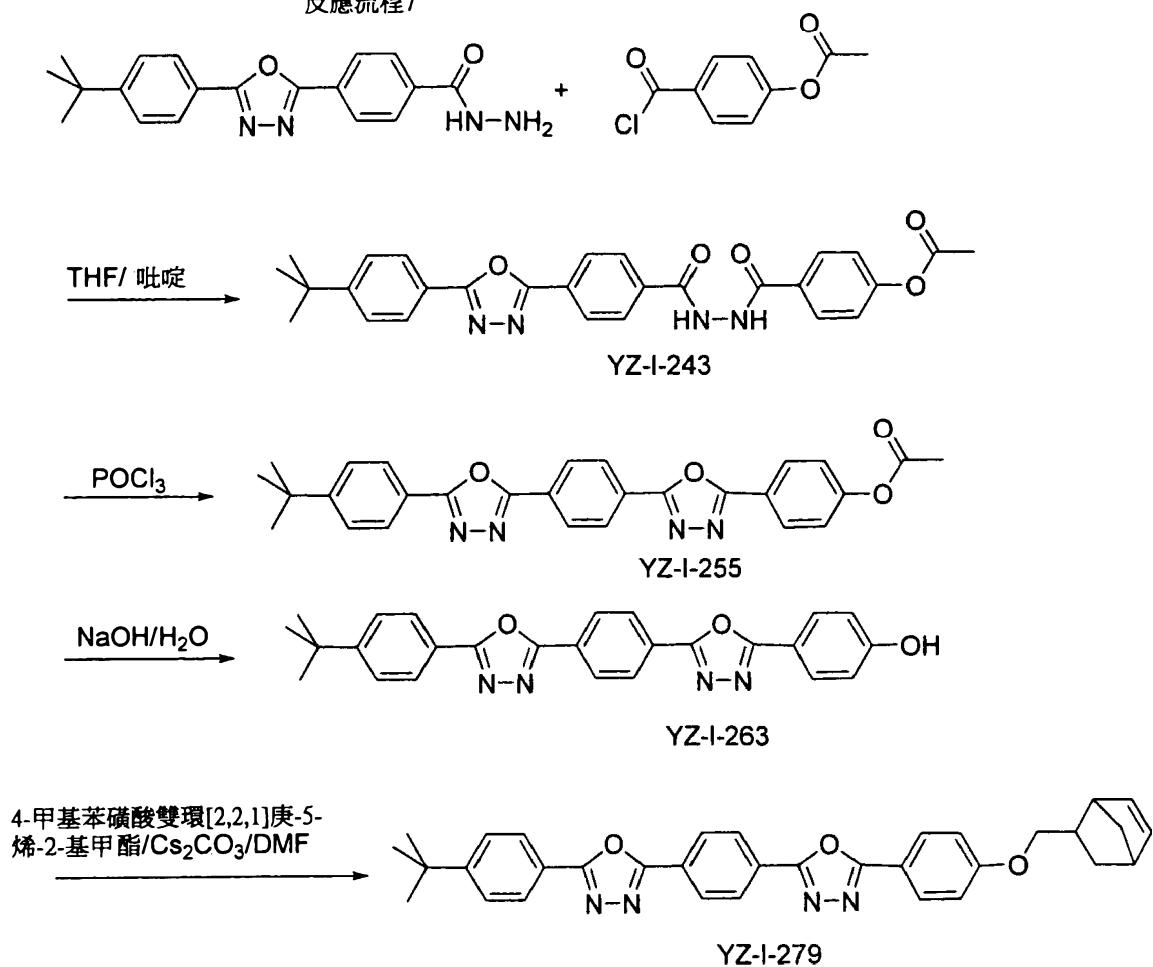
^1H NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 8.32 (s , 2 H) , 8.31 (s , 2 H) , 8.10 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.74-7.65 (m , 2 H) , 7.58 (d , 2 H , $J = 8.4$ Hz) , 7.45 (m , 1 H) , 7.11 (m , 1 H) , 6.22-6.12 (m , 2 H , $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 內 , 外) , 4.16-3.63 (m , 2 H , OCH_2 , 內 , 外) , 3.08 (s , br) , 2.89 (m , br) , 2.62 (m , br) , 1.96 (m) , 1.51 (m) , 1.39 (s , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) , 1.40-1.23 (m) , 0.67 (m) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz , CDCl_3) : 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): $[M+1]^+$ 按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 計算: 545.3, 實測值: 545.3。按 $C_{34}H_{32}N_4O_3$ 分析計算: C, 74.981; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 75.03; H, 5.78; N, 10.25。

製備實例 6

YZ-I-279 的合成

反應流程7



步驟 1: 乙酸 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁

二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (YZ-I-243) :

將乙酸 4-(氯羰基)苯酯 (1.3 g, 6.55 mmol) 在室溫下緩慢加入 4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (80.0 ml) 和 DMF (7.0 ml) 中所成的溶液中。在加入乙酸 4-(氯羰基)苯酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物攪拌 19 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1.5 小時。然後，加入水 (300.0 ml)。過濾收集黃色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.70 g (90.0 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.79 (s, 1 H, NH), 10.64 (s, 1 H, NH), 8.28 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.15 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 8.08 (d, 2 H, J = 8.0 Hz), 7.97 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 7.66 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.30 (d, 2 H, J = 8.8 Hz), 2.31 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 2: 乙酸 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-255) :

將乙酸 4-(2-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (2.5 g, 5.01 mmol) 加入 POCl₃ (25.0 ml) 中。將該反應加熱到 90℃並在此溫度下保持 2 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的黃色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9:1) 作為

洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，用 THF/甲醇再結晶，獲得白色固體狀的純產物，產率為 0.86 g (35.8%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.20 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.57 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 7.31 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.87, 165.14, 164.35, 163.78, 163.45, 155.71, 153.44, 128.43, 127.48, 127.46, 126.88, 126.75, 126.35, 126.13, 122.55, 121.17, 120.71, 35.12, 31.08, 21.15 ppm。 MS-FAB (m/z): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 480.2, 實測值 480.7。

步驟 3: 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-263):

將乙酸 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (0.8 g, 1.66 mmol) 加入 THF (150.0 ml) 中。將該反應混合物加熱至回流。當該起始物在 THF 中溶解時，將 NaOH (1.5 ml 水中 0.3 g) 加入此回流溶液中。在加入 NaOH 的過程中，該反應溶液的顏色變為黃色。將該反應保持回流狀態 1 小時，然後停止加熱。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。然後，去除反應溶劑。加入水 (80.0

ml) 後，獲得白色固體產物並藉由過濾收集。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 0.72 g (98.6%)。

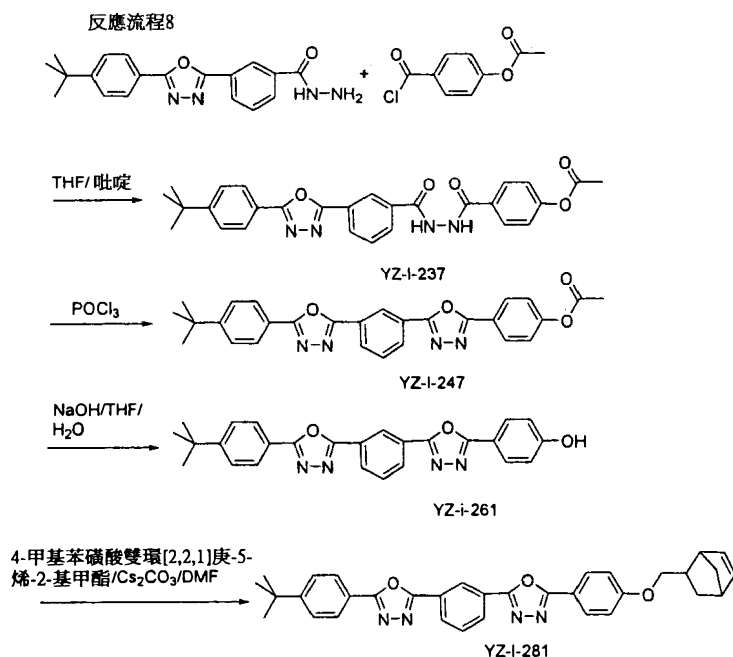
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.37 (s, br, 1 H, OH), 8.25 (s, 4 H), 8.02 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.94 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.61 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 6.96 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 1.31 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 4: 2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-279) :

將 Cs_2CO_3 (3.8 g, 11.66 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.70 g, 1.60 mmol) 和 4-甲基苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.0 g, 3.59 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 3 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入水 (150.0 ml) 中。藉由過濾獲得白色固體沉澱物並用甲醇洗滌，且在抽真空下予以乾燥。獲得產率為 0.77 g (88.5%) 的產物。

製備實例 7

YZ-I-281 的合成



步驟 1：乙酸 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (YZ-I-237)：

將乙酸 4-(氯羰基)苯酯 (1.3 g, 6.54 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.0 g, 5.95 mmol) 在無水四氫呋喃 (100.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入乙酸 4-(氯羰基)苯酯的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 18 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。然後，將水 (300.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 2.7 g (90.9 %) 的產率。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.88 (s, br, 2 H, 2×NH), 8.52 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.22 (dt, 2 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ 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, CH₃) , 1.33 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。

步驟 2：乙酸 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-247)：

將乙酸 4-(2-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯甲醯基)-肼羰基)苯酯 (2.1 g, 4.21 mmol) 加入 POCl₃ (30.0 ml) 中。將該反應加熱到 90℃並在此溫度下保持 3 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 8.5 : 1.5) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，獲得純的白色固體產物，產率為 1.23 g (60.9%)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.86 (t, 1 H, J = 1.6 Hz) , 8.34 (m, 2 H) , 8.22 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 8.12 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 7.74 (t, 1 H, J = 7.6 Hz) , 7.58 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 7.32 (d, 2 H, J = 8.8 Hz) , 2.36 (s, 3 H, CH₃) , 1.39 (s, 9 H, 3×CH₃) ppm。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 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]⁺ 按 C₂₈H₂₄N₄O₄ 計算 480.2 , 實測值 480.2。

步驟 3：4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-261)：

將乙酸 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯酯 (1.2 g, 2.50 mmol) 和 NaOH (1.0 ml 水中 0.2 g) 加入 THF (35.0 ml) 中。將該反應加熱至回流並保持回流狀態 1 小時。在回流過程中，出現黃色固體。冷卻到室溫後，將濃 HCl (3.0 ml) 加入該反應混合物中。去除反應溶劑後，加入水 (80.0 ml)。過濾收集白色固體產物。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 1.10 g (100%)。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.38 (s, 1 H), 8.67 (s, 1 H), 8.31 (m, 2 H), 8.07 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.99 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.85 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.63 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 6.98 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 1.33 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 4：2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-281)：

將 Cs_2CO_3 (4.24 g, 13.01 mmol) 在室溫及氮氣下加入 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.28 mmol) 和 4-甲基苯

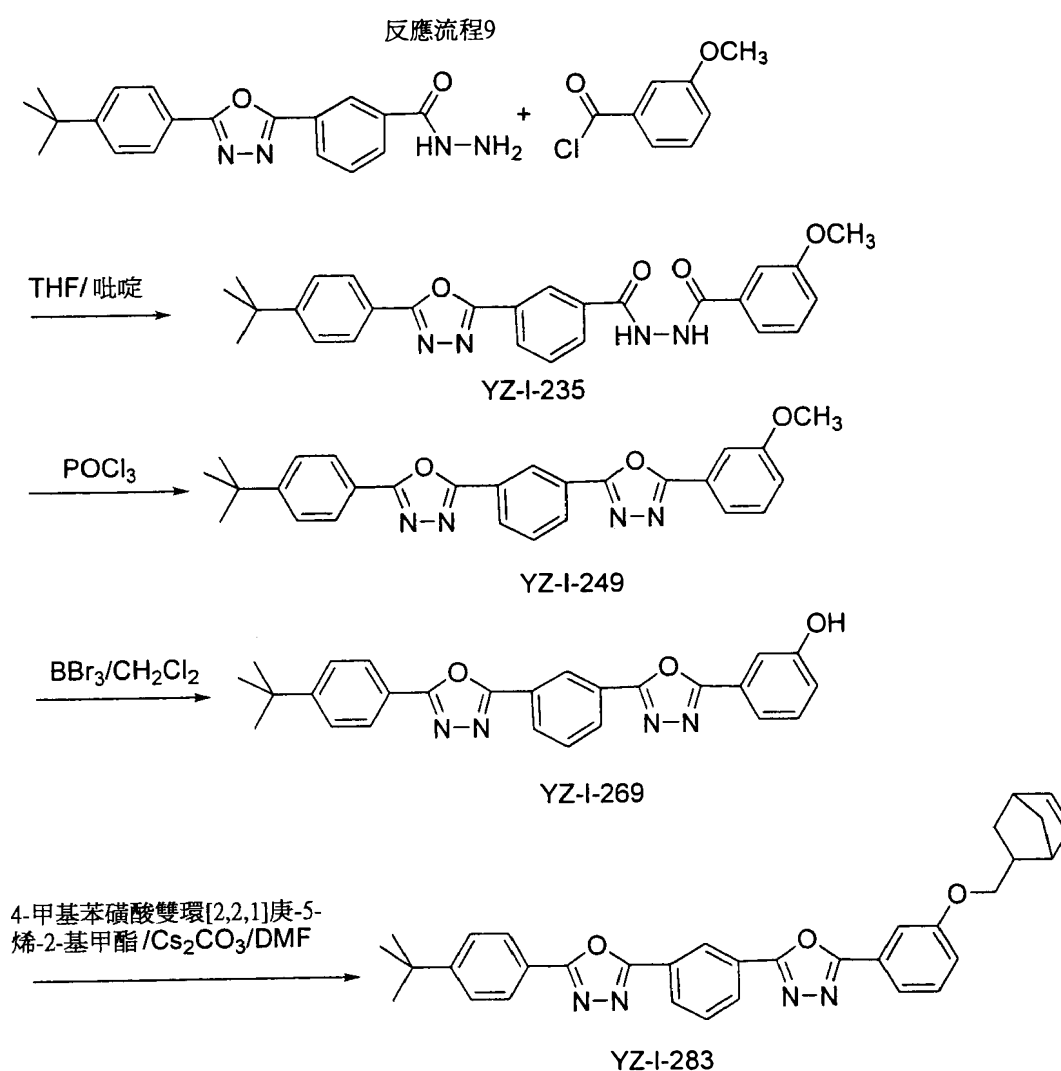
磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g, 5.75 mmol) 在 DMF (50.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100℃ 下進行 2 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，然後在抽真空下乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9.3 : 0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 1.12 g (90.3%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.85 (t, 1 H, $J = 1.6$ Hz), 8.32 (dd, 2 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.10 (m, 4 H), 7.72 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.05 (m, 2 H), 6.22-5.98 (m, 2 H, C=C-H, 內和外), 4.14-3.62 (m, 2 H, OCH_2 , 內和外), 3.07 (s, br), 2.89 (m, br), 2.60 (m, br), 1.95 (m), 1.50 (m), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.40-1.23 (m), 0.67 (m) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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。 MS (m/z): $[\text{M}+1]^+$ 按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 計算 545.3, 實測值 545.2。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算:

C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.99; H, 5.76; N, 10.18。

製備實例 8

YZ-I-283 的合成



步驟 1: 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-N'-(3-甲氧基苯甲酰基)苯甲酰肼 (YZ-I-235):

將 3-甲氧基苯甲酰肼 (0.8 g, 4.69 mmol) 在室溫及氮氣下緩慢加入 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)

苯甲醯肼 (1.5 g , 4.46 mmol) 在無水四氫呋喃 (50.0 ml) 和 DMF (5.0 ml) 中所成的溶液中。在加入 3-甲氧基苯甲醯氮的過程中，出現白色固體。將該反應混合物在室溫下攪拌 21 小時，然後加入吡啶 (10.0 ml) 並再攪拌 1 小時。然後，將水 (300.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體並在抽真空下予以乾燥過夜，獲得 1.9 g (90.4%) 的產率。

^1H NMR (400 MHz , DMSO- d_6) δ : 10.83 (s , br , 1 H , NH) , 10.64 (s , br , NH) , 8.66 (s , 1 H) , 8.34 (d , 1 H , $J = 7.6$ Hz) , 8.17 (d , 1 H , $J = 7.6$ Hz) , 8.07 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.80 (t , 1 H , $J = 7.6$ Hz) , 7.65 (d , 2 H , $J = 8.0$ Hz) , 7.54-7.43 (m , 3 H) , 7.17 (d , 1 H , $J = 8.0$ Hz) , 3.83 (s , 3 H , OCH_3) , 1.33 (s , 9 H , $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 2 : 2-(4-第三丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-249) :

將 3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)- N' -(3-甲氧基苯甲醯基)苯甲醯肼 (1.75 g , 3.72 mmol) 加入 POCl_3 (15.0 ml) 中。將該反應加熱到 90°C 並在此溫度下保持 4 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。抽真空過濾收集所形成的白色固體。乾燥該粗產物並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9 : 1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。去除溶劑後，獲得純的白色固

體產物，產率為 1.18 g (70.2%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (t, 1 H, J = 1.6 Hz), 8.34 (dt, 2 H, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 1.6 Hz), 8.11 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.73 (m, 3 H), 7.57 (d, 2 H, J = 8.4 Hz), 7.47 (t, 1 H, J = 7.6 Hz), 7.32 (dd, 1 H, J_1 = 7.6 Hz, J_2 = 1.6 Hz), 3.93 (s, 3 H, OCH_3), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.11, 164.94, 163.62, 163.34, 159.95, 155.64, 130.26, 129.97, 129.74, 126.89, 126.10, 125.10, 124.92, 124.90, 124.65, 120.70, 119.42, 118.42, 111.60, 55.56, 35.10, 31.08 ppm。 MS-EI (m/z) : $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算 452.2, 實測值 452.2。

步驟 3: 3-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-269):

將 BBr_3 (16.0 ml, 二氯甲烷中 1 M) 在 -78°C (乾冰 / 丙酮) 及氮氣下滴入 2-(4-第三丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.0 g, 2.21 mmol) 在二氯甲烷 (30.0 ml) 中所成的溶液中。加入 BBr_3 溶液後，將該反應調整到室溫並在室溫下保持 7 小時。將該反應混合物倒入冰水 (150.0 ml) 中。在減壓下蒸發二氯甲烷。過濾收集白色固體。在抽真空下乾燥後，獲得白色固體產物，產率為 0.98 g (100%)。

δ : 10.02 (s, 1 H), 8.68 (s, 1 H), 8.31 (m, 2 H), 8.07 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.86 (t, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.63 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.58 (d, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.53 (s, 1 H), 7.42 (t, 1 H, $J = 7.6$ Hz), 7.03 (dd, 1 H, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 1.32 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

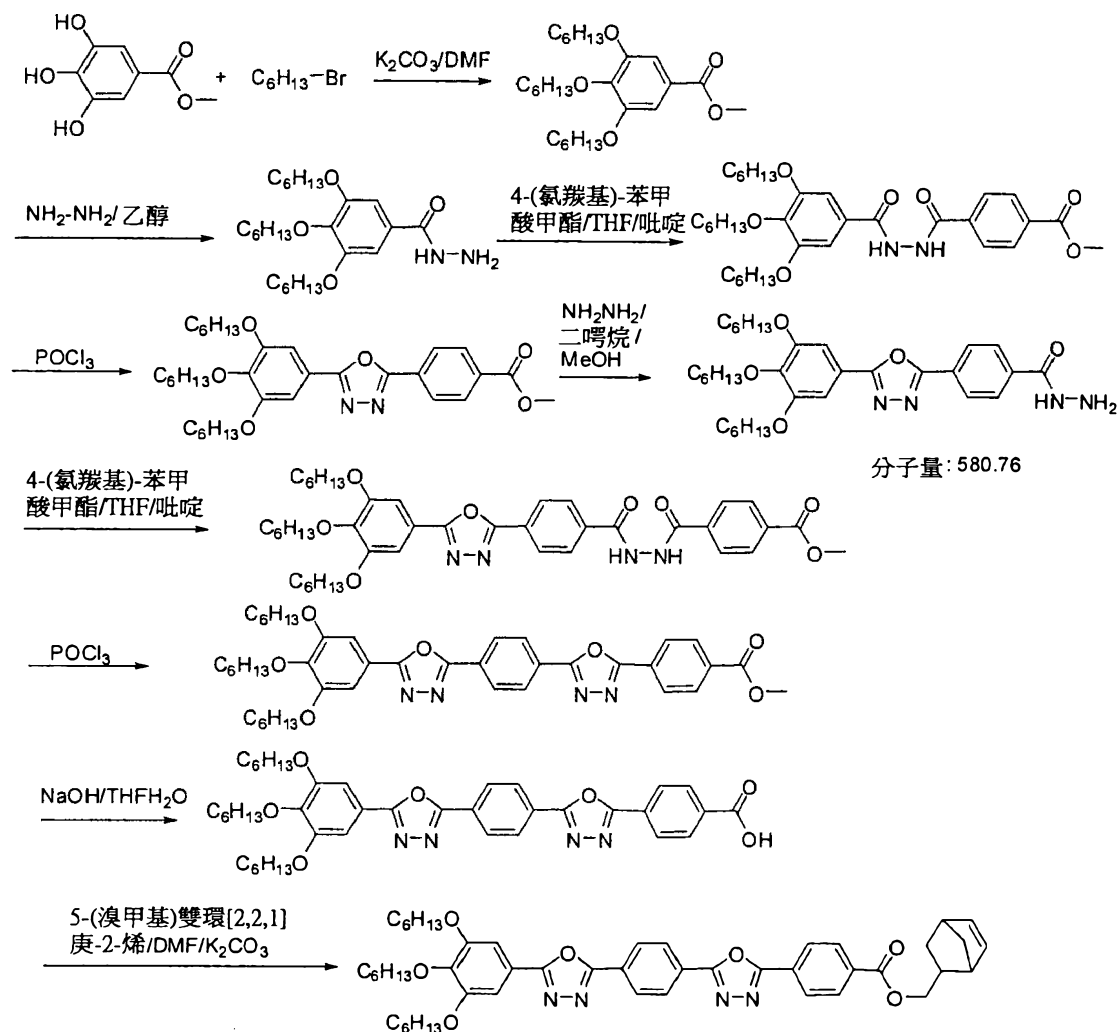
步驟 4: 2-(3-(二環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (YZ-I-283) :

將 Cs_2CO_3 (4.5 g, 13.81 mmol) 在室溫及氮氣下加入 3-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.92 g, 2.10 mmol) 和 4-甲苯磺酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (1.6 g, 5.75 mmol) 在 DMF (45.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 2 小時。冷卻到室溫後，將水 (100.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集棕色固體沉澱物並用甲醇洗滌，然後在抽真空下予以乾燥。用二氯甲烷/乙酸乙酯 (比率 9.3 : 0.7) 作為洗提液的矽膠柱純化該粗產物。去除溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶，獲得純的白色固體產物，產率為 0.97 g (85.1%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (m, 1 H), 8.34 (dd, 2 H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 8.11 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.73 (m, 2 H), 7.67 (m, 1 H),

7.58 (d , 2 H , J = 8.4 Hz) , 7.45 (m , 1 H) , 7.12 (m , 1 H) , 6.22-5.99 (m , 2 H , C=C-H , 內 和 外) , 4.17-3.64 (m , 2 H , OCH₂ , 內 和 外) , 3.09 (s , br) , 2.91 (m , br) , 2.61 (m , br) , 1.95 (m) , 1.52 (m) , 1.39 (s , 9 H , 3×CH₃) , 1.40-1.23 (m) , 0.68 (m) ppm 。 ¹³C NMR (100 MHz , CDCl₃) δ : 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 。 MS (m/z) : [M+1]⁺ 按 C₃₄H₃₂N₄O₃ 計 算 545.3 , 實 測 值 545.2 。 按 C₃₄H₃₂N₄O₃ 分 析 計 算 : C , 74.98 ; H , 5.92 ; N , 10.29 。 實 測 值 : C , 74.77 ; H , 6.02 ; N , 10.27 。

製備實例 9



步驟 1：3,4,5-三(己氧基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-37)：

將 150 ml 的 DMF 和 60.0 g (363.48 mmol) 1-溴己烷加入備有塗覆 Teflon 之磁性攪拌棒的 250ml 圓底燒瓶中。將氮氣引入該混合物中，在 N₂ 持續氣攪下加入 60.0 g 無水 K₂CO₃ 和 20 g (108.61 mmol) 3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯 1。在 N₂ 氣氛及攪拌下，將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。藉由 TLC 分析判斷該反應完成。將該反應混合物冷卻到室溫。加入水 (700 ml)，用乙醚萃取該產物。用水洗滌有機相。分離該有機相並在 MgSO₄ 上予以乾燥。將溶劑蒸發，然後使粗產物通過用己烷：乙酸乙酯

(9.5 : 0.5) 作為洗提液的矽膠柱。獲得 44.4 g (93.6%) 的黃色液體產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.27 (s, 2 H) , 4.01 (m, 6 H, $3\times\text{OCH}_2$) , 3.89 (s, 3 H, COOCH_3) , 1.82 (m, 4 H, $2\times\text{CH}_2$) , 1.75 (m, 2 H, CH_2) , 1.48 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.22 (m, 12 H, $6\times\text{CH}_2$) , 0.90 (m, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 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 , 22.65 , 22.59 , 14.00 ppm 。

步驟 2 : 3,4,5-三(己氧基)苯甲醯肼 (YZ-2-85) :

將 25.0 g 的 3,4,5-三(己氧基)苯甲酸甲酯 (57.26 mmol) 和過量單水合肼 (50.0 ml) 的混合物溶解在乙醇 (200 ml) 中，然後將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。該反應結束後，將水 (200 ml) 倒入該反應混合物中，沉澱出產物。收集該白色固體並在抽真空下予以乾燥。用乙醇/水再結晶，獲得純的白色固體產物。產物產率為 23.7 g (94.8%) 。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (s, 1 H, NH) , 6.97 (s, 2 H) , 3.97 (m, 8 H, $3\times\text{OCH}_2$ 和 NH_2) , 1.79 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.46 (m, 6 H, $3\times\text{CH}_2$) , 1.32 (m, 12 H, $6\times\text{CH}_2$) , 0.90 (t, 9 H, $3\times\text{CH}_3$, $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz ,

CDCl₃) δ : 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 ppm 。 按 C₂₅H₄₄N₂O₄ (436.63) 分析計算 : C , 68.77 ; H , 10.16 ; N , 6.42 。 實測值 : C , 68.40 ; H , 9.99 ; N , 6.35 。

步驟 3 : 4-(2-(3,4,5-三(己氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-73') :

在 0℃ 下 , 將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (5.0 g , 25.18 mmol) 加入 3,4,5-三(己氧基)苯甲醯肼 (11.0 g , 25.19 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃ 下保持 2 小時 , 然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml) 。加入吡啶 20 分鐘後。將水 (200.0 ml) 加入該反應混合物中 , 收集固體狀的粗產物。乾燥後 , 獲得產率為 14.7 g (97.5%) 的產物。

¹H-NMR (500 MHz , CDCl₃) δ : 10.35 (s , 1 H , NH) , 9.91 (s , 1 H , NH) , 8.02 (d , 2 H , J = 8.5 Hz) , 7.88 (d , 2 H , J = 8.5 Hz) , 7.07 (s , 2 H) , 3.98 (t , 2 H , OCH₂ , J = 6.5 Hz) , 3.93 (s , 3 H , OCH₃) , 3.91 (t , 4 H , 2×OCH₂ , J = 6.5 Hz) , 1.76 (m , 6 H , 3×CH₂) , 1.47 (m , 6 H , 3×CH₂) , 1.30 (m , 12 H , 6×CH₂) , 0.88 (m , 9 H , 3×CH₃) ppm 。
¹³C-NMR (126 MHz , CDCl₃) δ : 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 ppm。

步驟 4：4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-75')：

將 4-(2-(3,4,5-三(己氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (14.0 g, 23.38 mmol) 加入 POCl₃ (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此溫度下保持 4 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (1500.0 ml) 中。收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷 (2:8) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 12.1 g (89.1%) 的純產物。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, 2 H, J = 8.5 Hz), 8.20 (d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.33 (s, 2 H), 4.09 (t, 4 H, 2×OCH₂, J = 6.5 Hz), 4.05 (t, 2 H, OCH₂, J = 6.5 Hz), 3.97 (s, 3 H, OCH₃), 1.86 (m, 4 H, 2×CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 1.52 (m, 6 H, 3×CH₂), 1.37 (m, 12 H, 6×CH₂), 0.92 (m, 9 H, 3×CH₃) ppm。 ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 166.14, 165.21, 163.61, 153.60, 141.52, 132.67, 130.22, 127.73, 126.78, 118.14, 105.44, 73.62, 69.36, 52.49, 31.70, 31.53, 30.26, 29.24, 25.73, 25.70, 22.68, 22.62, 14.08, 14.03 ppm。

步驟 5：4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (YZ-2-83')：

將 $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g, 199.76 mmol) 加入 80°C 下的 4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯 (5.6 g, 9.64 mmol) 在 MeOH /對-二噁烷 (60.0 ml: 60.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 80°C 下保持 14 小時。冷卻後，加入水 (20 ml)。過濾收集白色固體狀產物。乾燥後，獲得 5.1 g (91.1%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.91 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.80 (s, 1 H, NH), 7.30 (s, 2 H), 4.07 (m, 8 H, $3 \times \text{OCH}_2$ 和 NH_2), 1.85 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 1.51 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.36 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 0.91 (9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ : 167.58, 165.15, 163.45, 153.57, 141.46, 135.22, 127.61, 127.08, 126.85, 118.07, 105.35, 73.62, 69.33, 31.69, 31.52, 30.23, 29.23, 25.71, 25.67, 22.65, 22.59, 14.06, 14.02 ppm。

步驟 6：4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯甲酸甲酯：

將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (1.4 g, 7.05 mmol) 在 0°C 下加入 4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯

甲醯肼 (4.0 g, 6.89 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃ 下保持 2 小時，然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml)。加入吡啶 20 分鐘後，將水 (200.0 ml) 加入反應混合物中。收集白色固體狀的粗產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 4.8 g (92.3%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.91 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 9.83 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 8.20 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.10 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.01 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.93 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.31 (s, 2 H), 4.05 (m, 6 H, $3 \times \text{OCH}_2$), 3.95 (s, 3 H, OCH_3), 1.86-1.73 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.51 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.36 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 0.91 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.58, 165.15, 163.45, 153.57, 141.46, 135.22, 127.61, 127.08, 126.85, 118.07, 105.35, 73.62, 69.33, 31.69, 31.52, 30.23, 29.23, 25.71, 25.67, 22.65, 22.59, 14.06, 14.02 ppm。

步驟 7: 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯:

將 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (4.7 g, 6.32 mmol) 加入 POCl_3 (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此

溫度下保持 4 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水（400.0 ml）中。收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷（2：8）作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 4.12 g（89.8%）的純產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz， CDCl_3 ）： δ 8.33（s，4 H），8.25（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），8.23（d，2 H， $J = 8.4$ Hz），7.34（s，2 H），4.08（m，6 H， $3 \times \text{OCH}_2$ ），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.86-1.73（m，6 H， $3 \times \text{CH}_2$ ），1.51（m，6 H， $3 \times \text{CH}_2$ ），1.37（m，12 H， $6 \times \text{CH}_2$ ），0.92（m，9 H， $3 \times \text{CH}_3$ ） ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ （100 MHz， CDCl_3 ） δ ：166.01，165.24，164.25，164.16，163.41，153.63，141.62，133.06，130.33，127.58，127.50，127.32，126.95，126.90，126.14，118.06，105.48，73.62，69.39，52.53，31.71，31.54，30.26，29.25，25.73，25.69，22.66，22.60，14.07，14.02 ppm。

步驟 8：4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸（YZ-I-177）：

將 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（4.0 g，5.52 mmol）加入 THF（180.0 ml）和甲醇（60.0 ml）中。在該起始物溶解在 THF/甲醇中之後，將 NaOH（3.0 ml 水中 6.0 g）在室溫下加入此溶液混合物中。在加入 NaOH 溶液

的過程中，出現黃色固體。將該反應在室溫下保持 25 小時。加入 HCl (200.0 ml, 2 M)。在加入 HCl 的過程中，黃色固體消失。加入更多的 HCl 溶液，出現黃色固體產物。過濾收集該黃色固體產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 3.6 g (92.3%) 的產物。此產物可用於下一步驟而無需任何進一步的純化。

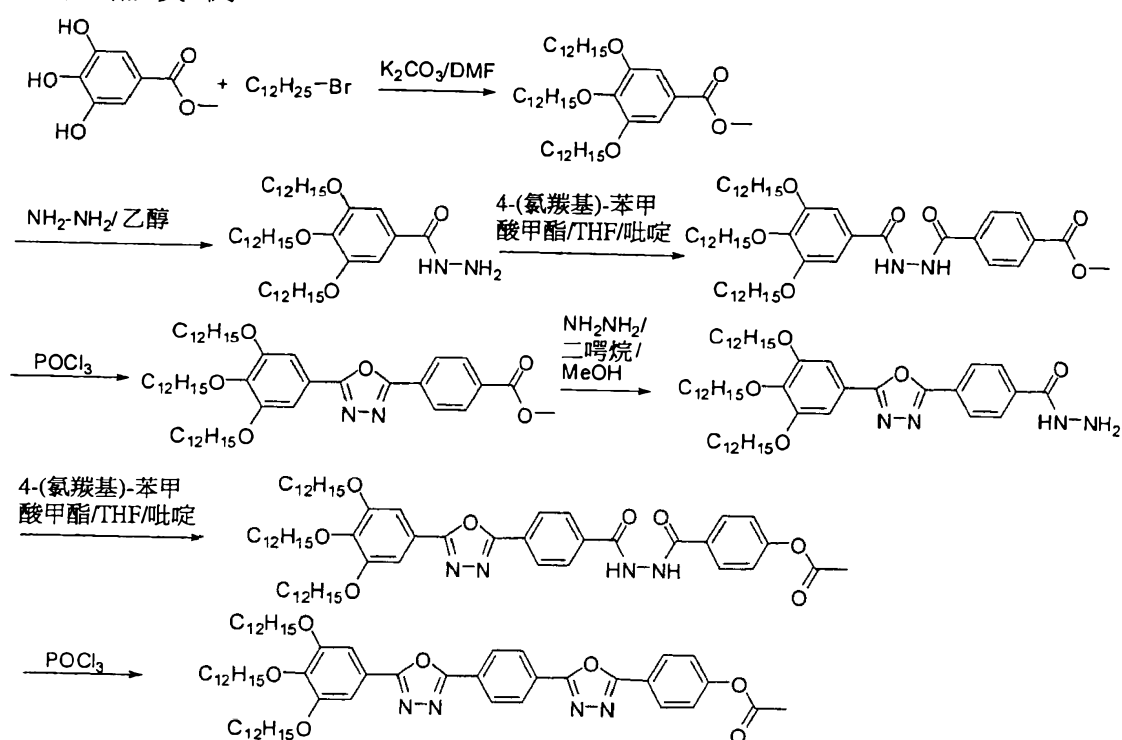
步驟 9：4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (YZ-I-179)：

將 K_2CO_3 (2.0 g, 14.47 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(己氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸 (1.0 g, 1.41 mmol) 和 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.6 g, 3.21 mmol) 在 DMF (25.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在 100°C 下進行 48 小時。冷卻到室溫後，將水 (150.0 ml) 加入該反應混合物中。過濾收集白色固體沉澱物並在抽真空下予以乾燥。用比率為 9：1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗提的矽膠柱層析法純化該粗產物。蒸發溶劑後，用二氯甲烷/甲醇再結晶該白色固體，且最後在抽真空下予以乾燥。獲得白色固體狀的純產物，產率為 1.06 g (93.0 %)。

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.21 (m, 4 H), 7.34 (s, 2 H), 6.24-6.02 (m, 2 H, C=C-H, 內和外), 4.48-3.96 (m, 14 H), 2.90 (m,

br), 2.85 (s, br), 2.59 (m, br), 1.97-1.75 (m, 7 H), 1.54 (m, 7 H), 1.42 (s, 14 H), 0.94 (m, 9 H), 0.68 (m) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_7$ 計算 817.5, 實測值 817.6。按 $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_7$ 分析計算: C, 72.03; H, 7.40; N, 6.86。實測值: C, 71.91; H, 7.37; N, 6.79。

製備實例 10



步驟 1：3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-43)：

將 200 ml 的 DMF 和 80.0 g (320.99 mmol) 的 1-溴十二烷加入備有塗覆 Teflon 之磁性攪拌棒的 250 ml 圓底燒瓶中。將氮氣通入該混合物中，並在 N₂ 持續氣攪下，加入 60.0 g 無水 K₂CO₃ 和 18.0 g (97.75 mmol) 3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯 1。在 N₂ 氣氛及攪拌下，將該混合物在 80℃ 下加熱 24 小時。藉由 TLC 分析判斷該反應完成。將該反應混合物冷卻到室溫。加入水 (700 ml)，並用乙醚萃取產物。用水洗滌有機相。分離該有機相並在 MgSO₄ 上予以乾燥。將溶劑蒸發，然後使粗產物通過用己烷：乙酸乙酯 (9.5：0.5) 作為洗提液的矽膠柱。獲得 64.6 g (95.9 %) 的黃色液體狀產物。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, 500 MHz) : δ : 7.25 (s, 2 H_{arom}) , 4.01 (m, 6 H, 3×OCH₂) , 3.89 (s, 3 H, OCH₃) , 1.81 (m, 4 H, 2×CH₂) , 1.72 (m, 2 H, CH₂) , 1.47 (m, 6 H, 3×CH₂) , 1.26 (m, 48 H, 24×CH₂) , 0.88 (t, 9 H, 3×CH₃, J = 7.5 Hz) ppm。
¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ : 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。

步驟 2：3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯肼 (YZ-2-59)：

將 20.0 g 的 3,4,5-二(十二烷氧基)苯甲酸甲酯 (29.02 mmol) 和過量單水合肼 (38.0 ml) 的混合物溶解在乙醇 (250 ml) 中，然後將該混合物在 80℃ 下加熱 14 小時。該反應結束後，將水 (280 ml) 倒入該反應混合物中，沉澱出產物。收集該白色固體並在抽真空下予以乾燥。用乙醇/水再結晶，獲得純的白色固體產物。產物產率為 19.1 g (95.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 500 MHz) : δ : 7.61 (s, 1 H, CONH), 6.95 (s, 2 H_{arom}), 3.98 (m, 8 H, $3 \times \text{OCH}_2$, NH_2), 1.79 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.73 (m, 2 H, CH_2), 1.46 (m, 6 H, 3 $\times \text{CH}_2$), 1.26 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (t, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$, $J = 7.0 \text{ Hz}$) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 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。按 $\text{C}_{43}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$ (689.11) 分析計算：C, 74.95；H, 11.70；N, 4.07。實測值：C, 74.66；H, 11.81；N, 4.15。

步驟 3：4-(2-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (YZ-2-73')：

在 0℃ 下，將 4-(氯羰基)苯甲酸甲酯 (5.0 g, 25.18

mmol) 加入 3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯肼 (10.0 g, 14.51 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在 0℃ 下保持 2 小時，然後在室溫下保持 6 小時。加入吡啶 (10.0 ml)。加入吡啶 20 分鐘後，將水 (200.0 ml) 加入反應混合物中，並且收集固體狀的粗產物。乾燥後，獲得產率為 14.7 g (97.5%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.35 (s, 1 H, NH), 9.91 (s, 1 H, NH), 8.02 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.88 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.07 (s, 2 H), 3.98 (t, 2 H, OCH_2 , $J = 6.5$ Hz), 3.93 (s, 3 H, OCH_3), 3.91 (t, 4 H, $2 \times \text{OCH}_2$, $J = 6.5$ Hz), 1.76 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.47 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.30 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ : 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。

步驟 4: 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯:

將 4-(2-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲醯基)肼羰基)苯甲酸甲酯 (10.0 g, 11.75 mmol) 加入 POCl_3 (60.0 ml) 中。將該反應加熱到 80℃，並在此溫度下保持 5 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (800.0 ml) 中。

收集黃色固體狀粗產物，並用乙酸乙酯/己烷（2：8）作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 7.8 g（79.6%）的純產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.21（ss，4 H），7.33（s，2 H），4.07（m，6 H， $3\times\text{OCH}_2$ ），3.98（s，3 H， OCH_3 ），1.90-1.73（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.50（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.27（m，48 H， $24\times\text{CH}_2$ ），0.88（m，9 H， $3\times\text{CH}_3$ ） ppm。

步驟 5：4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼：

將水合肼（10.0 g，199.76 mmol）加入 80℃下的 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸甲酯（6.0 g，7.20 mmol）在 MeOH/二噁烷（60.0 ml：100 ml）中所成的溶液中。將該反應在 80℃下保持 24 小時。冷卻後，加入水（200.0 ml）。過濾收集白色固體狀產物。乾燥後，獲得 5.6 g（93.3%）的產物。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz， CDCl_3 ） δ ：8.21（d，2 H， $J = 8.0$ Hz），7.92（d，2 H， $J = 8.0$ Hz），7.59（s，1 H，NH），7.31（s，2 H），4.19（s，br，2 H， NH_2 ），4.07-4.03（m，6 H， $3\times\text{OCH}_2$ ），1.89-1.74（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.51（m，6 H， $3\times\text{CH}_2$ ），1.27（m，48 H， $24\times\text{CH}_2$ ），0.88（9 H， $3\times\text{CH}_3$ ） ppm。

步驟 6：乙酸 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯基)-肼羰基)苯酯 (YZ-I-211)：

將乙酸 4-(羰基)苯酯 (0.7 g, 3.52 mmol) 在室溫下加入 4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲醯肼 (2.5 g, 3.00 mmol) 在 THF (100.0 ml) 中所成的溶液中。將該反應在室溫下保持 21 小時。將吡啶 (6.0 ml) 加入反應混合物中。將該反應混合物再攪拌 60 分鐘。將水 (300.0 ml) 加入反應混合物中。收集白色固體狀的粗產物。在抽真空下乾燥後，獲得產率為 2.7 g (90.0%) 的產物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.69 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 9.54 (d, 1 H, NH, $J = 4.4$ Hz), 8.20 (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 8.03 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.91 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.32 (s, 2 H), 7.20 (s, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.07 (m, 6 H, $3 \times \text{OCH}_2$), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 1.90-1.73 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.50 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.27 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。

步驟 7：乙酸 4-(5-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酯 (YZ-I-219)：

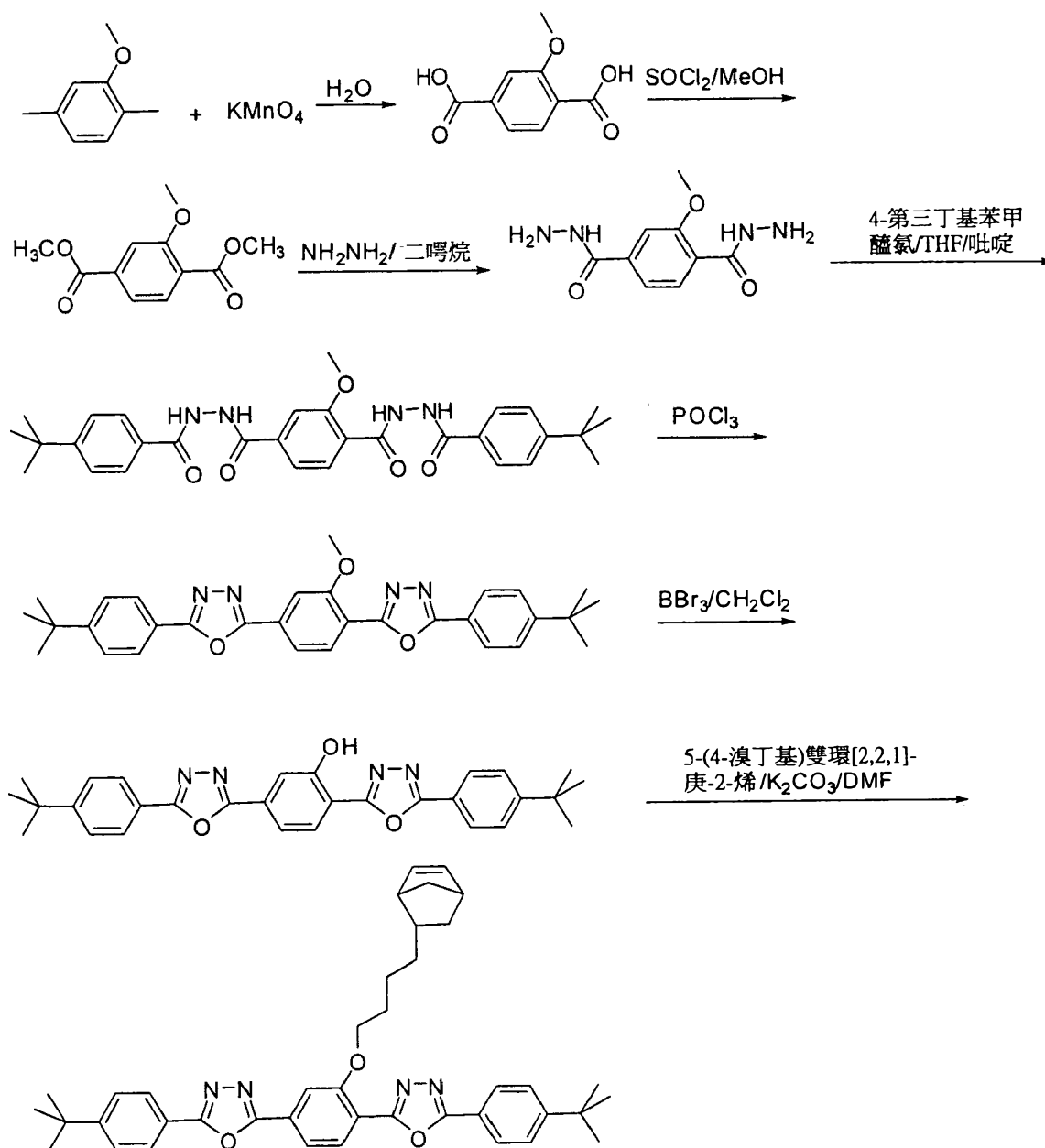
將乙酸 4-(2-(4-(5-(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,3,4-

噁二唑-2-基)苯甲醯基)肼羰基)苯酯 (2.5 g, 2.51 mmol) 加入 POCl_3 (35.0 ml) 中。將該反應加熱到 100°C ，並在此溫度下保持 5 小時。冷卻後，將該反應混合物緩慢加入冰水 (400.0 ml) 中。收集黃色固體狀粗產物，並用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9:1) 作為洗提液的矽膠柱予以純化。獲得 1.23 g (50.2%) 的純產物。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 4 H), 8.21 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 7.34 (s, 2 H), 7.32 (d, 2 H, $J = 8.8$ Hz), 4.11-4.04 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 1.90-1.75 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.504 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.27 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.88 (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 0.68 (m) ppm。
 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 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): $[\text{M}]^+$ 按 $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_7$ 計算 976.7, 實測值 976.5。

製備實例 11

SKP-I-ODZ-31 的合成



步驟 1：2-甲氧基對苯二甲酸（SKP-I-ODZ-20）：

將 2,5-二甲基苯甲醚（30.0 g，220.5 mmol）、過錳酸鉀（120 g，760 mmol）和 1000 mL 水加入一圓底燒瓶中並回流 6 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入 500 mL 冰冷的乙醇中，然後攪拌半小時。將該混合物過濾、濃縮，然後用鹽酸酸化。過濾收集所形成的白色沉澱物並予乾燥。產率 = 19.7 g（46%）。報告產率為 50%。 ^1H NMR

(400 MHz , 丙酮 -d₆) δ : 11.40 (s , br , 2 H) , 7.91 (d , 1 H , J = 8.0 Hz) , 7.73 (d , 1 H , J = 3.2 Hz) , 7.69 (dd , 1 H , J₁ = 2.4 Hz , J₂ = 7.6 Hz) , 4.04 (s , 3 H) ppm。

步驟 2 : 2-甲氧基對苯二甲酸二甲酯 (SKP-I-ODZ-23) :

將 2-甲氧基對苯二甲酸 (10.0 g , 51.02 mmol) 溶解在 400 mL 甲醇中。使用加料漏斗滴加 50 mL 的 SOCl₂。將該反應在室溫下攪拌 15 小時，然後倒入過量的水中。獲得白色漿料，並且用 30% 的 Na₂CO₃ 溶液中和該混合物，予以過濾，然後用大量水洗滌。在抽真空下乾燥後，獲得 8.80 g (77%) 的白色固體。¹H NMR (400 MHz , CDCl₃) δ : 7.80 (d , 1 H , J = 8.4 Hz) , 7.64 (m , 2 H) , 3.96 (s , 3 H) , 3.94 (s , 3 H) , 3.91 (s , 3 H) ppm。

步驟 3 : 2-甲氧基對苯二甲醯肼 (SKP-I-ODZ-24) :

將 2-甲氧基對苯二甲酸二甲酯 (5.0 g , 22.3 mmol) 溶解在 25 mL 的對 - 二噶烷中，然後加入 8.88 mL 單水合肼。將該反應在 85℃ 下攪拌 7 小時。冷卻到室溫後，加入 300 mL 水。過濾所形成的白色固體並用水洗滌及乾燥。獲得產率 4.6 g (92%)。¹H NMR (400 MHz , DMSO-d₆) δ : 9.89 (s , br , 1 H) , 9.31 (s , br , 1 H) , 7.64 (s ,

br, 1 H), 7.47 (m, 2 H), 4.54 (s, 2 H), 3.88 (s, 2 H) ppm。

步驟 4：N',¹, N',⁴-雙(4-第三丁基苯甲醯基)-2-甲氧基對苯二甲醯肼 (SKP-I-ODZ-25)：

將 2-甲氧基對苯二甲醯肼 (4.0 g, 17.86 mmol) 溶解在 125 mL 無水四氫呋喃中，然後滴加 7.02 mL (35.8 mmol) 的 4-第三丁基苯甲醯氯。將該反應在室溫下攪拌 7 小時，然後加入 10 mL 吡啶，並在將其倒入 500 mL 水中之前再攪拌半小時。過濾收集所獲得的白色沉澱物並用大量水洗滌。在抽真空下乾燥 12 小時後，獲得 8.5 g (87%) 白色固體。MS-EI (m/z)：[M]⁺ 按 C₃₁H₃₆N₄O₅ 計算 544，實測值 544。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ：10.65 (s, 1 H), 10.58 (s, 1 H), 10.49 (s, 1 H), 10.15 (s, 1 H), 8.04 (d, 1 H, J = 8.4 Hz), 7.79-7.88 (m, 5 H), 7.49-7.64 (m, 5 H), 3.97 (s, 3 H), 1.31 (s, 18 H) ppm。¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ：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。按 C₃₁H₃₆N₄O₅ 分析計算：C, 68.36；H, 6.66；10.29。實測值：C, 65.16；H, 6.62；N, 9.78。

步驟 5：5,5'-(2-甲氧基-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (SKP-I-ODZ-27)：

將 N',N'-雙(4-第三丁基苯甲醯基)-2-甲氧基對苯二甲醯肼 (2.0 g, 3.68 mmol) 懸浮在 75 mL 的 POCl₃ 中，並且將該反應在 96℃ 下回流 8 小時。在反應過程中，固體 SKP-I-ODZ-25 完全溶解在 POCl₃ 中。冷卻到室溫後，將該混合物倒入 250 mL 冰-水混合物中。過濾收集所形成的淡黃色固體並在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 1.75 g (94%)。MS-EI (m/z)：[M]⁺ 按 C₃₁H₃₂N₄O₃ 計算 508，實測值 508。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ：8.22 (d, 1 H, J = 8.0 Hz)，8.08-8.11 (m, 4 H)，7.89 (s, 1 H)，7.83 (dd, 1 H, J₁ = 1.6 Hz, J₂ = 8.0 Hz, 1 H)，7.56-7.59 (m, 4 H)，4.14 (s, 3 H)，1.39 (s, 9 H)，1.38 (s, 9 H) ppm。¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ：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。按 C₃₁H₃₂N₄O₃ 分析計算：C，73.21；H，6.34；N，11.02。實測值：C，72.53；H，6.49；N，10.91。

步驟 6：2,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (SKP-I-ODZ-30)：

將 5,5'-(2-甲氧基-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯

基)-1,3,4-噁二唑)(1.0 g, 1.97 mmol) 溶解在 30 mL 無水二氯甲烷中。用注射器在 -70°C 下滴加三溴化硼 (2.6 mL, 27.5 mmol) 在二氯甲烷中的 1M 溶液。半小時後使反應達到室溫並攪拌過夜。然後將該反應混合物倒入冰水中並用碳酸鈉溶液中和。在減壓下蒸發二氯甲烷，並且過濾收集淺黃色固體並在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 0.9 g (92%)。MS-EI (m/z) : $[M]^+$ 按 $C_{30}H_{30}N_4O_3$ 計算 494，實測值 494。 ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 10.48 (br., 1 H), 8.08-8.11 (m, 4 H), 8.03 (d, 1 H, $J = 12$ Hz), 7.89 (s, 1 H), 7.88 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.57-7.61 (m, 4 H), 1.39 (s, 9 H), 1.38 (s, 9 H) ppm。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 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。按 $C_{30}H_{30}N_4O_3$ 分析計算 : C, 72.85 ; H, 6.11 ; N, 11.33。實測值 : C, 71.46 ; H, 6.02 ; N, 11.05。

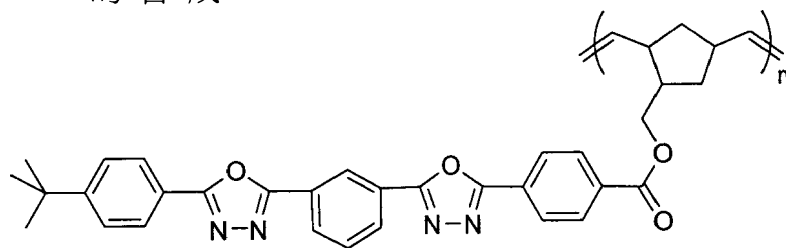
步驟 7 : 5,5'-(2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基)丁氧基)-1,4-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (SKP-I-ODZ-31) :

將 2,5-雙(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.02 mmol) 溶解在 3 mL 無水二甲基甲醯胺

中，然後加入 0.345 g (2.5 mmol) 的 K_2CO_3 中。攪拌一段時間後，加入 5-降萜烯-2-丁基溴 (0.465 g , 2.03 mmol) 。將該反應在 80℃ 下攪拌 15 小時。冷卻到室溫後，將該反應倒入 100 ml 水中。過濾收集所形成的黃色固體，並且藉由用比率為 2:1 的己烷和乙酸乙酯洗提的柱型層析法純化該粗製物。蒸發溶劑後，用甲醇洗滌白色固體，最後在抽真空下予以乾燥。該反應的產率為 0.75 g (58%) 。 MS-EI (m/z) : $[M]^+$ 按 $C_{41}H_{46}N_4O_3$ 計算 642，實測值 642。 ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.28 (d , J = 8.0 Hz , 1 H) , 8.07-8.11 (m , 4 H) , 7.85 (s , 1 H) , 7.80 (d , J = 8.0 Hz , 1 H) , 7.57 (t , J = 8.0 Hz , 4 H) , 6.08 (m , 1 H) , 5.87 (m , 1 H) , 4.26 (t , J = 6.4 Hz , 2 H) , 1.89-1.99 (m , 1 H) , 1.78-1.84 (m , 2 H) , 1.52-1.63 (m , 3 H) , 1.35-1.43 (m , 20 H) , 1.20 (m , 2 H) , 0.46-0.51 (m , 2 H) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 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 。 按 $C_{41}H_{46}N_4O_3$ 分析計算 : C , 76.60 ; H , 7.21 ; N , 8.72 。 實測值 : C , 76.50 ; H , 7.20 ; N , 8.63 。

製備實例 12

YZ-I-285 的合成



聚(4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯)(YZ-I-285)：

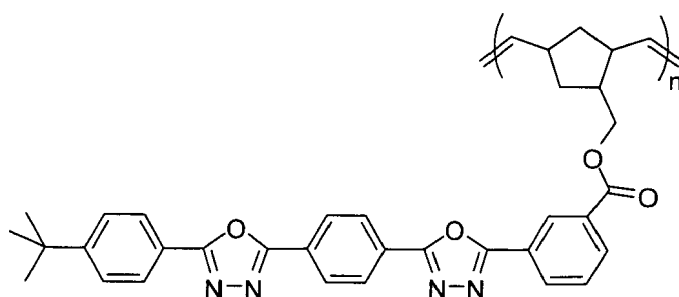
在一手套箱中及攪拌下，將 4-(5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯甲酸雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲酯 (0.50 g, 0.873 mmol)，以及第一代格魯布斯催化劑 (7.2 mg, 0.0088 mmol) 在室溫下在 CH_2Cl_2 (15.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 1 小時。將聚合物溶液滴入甲醇 (75.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀的最終產物，產率為 0.30 g (60.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.65 (m, br, 1 H), 8.10 (m, br, 8 H), 7.49 (m, br, 3 H), 5.40 (s, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 4.13 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.25-1.00

(m , br , 7 H) , 1.33 (s , br , 9 H , 3 × CH₃) ppm 。 按 C₃₅H₃₂N₄O₄ 分析計算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實測值 : C , 72.77 ; H , 5.64 ; N , 9.60 。 GPC (THF) : M_w = 99000 , M_n = 40000 , PDI = 2.5 。

製備實例 13

YZ-I-287 的合成



聚 (3 - (5 - (4 - (5 - (4 - 第三丁基苯基) - 1,3,4-噁二唑 - 2 基) - 苯基) - 1,3,4-噁二唑 - 2-基) 苯基) - 1,3,4-噁二唑 - 2-基) 苯甲酸雙環 [2,2,1] 庚 - 5-烯 - 2-基甲酯) (YZ-I-287) :

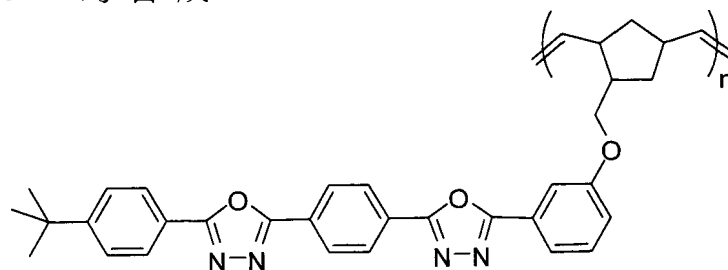
在一手套箱中及攪拌下，將 3 - (5 - (4 - (5 - (4 - 第三丁基苯基) - 1,3,4-噁二唑 - 2-基) 苯基) - 1,3,4-噁二唑 - 2-基) 苯甲酸雙環 [2,2,1] 庚 - 5-烯 - 2-基甲酯 (0.50 g , 0.873 mmol) ，以及第一代格魯布斯催化劑 (7.2 mg , 0.0088 mmol) 在室溫下在 CH₂Cl₂ (12.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物二氯甲烷溶液滴入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複五次該在二氯甲烷 / 甲醇中的再沉澱

程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀的最終產物，產率為 0.40 g (80.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.65 (s , br , 1 H) , 8.16 (m , br , 8 H) , 7.49 (m , br , 3 H) , 5.40 (s , br , 2 H , $2\times\text{C}=\text{C}-\text{H}$) , 4.13 (m , br , 2 H , OCH_2) , 3.25-1.00 (m , br , 7 H) , 1.33 (s , br , 9 H , $3\times\text{CH}_3$) ppm 。 按 $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 分析計算 : C , 73.41 ; H , 5.63 ; N , 9.78 。 實測值 : C , 72.82 ; H , 5.68 ; N , 9.64 。 GPC (THF) : $M_w = 77000$, $M_n = 29000$, $\text{PDI} = 2.7$ 。

製備實例 14

YZ-I-289 的合成



聚(2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑)(YZ-I-289)：

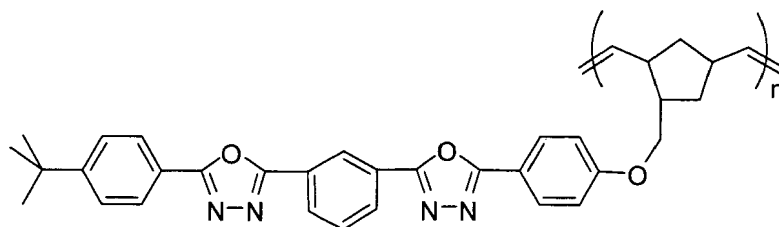
在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg , 0.0091 mmol) 加入 2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(4-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g , 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (10.0

ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 22 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物溶液滴入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複五次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.42 g (84.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.00 (m, br, 6 H), 7.60-6.60 (m, br, 6 H), 5.42 (m, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 3.85 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.00 到 1.00 (m, br, 7 H), 1.34 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算: C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.37; H, 5.89; N, 10.15。GPC (THF): $M_w = 113000$, $M_n = 35000$, PDI = 3.2。

製備實例 15

YZ-I-291 的合成



聚(2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二

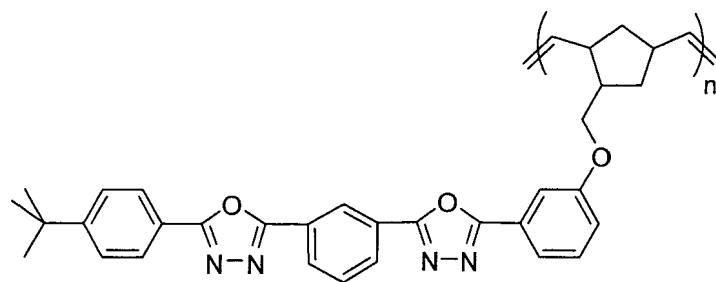
唑) (YZ-I-291) :

在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg, 0.0091 mmol) 加入 2-(4-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g, 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (8.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 22 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 3 小時。將聚合物溶液加入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.41 g (82.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.67 (m, br, 1 H), 8.02 (m, br, 6 H), 7.52 (m, br, 3 H), 6.80 (m, 2 H), 5.30 (m, br, 2 H, $2\times\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 3.85 (m, 2 H, OCH_2), 3.25 到 1.00 (m, br, 7 H), 1.35 (s, 9 H, $3\times\text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算: C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29。實測值: C, 74.37; H, 5.89; N, 10.15。GPC (THF): $M_w = 11900000$, $M_n = 71000$, $\text{PDI} = 166.7$ 。

製備實例 16

YZ-I-293 的合成



聚(2-(3-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑)(YZ-I-293)：

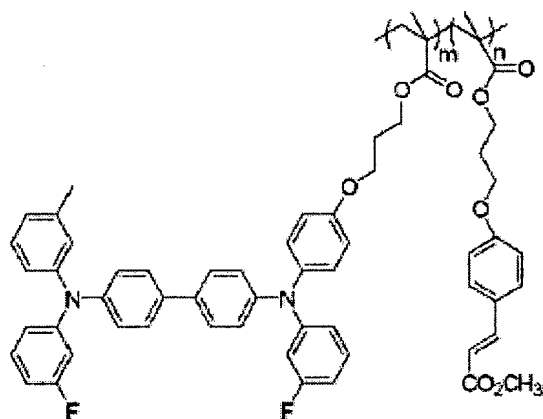
在一手套箱中及攪拌下，在室溫下將在 CH_2Cl_2 (2.0 ml) 中的第一代格魯布斯催化劑 (7.5 mg, 0.0091 mmol) 加入 2-(3-(雙環[2,2,1]-庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.50 g, 0.920 mmol) 在二氯甲烷 (8.0 ml) 中所成的溶液中。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 30 分鐘。將聚合物溶液加入甲醇 (100.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後，重複三次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得 0.34 g (68.0%) 的白色固體狀最終產物。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.72 (m, br, 1 H), 8.10 (m, br, 4 H), 7.30 (m, br, 6 H), 7.00 (m, 1 H), 5.32 (m, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 3.85 (m, 2 H, OCH_2), 3.25 到 1.00 (m, br, 7 H), 1.33 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$) ppm。按 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 分析計算：C, 74.98；H,

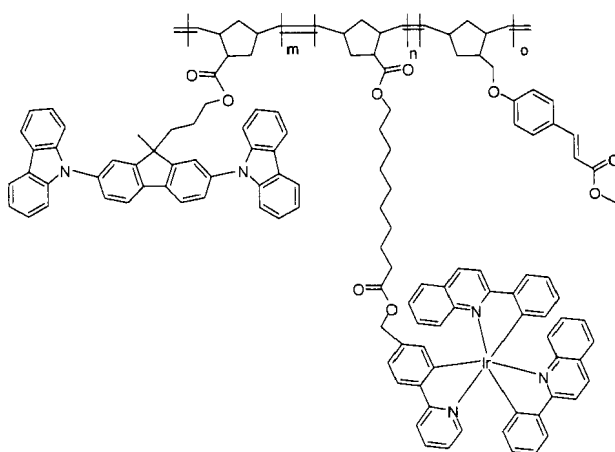
5.92 ; N , 10.29 。 實 測 值 : C , 74.32 ; H , 5.86 ; N , 10.16 。 GPC (THF) : $M_w = 586000$, $M_n = 73000$, PDI = 8.0 。

實 例 17

本 實 例 說 明 使 用 噁 二 唑 聚 合 物 化 合 物 YZ-I-285 (實 例 12) 、 YZ-I-291 (實 例 15) 、 及 YZ-I-293 (實 例 16) 作 為 電 子 傳 輸 及 / 或 電 洞 阻 擋 層 , 來 形 成 OLED 裝 置 。 該 裝 置 的 結 構 示 於 圖 1 , 且 係 為 ITO / 聚 -TPD-F (25 nm) / 橙 色 共 聚 物 肉 桂 酸 酯 (17 nm) / YZ-I-285 (實 例 12) 或 YZ-I-291 (實 例 15) 或 YZ-I-293 (實 例 16) (30 nm) / LiF / Al 。 聚 -TPD-F 和 橙 色 共 聚 物 肉 桂 酸 酯 如 下 所 示 :



聚-TPD-F



橙色共聚物肉桂酸酯

對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 5 mg 具有 5 mol% 銦含量且在銦錯合物和聚合物主鏈之間具有長間隔物的可交聯橙色共聚物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯仿中。最後，對於電子傳輸層，係藉由將 10 mg 的噁二唑聚合物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中而製備 3 種不同噁二唑聚合物的個別溶液。所有溶液均攪拌過夜。

將 25 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（2500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 17 nm 厚的可交聯橙色共聚物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。將該發光層用同樣的 UV 燈在 0.7 mW/cm^2 功率密度下交聯 30 分鐘。對於該電子傳輸層，係將 30-35 nm 厚的噁二唑聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的發光層上（1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件

下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 1 中。

表 1

薄膜厚度 (30 nm)

YZ-I-285、YZ-I-291 和 YZ-I-293 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層的性能。對四個裝置求取平均值。

	YZ-I-285	YZ-I-291	YZ-I-293
EL 效率 (cd/A)	4±1	3±1	4±1
外部效率 (%)	2.2±0.1%	1.6±0.3%	2.0±0.2%

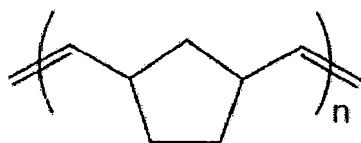
該等結果係基於 100 cd/m² 的亮度

上述使用 YZ-I-285 (實例 12) 或 YZ-I-291 (實例 15) 或 YZ-I-293 (實例 16) 的 OLED 裝置的電流密度－電壓 (J-V) 特性示於圖 2。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 3。

實例 18

本實例說明使用混合在聚合物聚-NB 中的噁二唑化合物 SKP-I-ODZ-31 (實例 11) 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F (35 nm) /橙色共聚物肉桂酸酯 (20 nm) /SKP-I-ODZ-31 單體：聚-NB (40 nm) /LiF/Al，且示於圖 4。聚-NB 如下所示：

聚-NB



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 5 mg 的具有 5 mol% 銦含量且在銦錯合物和聚合物主鏈之間具有長間隔物的可交聯橙色共聚物溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。最後，對於電子傳輸層，係將 9 mg 的 SKP-I-ODZ-31 單體和 1 mg 的聚-NB 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（2500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 17 nm 厚的可交聯橙色共聚物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。將該發光層用同樣的 UV 燈在 0.7 mW/cm^2 功率密度下交聯 30 分鐘。對於該電子傳輸層，係將 35 nm 厚的噁二唑聚合物溶液 SKP-I-ODZ-31：聚-NB 的膜旋塗在該已交聯的發光層上（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。

最後，在低於 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 的壓力下，分別以 0.1 Å/s

和 $2 \text{ \AA/s}$ 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 2 中。

表 2

薄膜厚度（ 40 nm ）

SKP-I-ODZ-31：聚-NB 作為電子傳輸及/或電洞阻擋層的性能。對四個裝置求取平均值。

	SKP-I-ODZ-31 單體： 聚-NB
EL 效率（cd/A）	4 ± 1
外部效率（%）	$2.7 \pm 0.2\%$

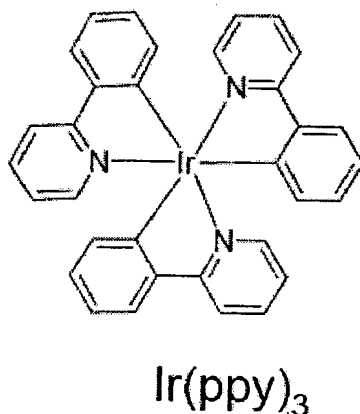
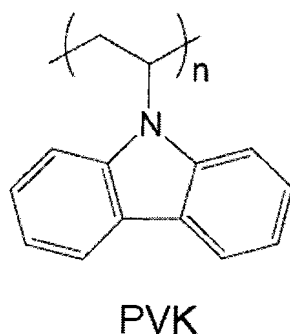
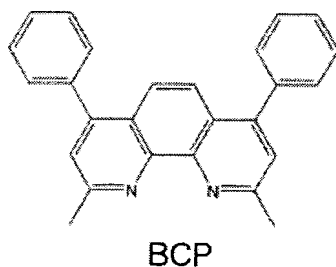
該等結果係基於 100 cd/m^2 的亮度

上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 5。

實例 19

本實例說明使用 SKP-I-ODZ-31（實例 11）單體化合物作為發光層中的電子傳輸材料，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（ 35 nm ）/PVK：SKP-I-

ODZ-31 單體： Ir(ppy)_3 (50 nm) / BCP (40 nm) / LiF : Al，且示於圖 6。 PVK 、 Ir(ppy)_3 和 BCP 如下所示：



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 7 mg 聚(N-乙炔基吡啶) (PVK)、0.6 mg 的面-三(2-苯基吡啶-N,C^{2'}) 銥 [Ir(ppy)_3] 和 2.5 mg 的 SKP-I-ODZ-31 單體溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000) 在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫 (ITO) 的玻璃基板 (Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造) 上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 50 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上 (1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000)。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉，BCP)，然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 的壓力下將 40 nm 薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述化合物的性能示於下表 3 中。

表 3

薄膜厚度 (50 nm)

SKP-I-ODZ-31 單體作為發光層 PVK : SKP-I-ODZ-31 : Ir(ppy)₃ 中的電子傳輸材料的性能。

對四個裝置求取平均值。

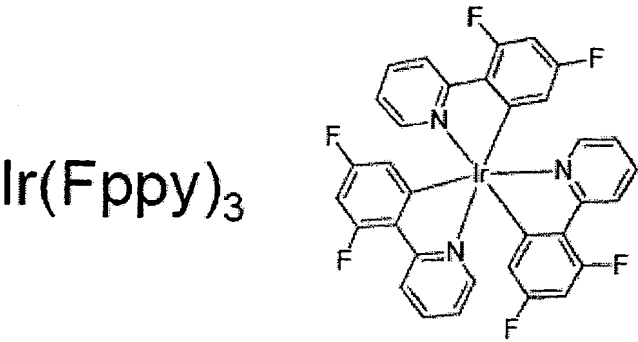
	PVK : SKP-I-ODZ-31 : Ir(ppy) ₃
EL 效率 (cd/A)	32±1
外部效率 (%)	9.5±0.3%

該等結果係基於 1,000 cd/m² 的亮度

上述 OLED 的作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 7 。

實例 20

本實例說明使用噁二唑聚合物化合物作為發光層中的主體，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F (35 nm) /YZ-I-285 : Ir(Fppy)₃ (25 nm) /BCP (40 nm) /LiF : Al，且示於圖 8。Ir(Fppy)₃ 如下所示：



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 9 mg 的 YZ-I-285 和 1 mg 的面-三-4,6-二氟苯基吡啶銨(III) $[\text{Ir}(\text{Fppy})_3]$ 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000) 在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫 (ITO) 的玻璃基板 (Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造) 上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 25 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000)。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉, BCP)，然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 YZ-I-285 : $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ 作為發光層的 OLED

裝置的電流密度－電壓（J-V）特性示於圖 9。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 10。

實例 21

本實例說明使用聚合物 YZ-I-293（實例 16）作為發光層中的電子傳輸材料，以聚合物 PVK 作為電洞傳輸材料，且以化合物 Ir(ppy)_3 作為發射物，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（35 nm）/PVK：YZ-I-293： Ir(ppy)_3 （40 nm）/BCP（40 nm）/LiF：Al，且示於圖 11。

對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 4.4 mg 的聚(N-乙基吡嗪)（PVK）、0.6 mg 的面-三(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銻 [Ir(ppy)_3] 和 5.0 mg 的 YZ-I-293 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗（1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫（ITO）的玻璃基板（Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造）上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 40 nm 厚的磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上（1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000）。對

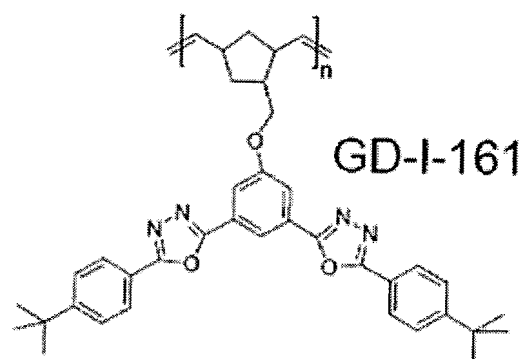
於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈（2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉，BCP），然後以 0.4 Å/s 的速率並在低於 1×10^{-7} Torr 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰（LiF）和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm² 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 PVK : YZ-I-293 : Ir(ppy)₃ 作為發光層的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性示於圖 12。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）的曲線示於圖 13。

實例 22

本實例說明使用聚合物 GD-I-161（實例 23）作為發光層中的電子傳輸材料，以聚合物 PVK 作為電洞傳輸材料，且以化合物 Ir(ppy)₃ 作為發射物，來形成 OLED 裝置。該裝置的結構為 ITO/聚-TPD-F（35 nm）/PVK : GD-I-161 : Ir(ppy)₃（40 nm）/BCP（40 nm）/LiF : Al，且示於圖 14。GD-I-161 的結構如下所示：



對於電洞傳輸層，係將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發光層，係將 4.4 mg 的聚(N-乙烷基吡啶)(PVK)、0.6 mg 的面-三(2-苯基吡啶-N,C^{2'})銱 [Ir(ppy)₃] 和 5.0 mg 的 GD-I-161 (參見實例 23) 溶解在 1 ml 經蒸餾並脫氣的氯苯中。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

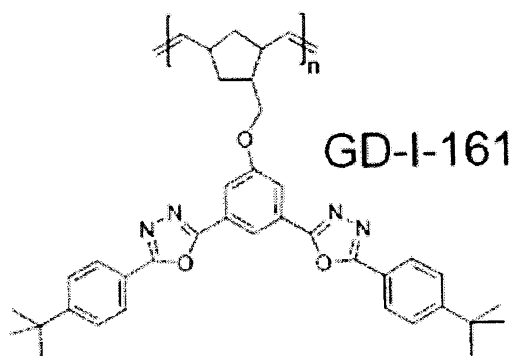
將 35 nm 厚的電洞傳輸材料薄膜旋塗 (1500 rpm 下 60 秒，加速度 10,000) 在薄片電阻為 20 歐姆/方形之經空氣電漿處理的塗覆有氧化銦錫 (ITO) 的玻璃基板 (Colorado Concept Coatings, L.L.C. 製造) 上。將薄膜用功率密度 0.7 mW/cm² 的標準寬頻 UV 燈交聯 1 分鐘。隨後，將 40 nm 厚的發光磷光聚合物溶液的膜旋塗在該已交聯的電洞傳輸層上 (1000 rpm 下 60 秒，加速度 10,000)。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉, BCP)，然後以 0.4 Å/s 的速率並且在低於 1×10⁻⁷ Torr 的壓力下將 40 nm 的薄膜熱蒸鍍在該發光層上。

最後，在低於 1×10^{-6} Torr 的壓力下，分別以 $0.1 \text{ \AA/s}$ 和 $2 \text{ \AA/s}$ 的速率，抽真空沉積 2.5 nm 之作為電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和 200 nm 厚的鋁陰極。使用陰影遮罩蒸鍍該金屬，以形成每個基板具有 0.1 cm^2 面積的五個裝置。在製造過程中任何時候都未將該等裝置暴露於大氣條件下。在該金屬陰極在惰性氣氛中沉積後而該等裝置沒有暴露於空氣中時立即進行試驗。

上述使用 PVK : GD-I-161 : Ir(ppy)_3 作為發光層的 OLED 裝置的電流密度－電壓 (J-V) 特性示於圖 15。上述 OLED 作為電壓函數的最大亮度和外部量子效率 (EQE) 的曲線示於圖 16。

實例 23

聚(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (GD-I-161) :



聚合物 GD-I-161 係藉由以下步驟從單體 YZ-I-259 (參見實例 2) 製備。

在一手套箱中及攪拌下，將 5,5'-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)-1,3-伸苯基)雙(2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (0.35 g, 0.583 mmol) (YZ-I-259, 參見實例 2)，以及第一代格魯布斯催化劑 (4.8 mg, 0.0058 mmol) 在室溫下在 CH_2Cl_2 (12.0 ml) 中良好混合。令該反應在室溫下進行 23 小時。將反應小瓶從手套箱中取出。然後，將乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 加入該反應混合物中。將該反應混合物攪拌 1 小時。將聚合物溶液滴入甲醇 (75.0 ml) 中，得到白色聚合物固體。過濾收集該白色固體產物。然後重複五次該在二氯甲烷/甲醇中的再沉澱程序。在過濾及抽真空乾燥後，獲得白色固體狀最終產物，產率為 0.20 g (60.0%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.10 (m, br, 6 H), 7.60-6.80 (m, br, 6 H), 5.40 (m, br, 2 H, $2 \times \text{C}=\text{C}-\text{H}$), 4.13 (m, br, 2 H, OCH_2), 3.25-1.00 (m, br, 7H), 1.34 (s, br, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$) ppm。GPC (CHCl_3): $M_w = 125000$, $M_n = 67000$, PDI = 1.5。

雖然已經就目前認為最實用和最佳的具體實施例對本發明進行了說明，但應理解的是本發明並不局限於所附的具體實施例。相反的，本發明旨在涵括在所附申請專利範圍的精神和範圍內的各種不同的變更和類似的安排，對該等申請專利範圍應給予最廣義的解釋，以便涵蓋所有該等變更和類似的結構。因此，以上說明和例示不應視為限制由所附申請專利範圍定義的本發明範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 - 實例 17 的裝置結構圖。

圖 2 - 實例 17 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 3 - 實例 17 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 4 - 實例 18 的裝置結構圖。

圖 5 - 實例 18 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 6 - 實例 19 的裝置結構圖。

圖 7 - 實例 19 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 8 - 實例 20 的裝置結構圖。

圖 9 - 實例 20 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 10 - 實例 20 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 11 - 實例 21 的裝置結構圖。

圖 12 - 實例 21 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 13 - 實例 21 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

圖 14 - 實例 22 的裝置結構圖。

圖 15 - 實例 22 的 OLED 裝置的電流密度－電壓（J-V）特性。

圖 16 - 實例 22 的 OLED 裝置作為電壓之函數的最大亮度和外部量子效率（EQE）。

五、中文發明摘要

發明之名稱：可藉開環置換聚合反應(ROMP)聚合之以
雙－呋二唑部分為基礎的電子傳輸材料

本發明大體上係關於一種可溶液處理之含有官能化雙
－呋二唑側鏈的降茛烯單體、聚(降茛烯)均聚物、及聚(降
茛烯)共聚物化合物，且關於包括這些化合物的電子注入/
傳輸層、電洞阻擋層、或發射材料、有機電子裝置及組成
物。

六、英文發明摘要

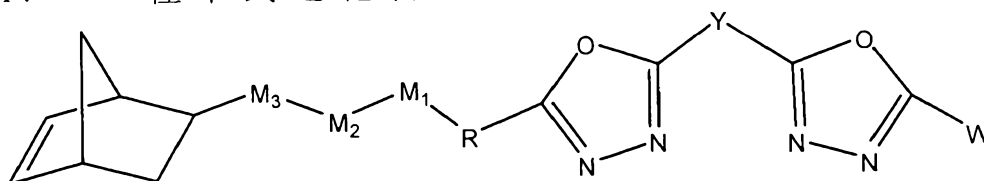
發明之名稱：

Romp-polymerizable electron transport materials based on a bis-oxadiazole
moiety

This invention relates generally to a solution processable norbornene monomer, poly(norbornene) homopolymer, and poly(norbornene) copolymer compounds containing a functionalized bis-oxadiazole side chain, and to an electron injecting/transporting layer, a hole-blocking layer, or an emissive material, organic electronic devices and compositions which include these compounds.

十、申請專利範圍

1. 一種下式之化合物：



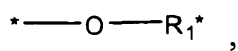
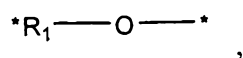
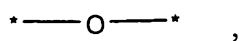
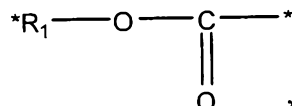
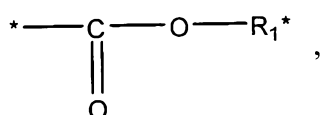
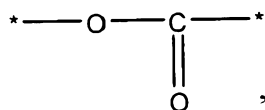
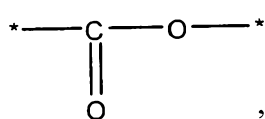
其中：

R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子、可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇之烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



且 M₁ 和 M₃ 係在由 * 所表示的位置上連接到降萜烯或 R 上；

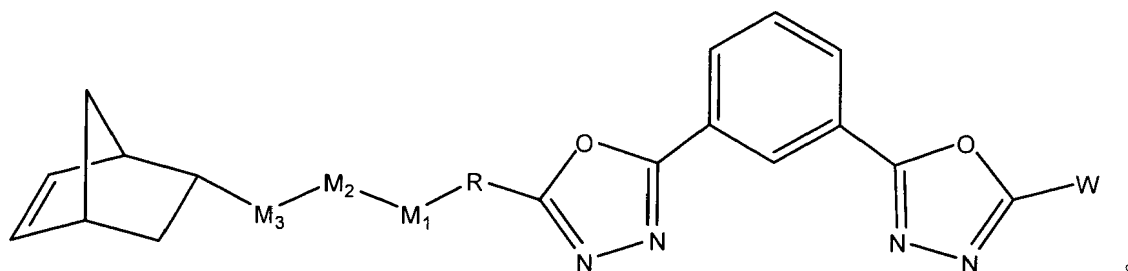
R₁ 和 R₂ 係可隨意存在的或為獨立選擇之 C₁₋₂₀ 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M₂ 為 C₁₋₂₀ 烷二基、烯二基、炔二

基、或芳族烴二基。

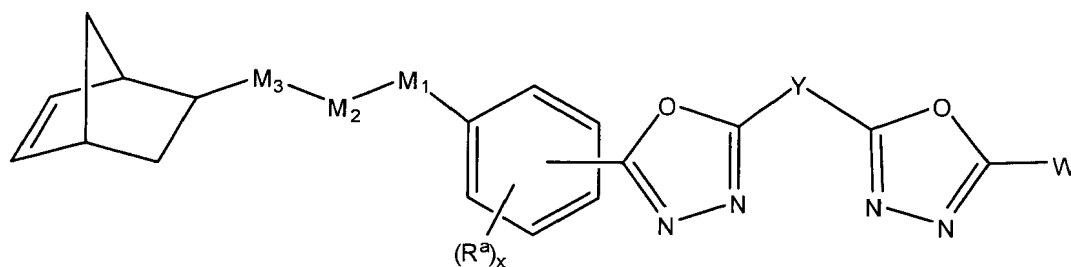
2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Y 為苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基、或聯苯基，其可隨意經 C₁₋₁₂ 烷基或烷氧基取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：



4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R 係苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2 或 3 個烷基或烷氧基取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：

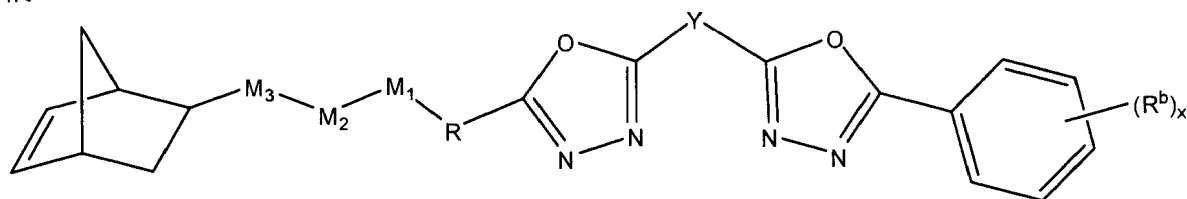


其中：

每個可隨意存在之 R^a 基團係獨立地選自一或多個 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基，且 x 係整數 1、2、或 3。

6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 W 係苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有以下結構：

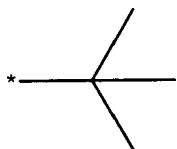


其中：

每個可隨意存在之 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，

且 x 係整數 1、2 或 3。

8. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 R^b 係



並在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

9. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 R^b 係 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

10. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 和 R_2 係 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

11. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 和 R_2 不存在。

12. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M_2 不存在或者是 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 為整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。

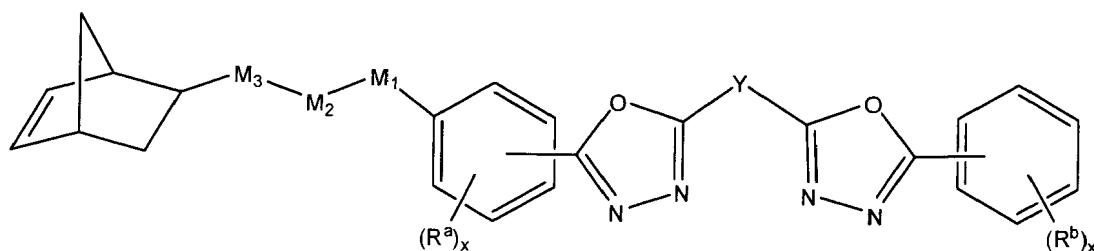
13. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_z\text{*}$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

14. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{O}-(\text{CH}_2)_{z'}\text{*}$ ，其中 z 和 z' 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

15. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 為 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{*}$ ，其中 z 為整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

16. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $\text{*}-(\text{CH}_2)_z\text{*}$ ，其中 z 係整數 0、1、或 2。

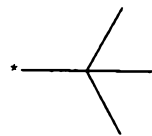
17. 如申請專利範圍第 1 項之一化合物，其具有以下結構：



其中：

每個可隨意存在之 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，

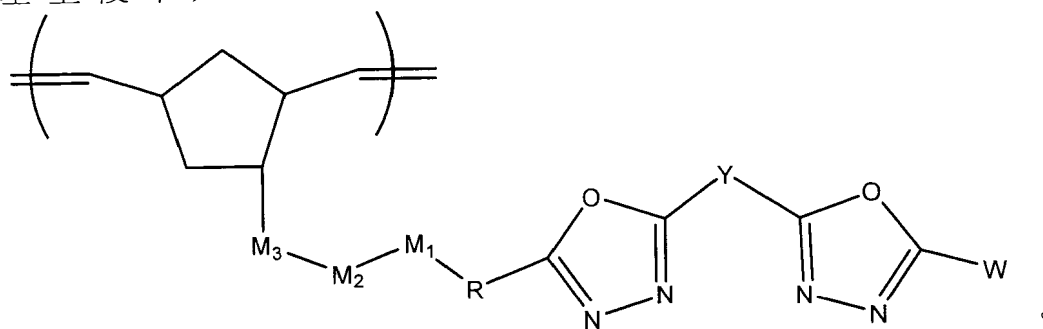
且每個 x 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、或 4。

18. 如申請專利範圍第 17 項之化合物，其中 R^b 係  並且是在由 $*$ 所表示之位置上連接到苯基上。

19. 如申請專利範圍第 17 項之化合物，其中 R^b 係

*—O—(CH₂)_zCH₃，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

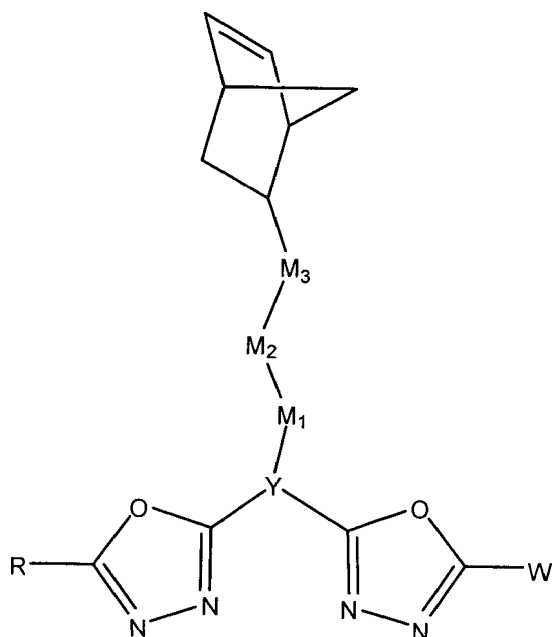
20. 一種製備聚合物或共聚物之方法，其包括 a) 將至少一種如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之單體化合物與開環置換催化劑混合，以及 b) 使該混合物聚合以形成聚合物，該聚合物包含至少一些具有以下結構的聚降茛烯基重複單元：



21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該混合物包含一或多種另外的可隨意經取代之聚降茛烯基共聚單體。

22. 一種藉由申請專利範圍第 20 或 21 項之方法所製得之聚合物或共聚物產物。

23. 一種下式之化合物：



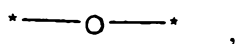
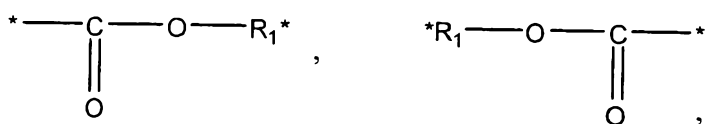
其中：

R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇之烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



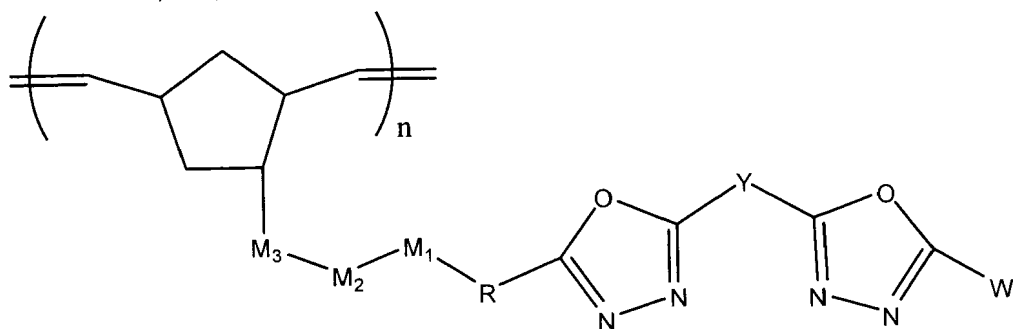
且 M₁ 和 M₃ 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或

Y 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的或為獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

24. 一種下式之聚合物：



其中：

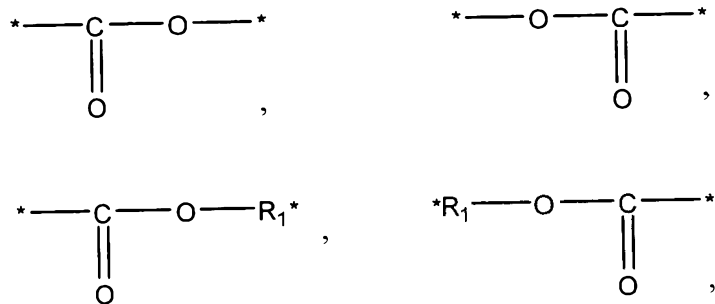
R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基取代，

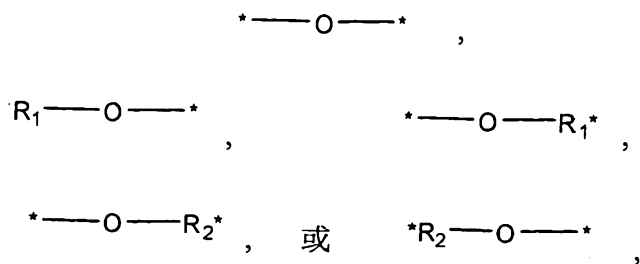
Y 不存在或是 C_6-C_{20} 芳族烴，

n 係從 5 到 2000 的整數，

其中：

M_1 和 M_3 係可隨意存在的或獨立選自：





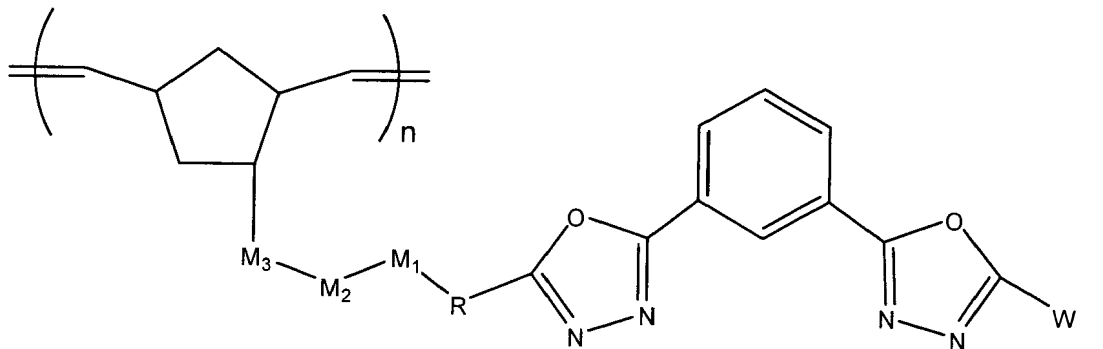
且 M_1 和 M_3 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或 R 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的或為獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

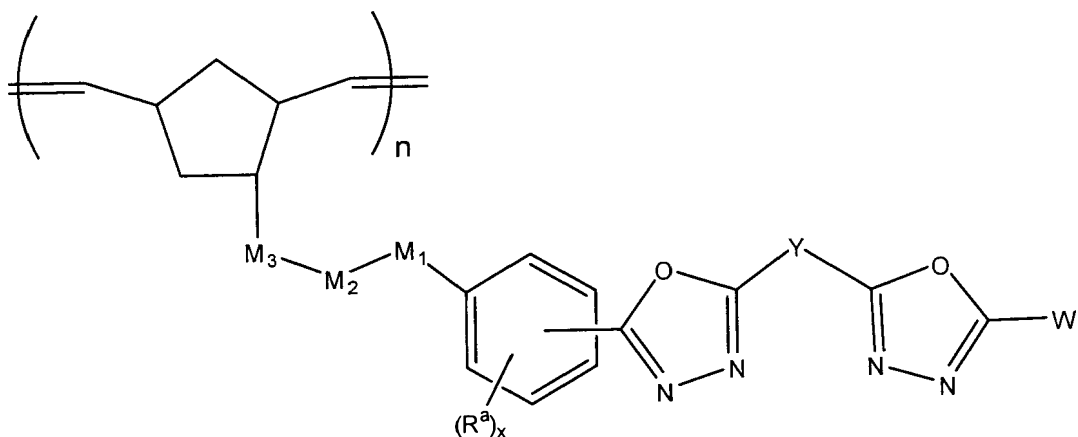
25. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 Y 係苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

26. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



27. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R 係苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

28. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



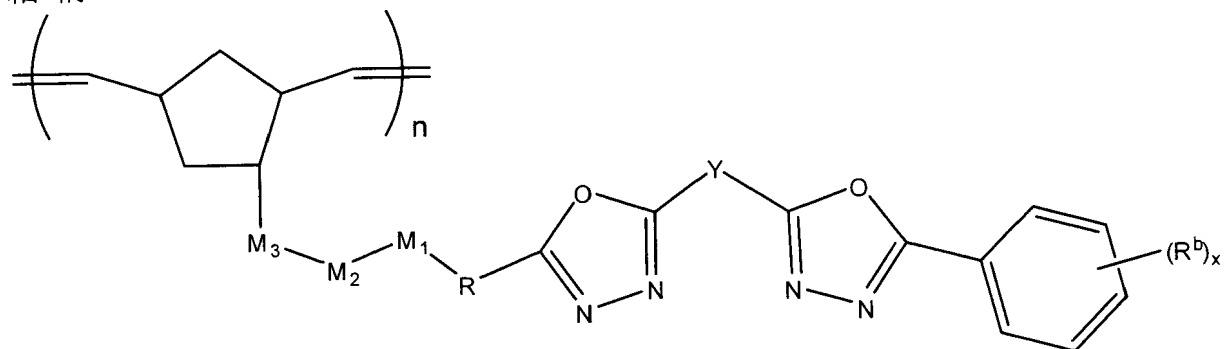
其中：

每個可隨意存在之 R^a 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且

x 係整數 1、2、或 3。

29. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 W 係苯基、萘基、蒽基、萸基、菲基、吡啶基或聯苯基，其可隨意經 1、2、或 3 個烷基或烷氧基取代。

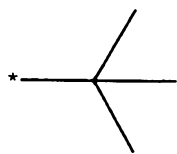
30. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：



其中：

每個可隨意存在之 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且 x 係整數 1、2、或 3。

31. 如申請專利範圍第 30 項之聚合物，其中 R^b 係



並且是在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

32. 如申請專利範圍第 30 項之聚合物，其中 R^b 係 $*-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，並且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

33. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R_1 和 R_2 係 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係獨立選擇之整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

34. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 R_1 和 R_2 不存在。

35. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 M_2 不存在或是 $-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係整數 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或 11。

36. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-(CH_2)_z-$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

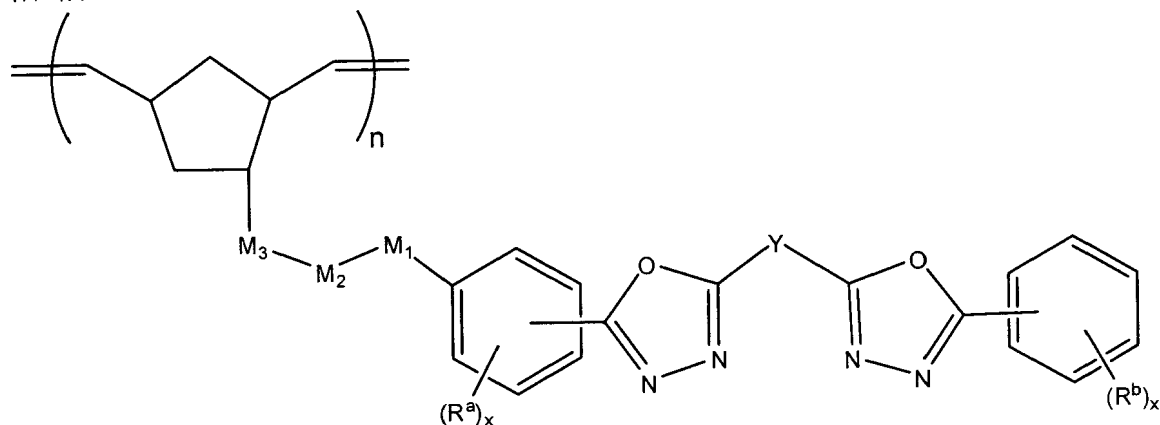
37. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-(CH_2)_z-O-(CH_2)_{z'}-$ ，其中 z 和 z' 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

38. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 - M_2 - M_1$ 係 $*-(CH_2)_z-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-*$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

39. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其中 $M_3 -$

$M_2 - M_1$ 係 $^{*-(CH_2)_z-}$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或 10。

40. 如申請專利範圍第 24 項之聚合物，其具有以下結構：

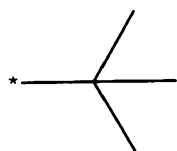


其中：

每個可隨意存在之 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自一或多個 C_{1-20} 烷基或烷氧基，且

每個 x 係獨立選擇之整數 0、1、2、3、或 4。

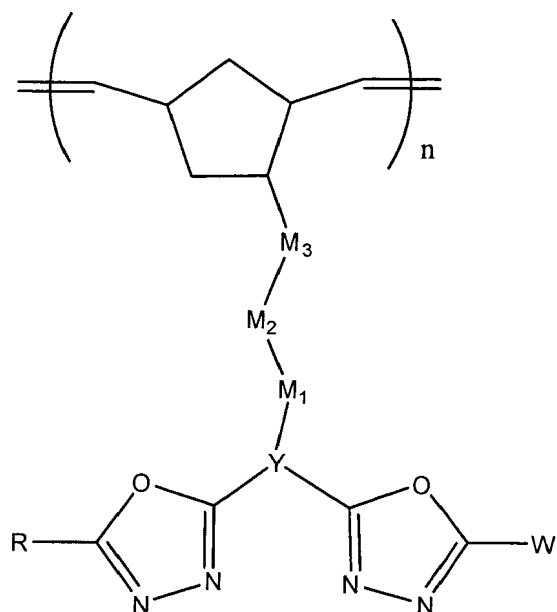
41. 如申請專利範圍第 40 項之聚合物，其中 R^b 係



並且是在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

42. 如申請專利範圍第 40 項之聚合物，其中 R^b 係 $^{*}-O-(CH_2)_zCH_3$ ，其中 z 係整數 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12，且 R^b 係在由 * 所表示之位置上連接到苯基上。

43. 一種下式之聚合物：



其中：

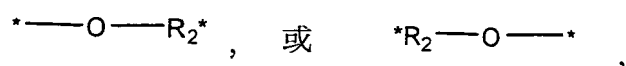
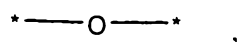
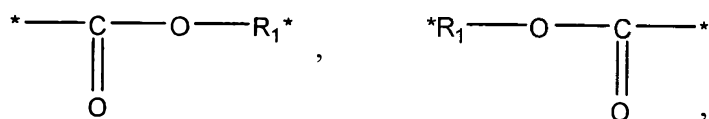
R 和 W 係獨立選擇之芳族烴，該等芳族烴包含六到二十個碳原子且可隨意經 1、2、或 3 個獨立選擇的烷基或烷氧基取代，

Y 不存在或是 C₆-C₂₀ 芳族烴，

n 係從 5 到 2000 之整數，

其中：

M₁ 和 M₃ 係可隨意存在的或獨立選自：



且 M_1 和 M_3 係在由 * 所表示之位置上連接到降萜烯或 Y 上；

R_1 和 R_2 係可隨意存在的或為獨立選擇之 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基；

且可隨意存在之 M_2 係 C_{1-20} 烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基。

44. 一種裝置，其包括至少一種如申請專利範圍第 24 至 43 項中任一項之聚合物。

45. 如申請專利範圍第 44 項之裝置，其包括：

一陽極層；

一陰極層；

一發光層；

一電洞傳輸薄膜層及/或一電子阻擋層；

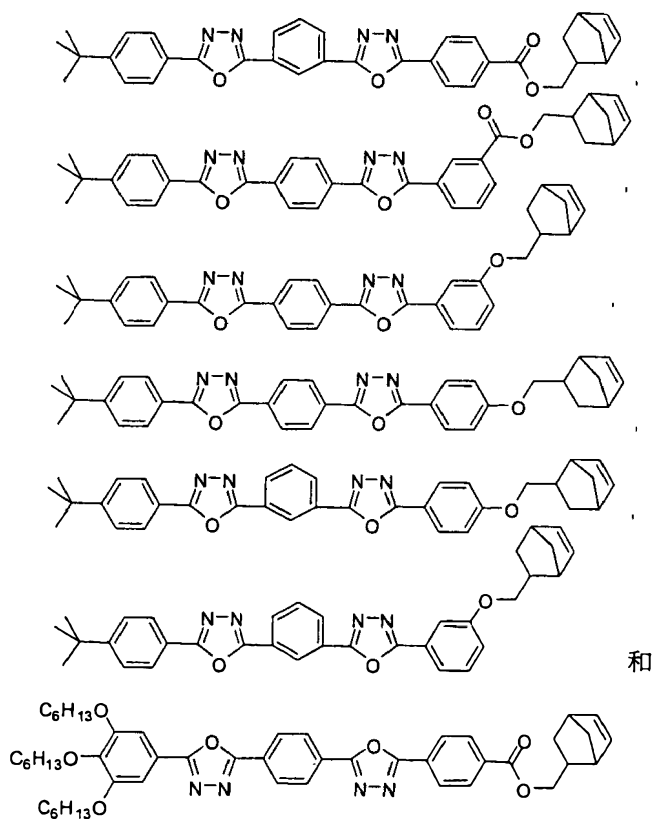
一電子傳輸及/或電洞阻擋層。

46. 一種由一或多種申請專利範圍第 24 至 43 項中任一項之聚合物所構成的物質組成物，其另包含磷光摻雜劑。

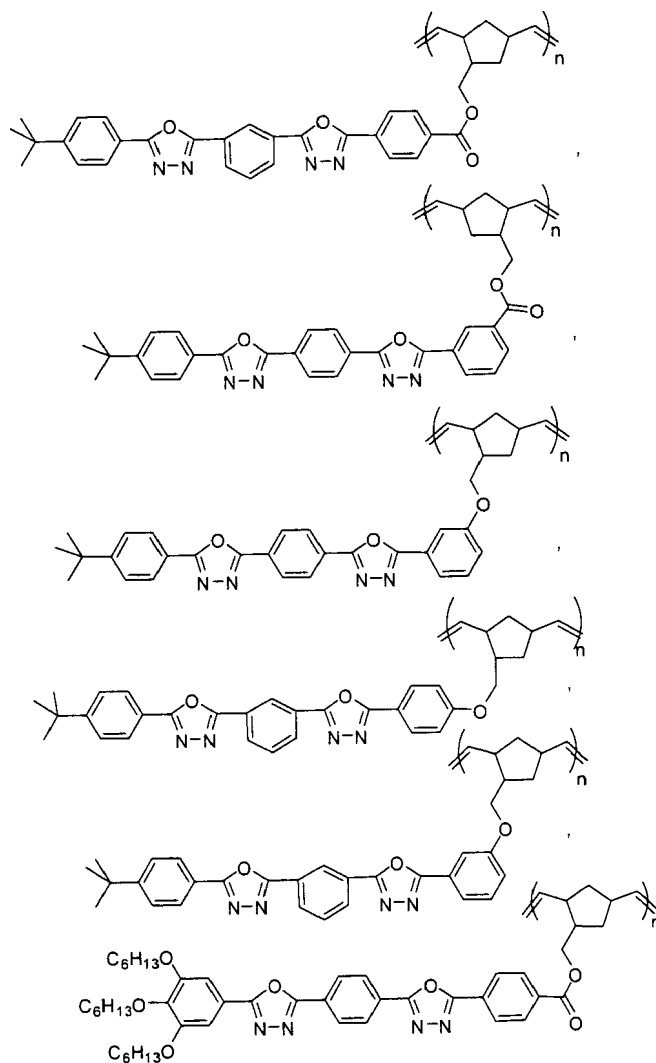
47. 如申請專利範圍第 46 項之組成物，其中該磷光摻雜劑係選自下列群組：三(2-苯基吡啶- N, C^2)釕、雙(2-苯基吡啶- N, C^2)鈹、雙(2-苯基吡啶- N, C^2)鉑、三(2-苯基吡啶- N, C^2)鐵、三(2-苯基吡啶- N, C^2)銻、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鈹卟啉、八苯基鈹卟啉、雙[(4,6-二氟苯基)-吡啶- N, C^2 ']吡啶甲酸銻(III)(Firpic)、三-(2-苯基吡啶- N, C^2)銻($Ir(ppy)_3$)、雙-(2-苯基吡啶- N, C^2)銻(乙

醯丙酮) ($\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$)，以及 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩鉑(II) (PtOEP)。

48. 一種物質組成物，其包含選自下列群組之化合物：

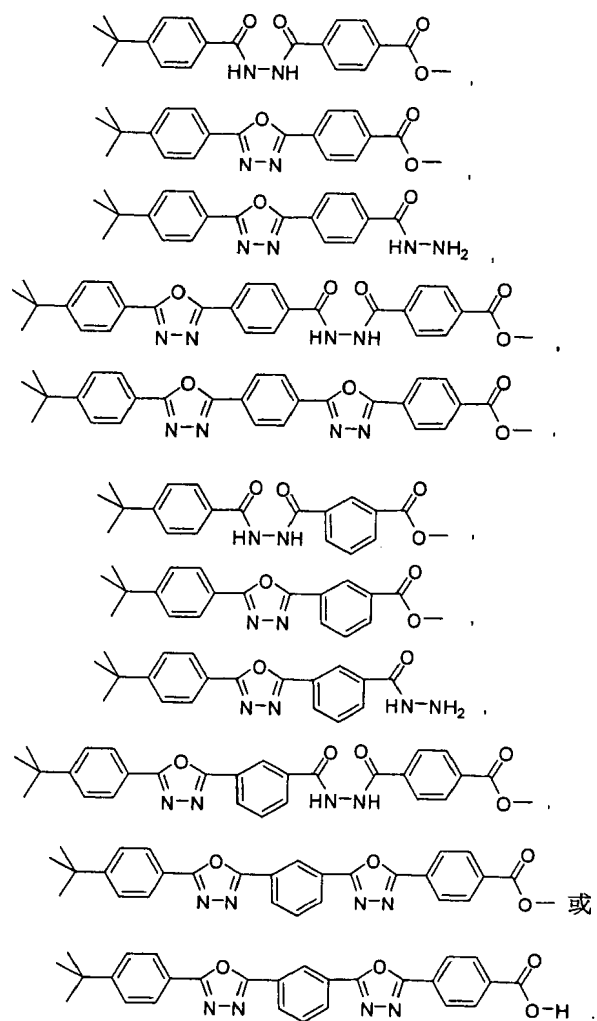


49. 一種物質組成物，其包含選自下列群組之化合物：

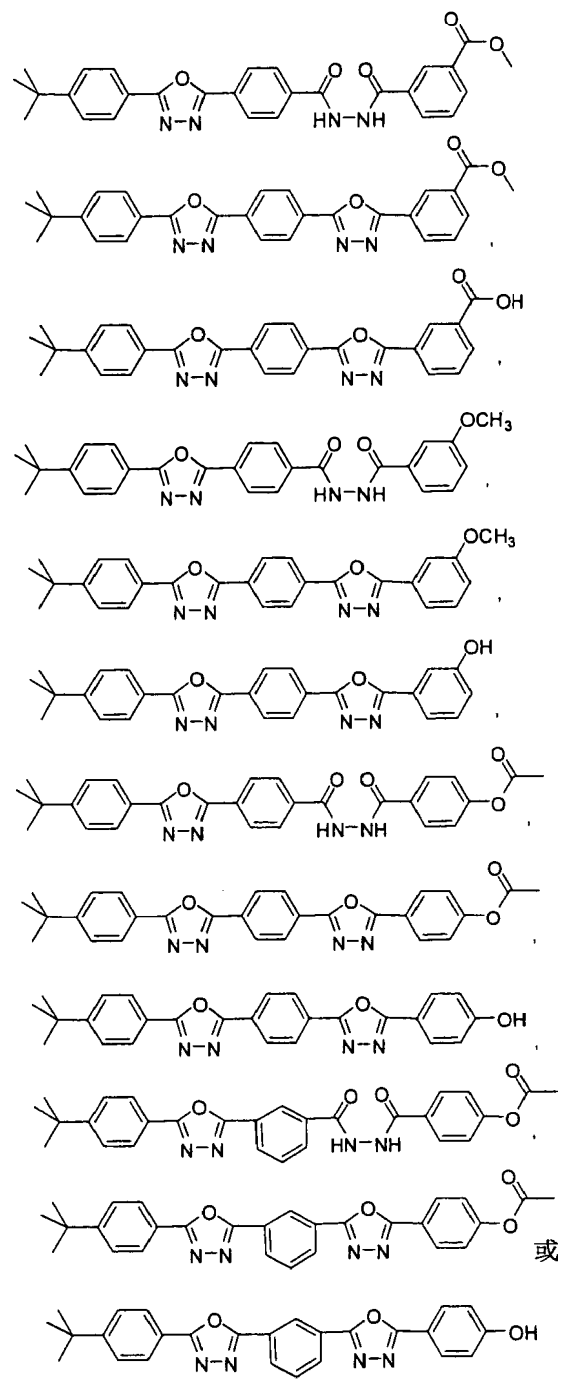


以及它們之混合物。

50. 一種下列結構式所示之化合物：



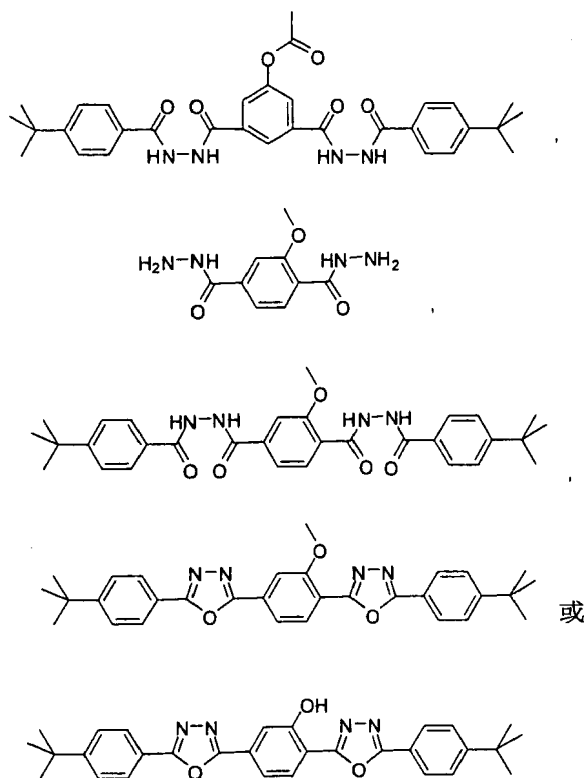
51. 一種下列結構式所示之化合物：



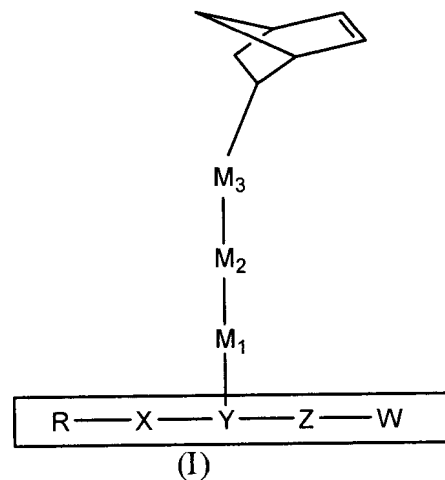
52. 一種下列結構式所示之化合物：



9



54. 一種下式 (I) 之化合物：



其中：

R 和 W 各自為芳基且係未取代、或經獨立地選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、及胺基；

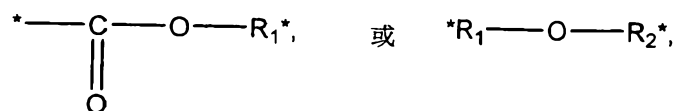
X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或是芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連

接到該降枯烯單體上的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表

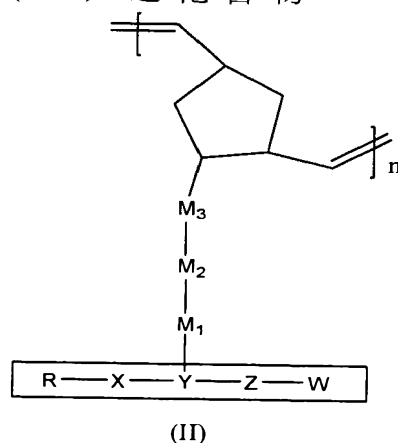


且係透過該酯上的碳或氧原子、或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 係 R_3 ；

R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；且

R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度。

55. 一種下式 (II) 之化合物：



其中：

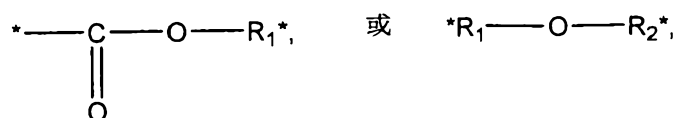
R 和 W 各自為芳基且係未取代，或經獨立地選自下列所組成之群組中的多個取代基所取代：不同的芳基、烷基、鹵素、氟烷基、烷氧基、及胺基；

X 和 Z 各自為噁二唑；

Y 不存在或是芳族烴二基；

其中 R-X-Y-Z-W 整體為藉由一連接基團 $M_1-M_2-M_3$ 連接到該降萜烯聚合物上的單元，且其中該連接基團係連接到 Y 或 W 其中一個上；

M_1 和 M_3 獨立地不存在或代表



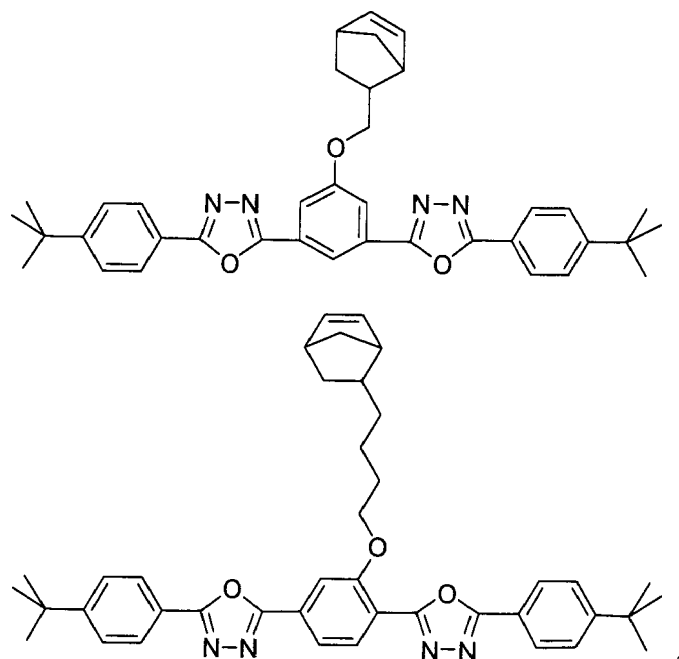
且係透過該酯上的碳或氧原子、或透過該醚的氧原子連接到該 R-X-Y-Z-W 單元，且 M_2 係 R_3 ；

R_1 和 R_2 獨立地不存在或選自下列所組成之群組：烷二基、烯二基、炔二基、以及芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；

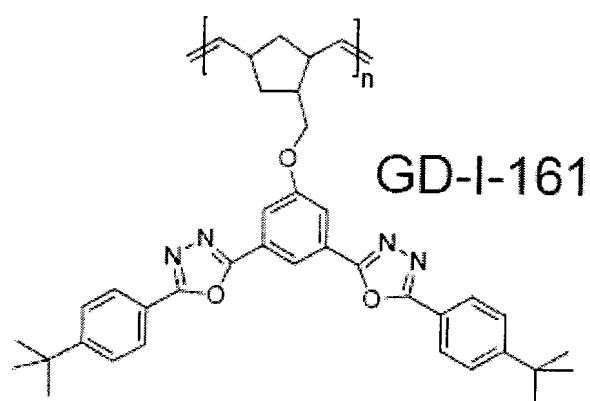
R_3 不存在或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳族烴二基，它們各自是直鏈、支鏈或環狀且具有從 1 到 20 個碳原子之碳鏈長度；且

n 係從約 5 到約 2,000 之整數。

56. 如申請專利範圍第 54 項之化合物，其係以下列結構式代表：



57. 如申請專利範圍第 55 項之化合物，其具有以下結構：



58. 一種電致發光裝置，其包含：包含申請專利範圍第 54 或 55 項之式 (I) 或 (II) 化合物的電子注入/傳輸及/或電洞阻擋層，或包含含有申請專利範圍第 54 或 55 項之式 (I) 或 (II) 化合物之電子傳輸材料或主體材料的發光層。

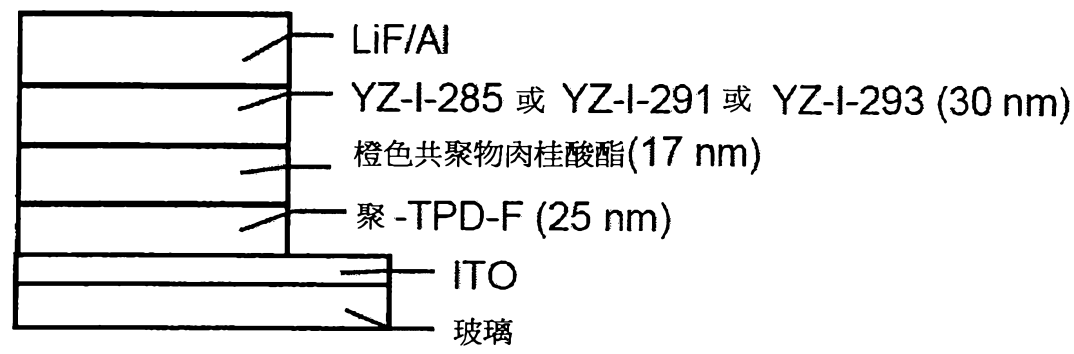


圖 1

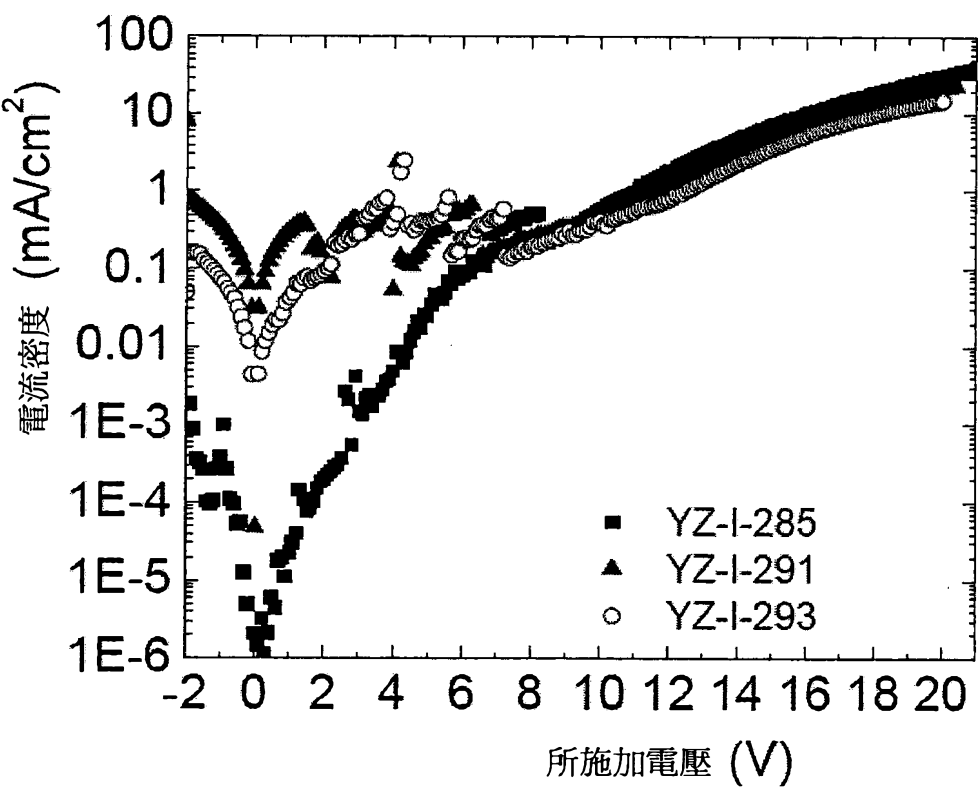


圖 2

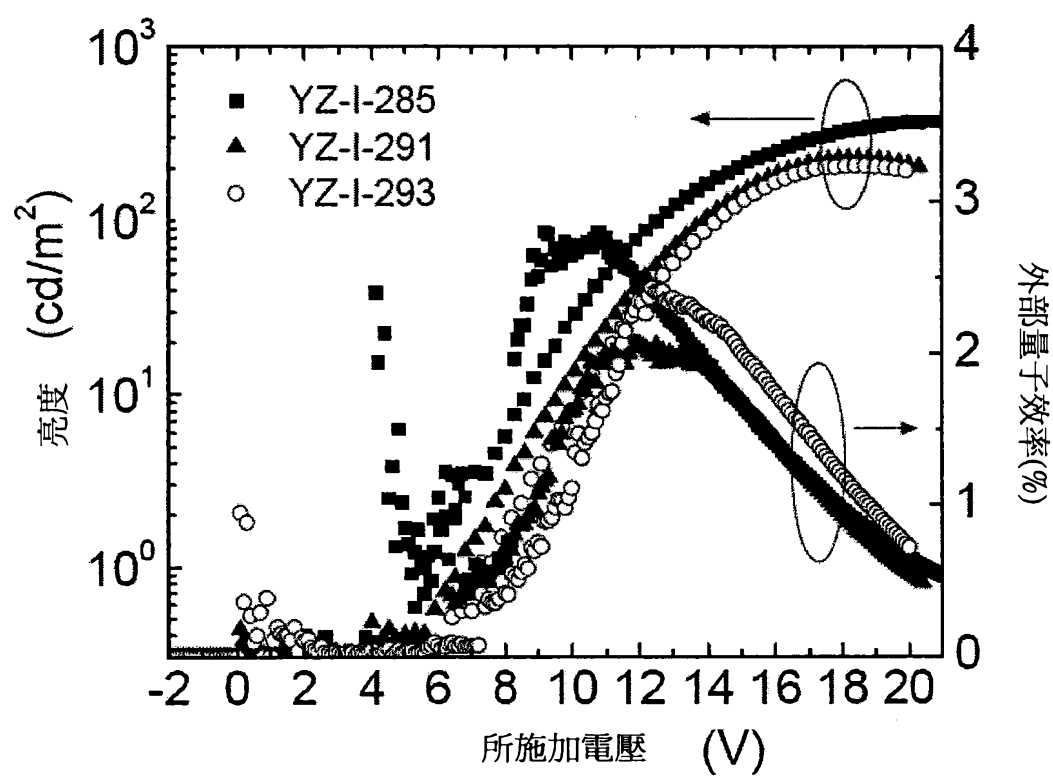


圖 3

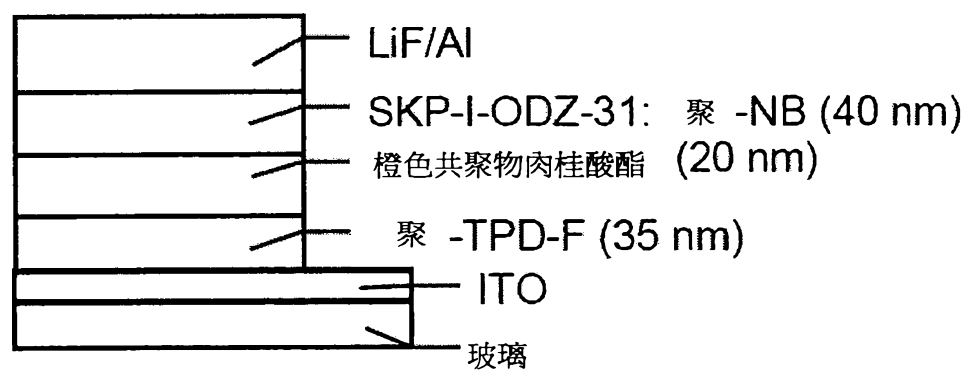


圖 4

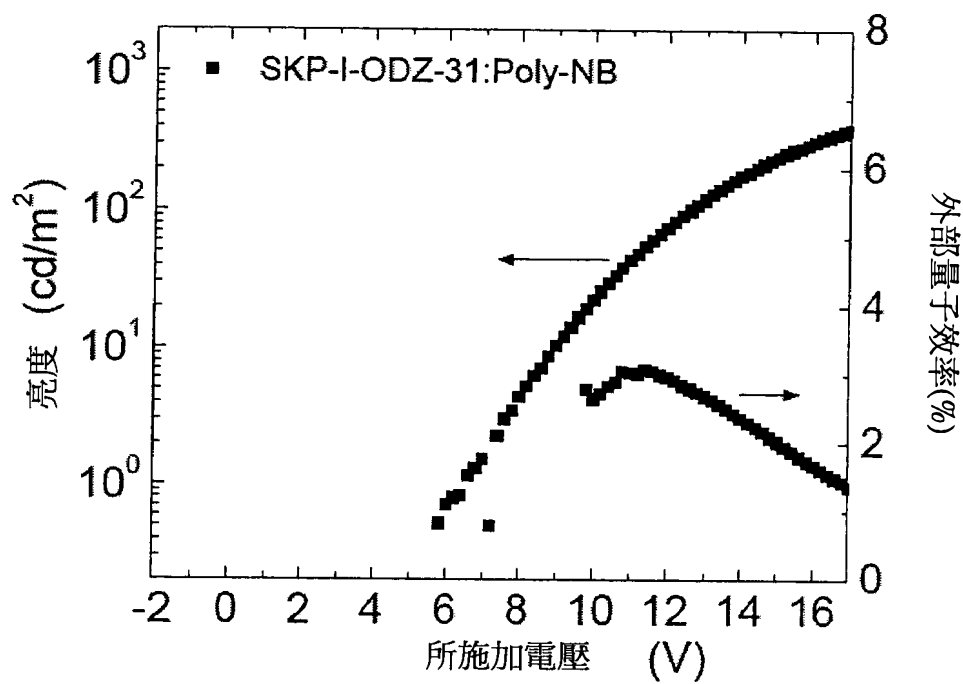


圖5

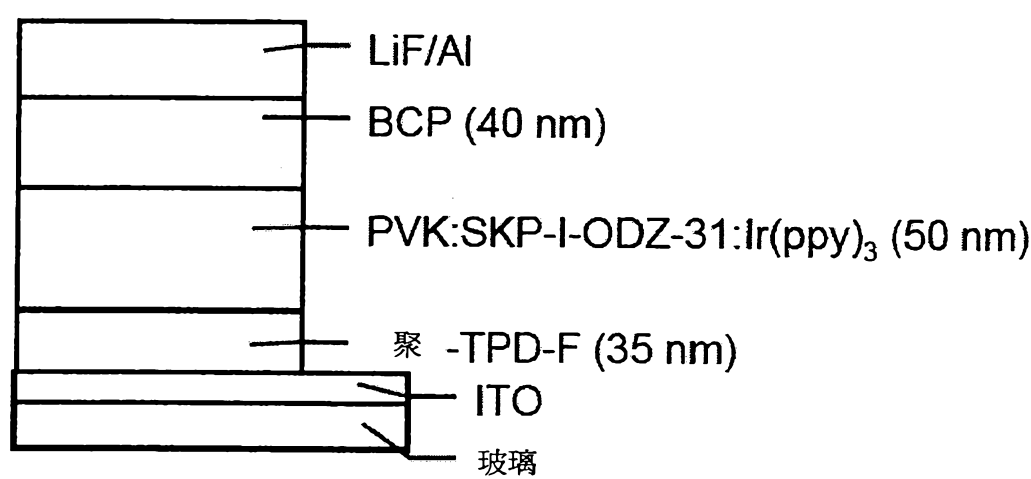


圖6

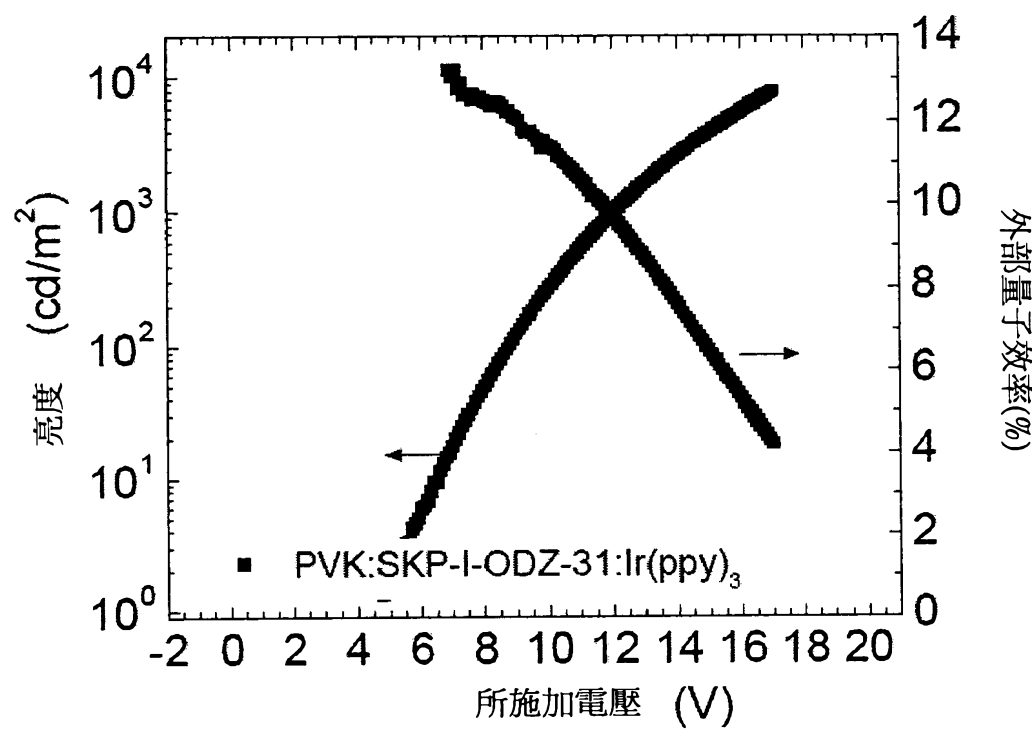


圖 7

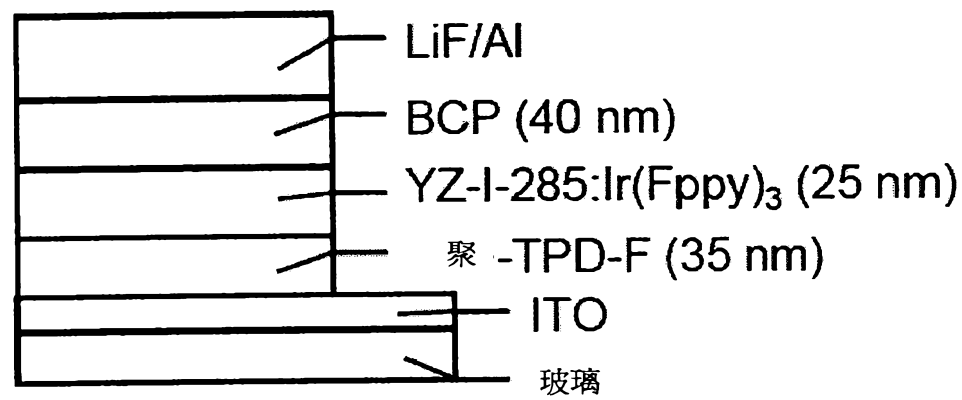


圖 8

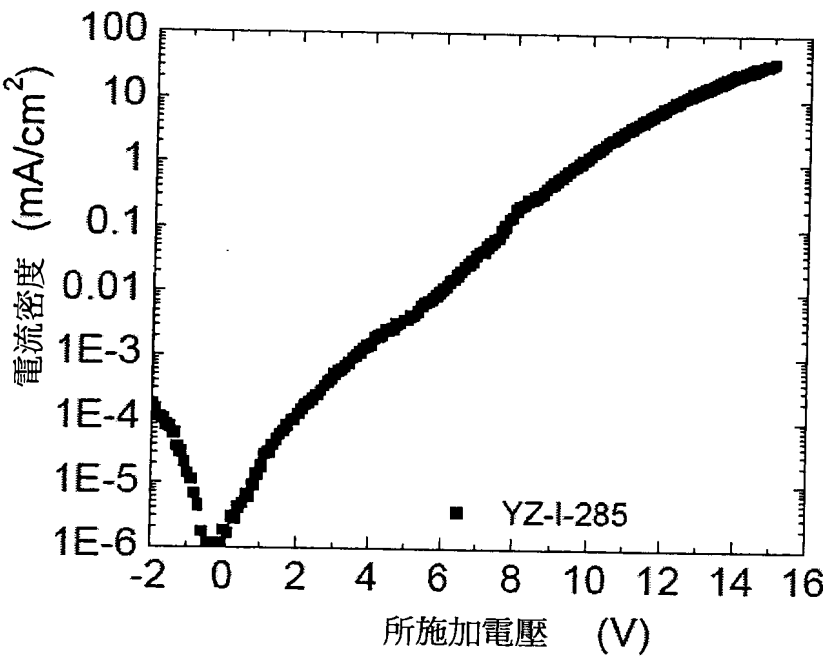


圖 9

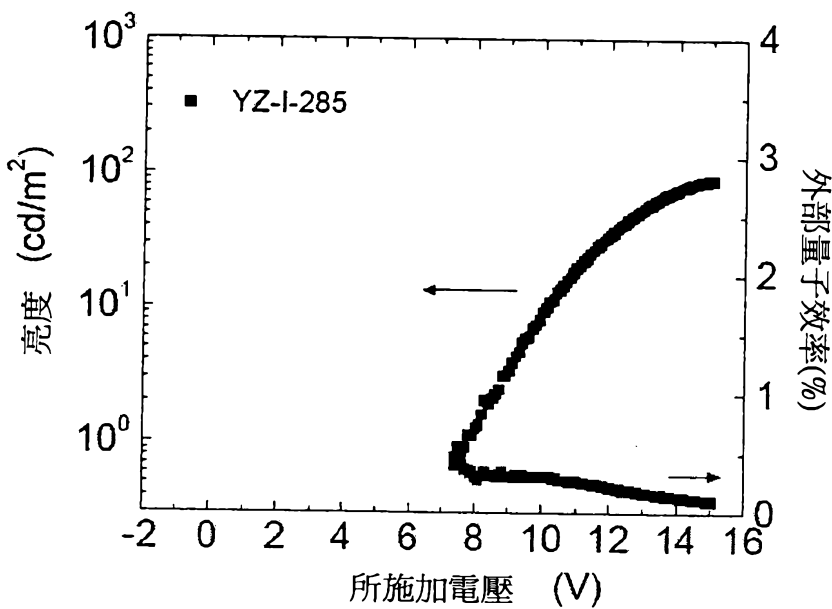


圖 10

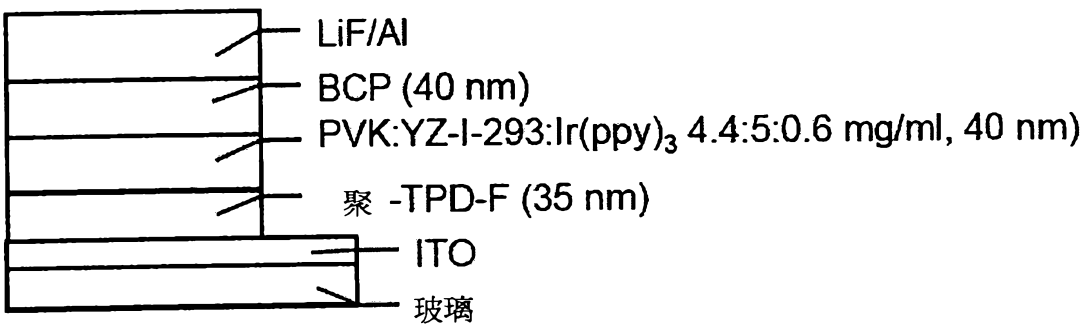


圖 11

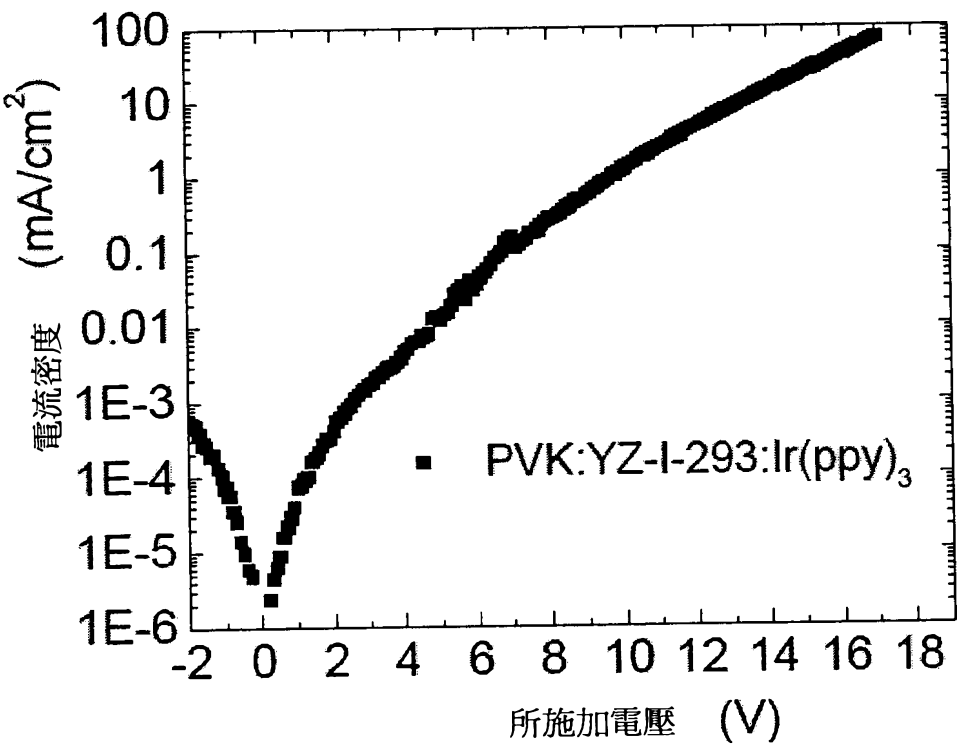


圖 12

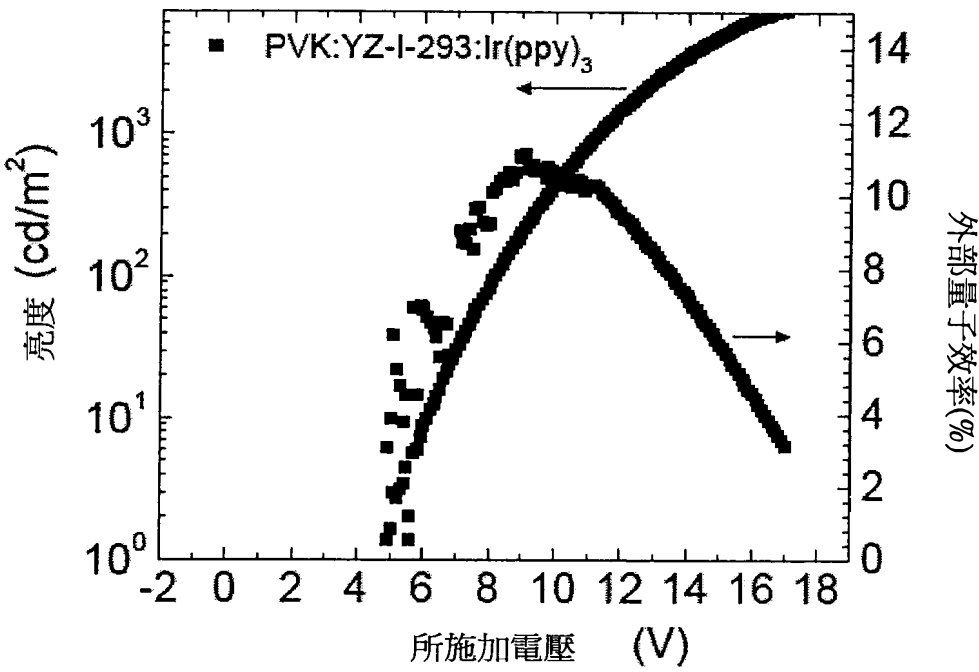


圖 13

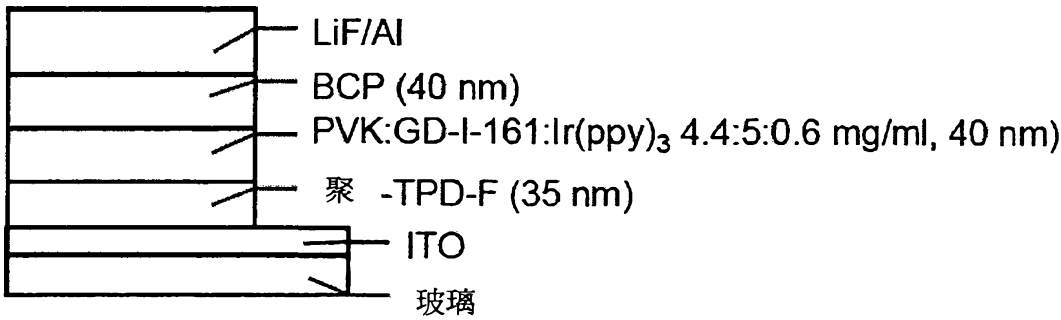


圖 14

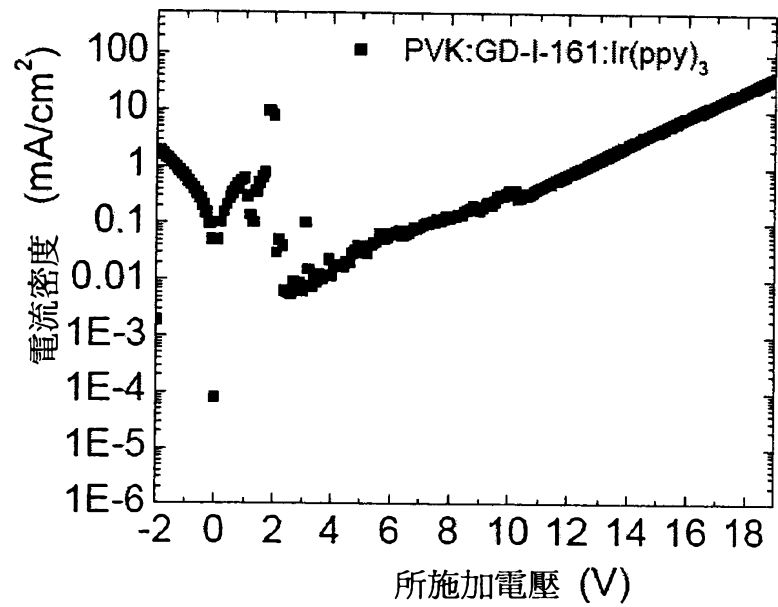


圖 15

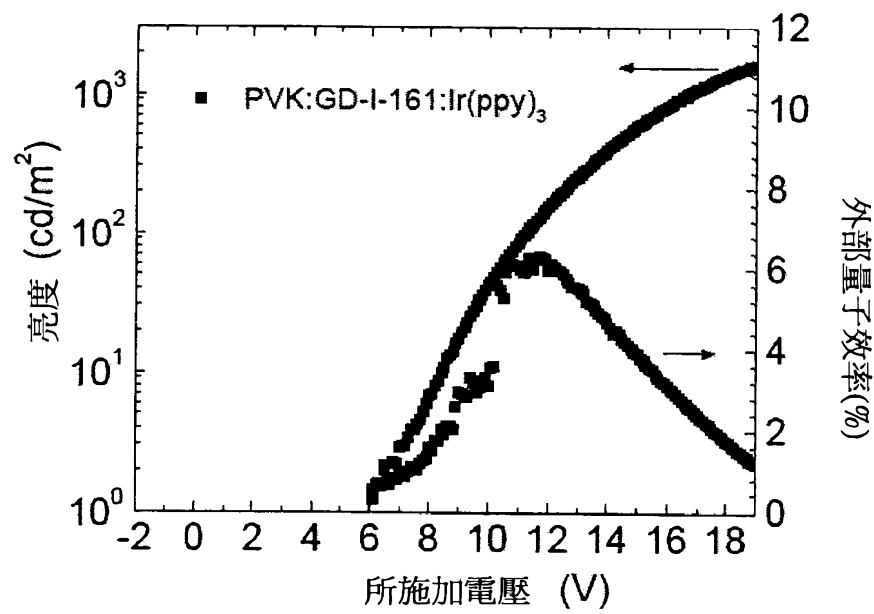


圖 16

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)

