

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5844151号
(P5844151)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl.

C07F 5/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

F 1

C07F 5/02
H05B 33/14
H05B 33/22
H05B 33/22C S P F
B
B
D

請求項の数 16 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2011-520060 (P2011-520060)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月5日 (2009.6.5)
 (65) 公表番号 特表2011-529050 (P2011-529050A)
 (43) 公表日 平成23年12月1日 (2011.12.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/046372
 (87) 國際公開番号 WO2010/011426
 (87) 國際公開日 平成22年1月28日 (2010.1.28)
 審査請求日 平成24年6月5日 (2012.6.5)
 (31) 優先権主張番号 200810134449.1
 (32) 優先日 平成20年7月24日 (2008.7.24)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

前置審査

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 123
 45、スケネクタディ、リバーロード、1
 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聰志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100113974
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

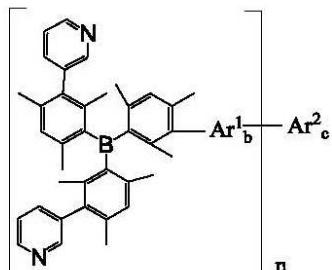
(54) 【発明の名称】フェニルピリジン単位を含む化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の式Iの化合物。

【化 1】



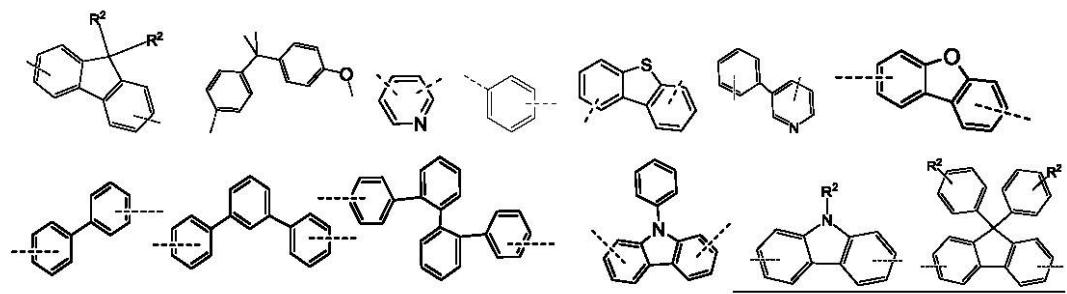
10

式中、

bは0、1又は2であり、

Ar¹は直接結合或いは以下のものから選択されるものであり、

【化 2】

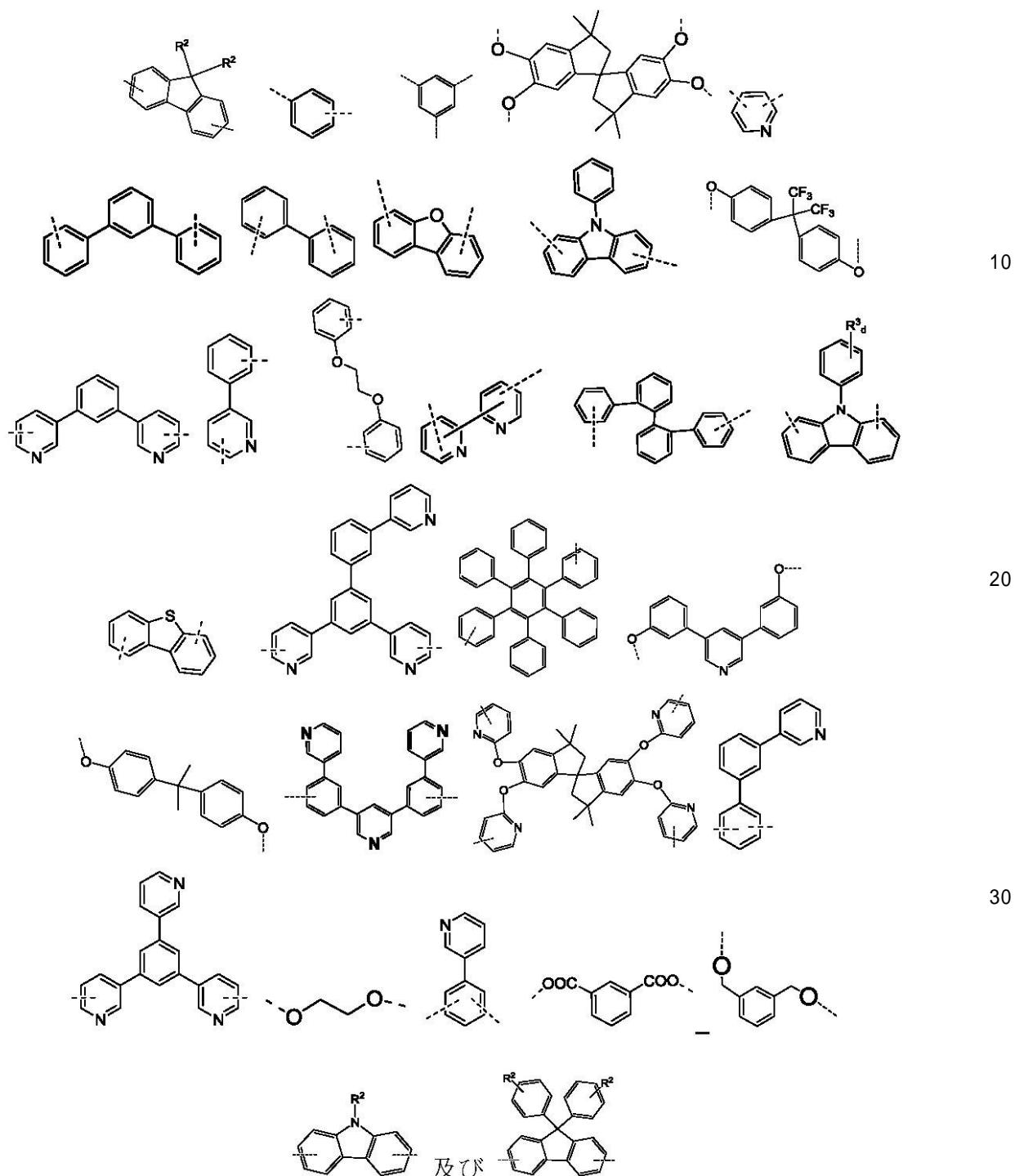


10

(式中、R²は各々独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₅～C₂₀芳香族基、C₃～C₂₀脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基である。)

R^2 は以下のものから選択されるものであり、

【化 3】



(式中、 R^2 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_5 \sim C_{20}$ 芳香族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基であり、 R^3 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_5 \sim C_{20}$ 芳香族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基であり、dは0～5の範囲内の整数である。)

cは1であり、

nは2～4の範囲内の整数である。

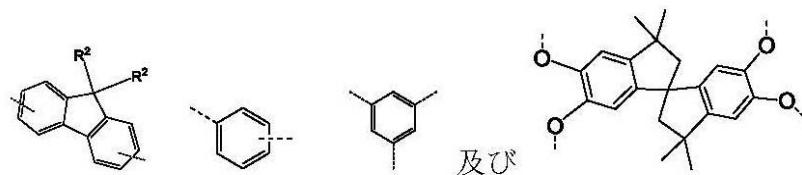
【請求項2】

$A\ r^1$ が直接結合である、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

$A\ r^2$ が以下のものから選択される、請求項1記載の化合物。

【化4】

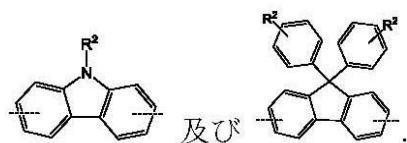


10

【請求項4】

Ar¹及びAr²が以下のものから独立に選択される、請求項1記載の化合物。

【化5】

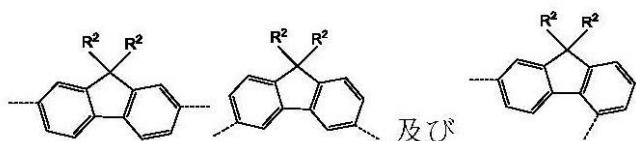


20

【請求項5】

Ar¹及びAr²が以下のものから独立に選択される、請求項1記載の化合物。

【化6】

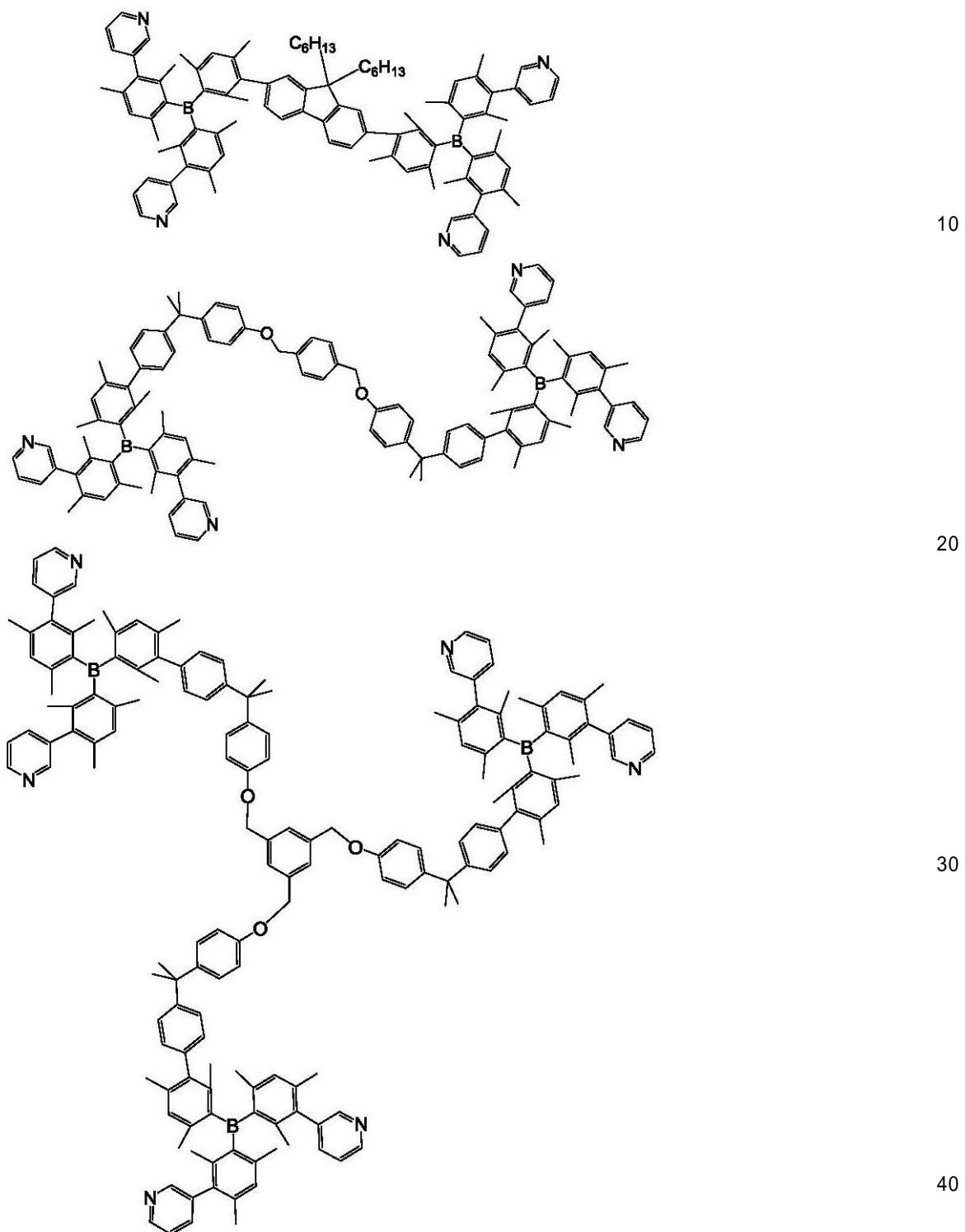


30

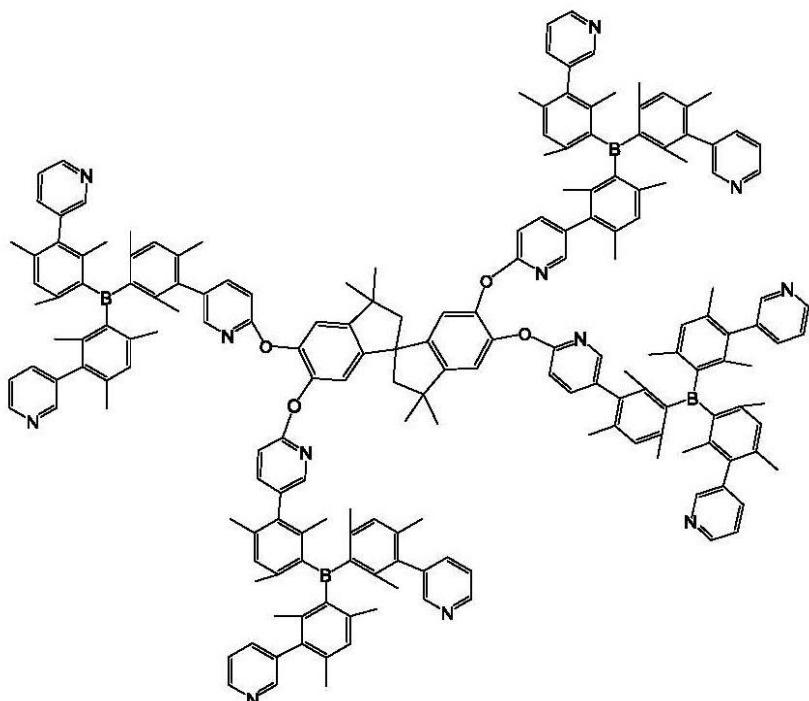
【請求項6】

以下のものから選択される、請求項1記載の化合物。

【化 7】



【化 8】



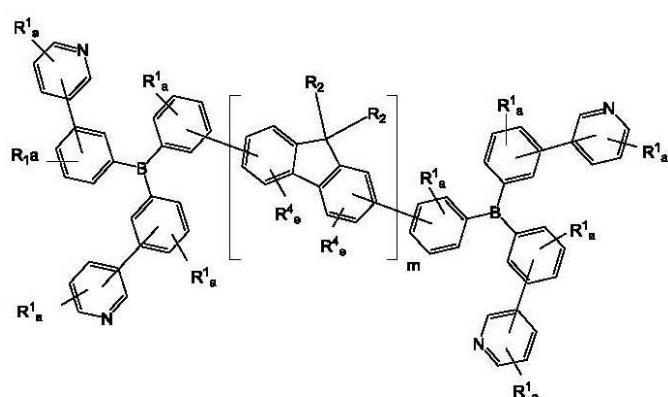
10

20

【請求項 7】

次の式の化合物。

【化 9】



30

式中、

R¹は各々独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₅～C₂₀芳香族基又はC₃～C₂₀脂環式基であり、
aは各々独立に0～4の範囲内の整数であり、

R²は各々独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₅～C₂₀芳香族基、C₃～C₂₀脂環式基、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、

R⁴は各々独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₅～C₂₀芳香族基、C₃～C₂₀脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基であり、

eは0～3の範囲内の整数であり、

mは1～7の範囲内の整数である。

【請求項 8】

R²がアリール又はアルキルである、請求項7記載の化合物。

【請求項 9】

40

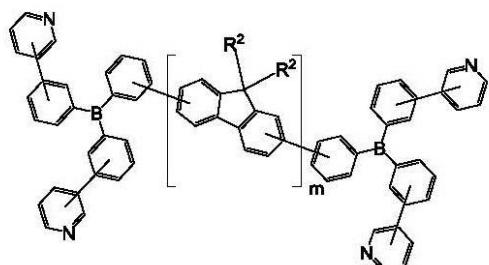
50

R^2 が C_6H_{13} 又は C_8H_{17} である、請求項 7 記載の化合物。

【請求項 10】

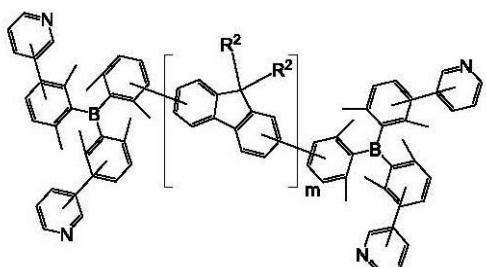
以下のいずれかの式のものである、請求項 7 記載の化合物。

【化 10】



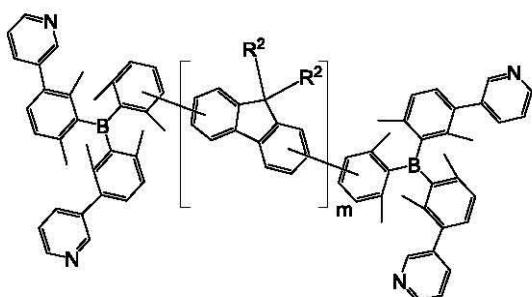
10

【化 11】



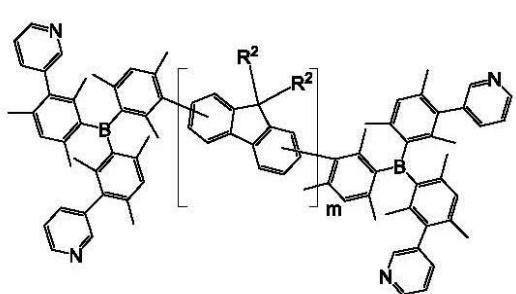
20

【化 12】



30

【化 13】



40

【請求項 11】

50

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項記載の化合物を含んでなる光電子デバイス。

【請求項 1 2】

有機発光デバイスである、請求項 1 1 記載の光電子デバイス。

【請求項 1 3】

前記化合物を含む電子輸送層を有する、請求項 1 2 記載の光電子デバイス。

【請求項 1 4】

前記化合物を含む正孔輸送層を有する、請求項 1 2 記載の光電子デバイス。

【請求項 1 5】

前記化合物を含む発光層を有する、請求項 1 2 記載の光電子デバイス。

【請求項 1 6】

さらに青色、黄色、オレンジ色、緑色及び赤色りん光色素の 1 種以上又はこれらの組合せを含む、請求項 1 3 記載の光電子デバイス。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には化合物に関し、詳しくはフェニルピリジン単位を含む化合物及び同化合物を使用する光電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電圧バイアスを受けた場合に発光する薄膜材料を使用する光電子デバイス（例えば、有機発光デバイス（OLED））は、ますますポピュラーな形態のフラットパネルディスプレイ技術になるものと予想される。これは、OLEDが携帯電話、パーソナル・ディジタル・アシスタント（PDA）、コンピューターディスプレイ、車両用情報ディスプレイ、テレビジョンモニター並びに一般照明用光源を含む多種多様の潜在的用途を有するからである。鮮明な色、広い視角、フルモーションビデオとの適合性、広い温度範囲、薄くてコンフォーマブルな形状因子、低い所要電力、及び低成本製造プロセスの実現可能性を有するので、OLEDは陰極線管（CRT）及び液晶ディスプレイ（LCD）に対する未来的の代替技術と見られている。また、高い視感度効率のため、OLEDはある種の用途のための白熱灯及び恐らくは蛍光灯にさえ取って代わる可能性を有すると見られている。 30

【0003】

OLEDは、2つの対向する電極間に1以上の有機層を含んでなるサンドイッチ構造を有している。例えば、多層デバイスは、通常3以上の層、即ち正孔注入／輸送層、発光層及び電子輸送層（ETL）を含んでいる。さらに、正孔注入／輸送層は電子ブロック層として役立ち、ETLは正孔ブロック層として役立つことも好ましい。単層OLEDは、2つの対向する電極間にただ1つの材料層を含んでいる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

国際公開第2005/062676号パンフレット 40

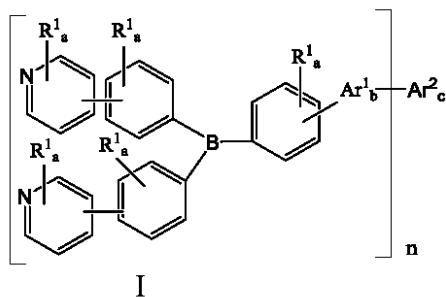
【発明の概要】

【0005】

一態様では、本発明は次の式Iを有する化合物に関する。

【0006】

【化1】



10

式中、

R^1 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、

a は各々独立に 0 ~ 4 の範囲内の整数であり、

b は 0、1 又は 2 であり、

Ar^1 は直接結合或いはヘテロアリール、アリール、アルキル又はシクロアルキルであり、

Ar^2 はヘテロアリール、アリール、アルキル又はシクロアルキルであり、

c は 1 ~ 7 の範囲内の整数であり、

n は 2 ~ 4 の範囲内の整数である。

【0007】

別の態様では、本発明は、式 I を有する 1 種以上の化合物を含んでなる光電子デバイス、特に該化合物が電子輸送層中に存在する光電子デバイスに関する。

【発明を実施するための形態】

【0008】

式 I の化合物は光電子デバイス（例えば、有機発光デバイス（OLED））において有用な性質を有しており、特にその電子輸送層中に使用するのによく適している。

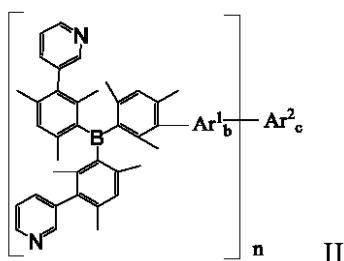
【0009】

30

一態様では、本発明は次の式 II を有する化合物に関する。

【0010】

【化2】

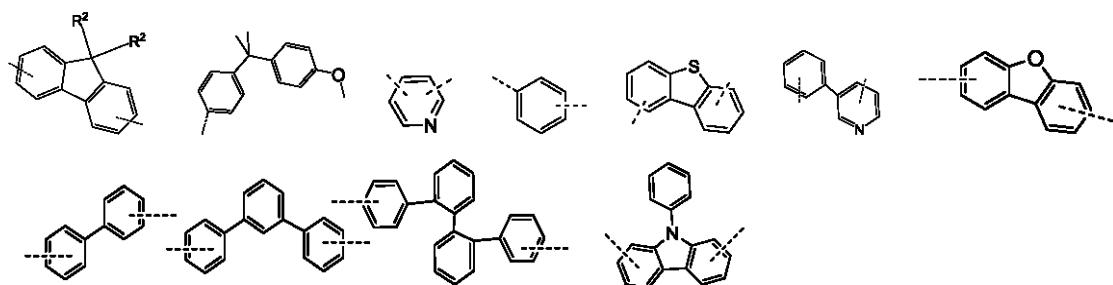


40

式 I 及び式 II の化合物に関しては、 Ar^1 は直接結合及び以下のものから選択できる。

【0011】

【化3】



10

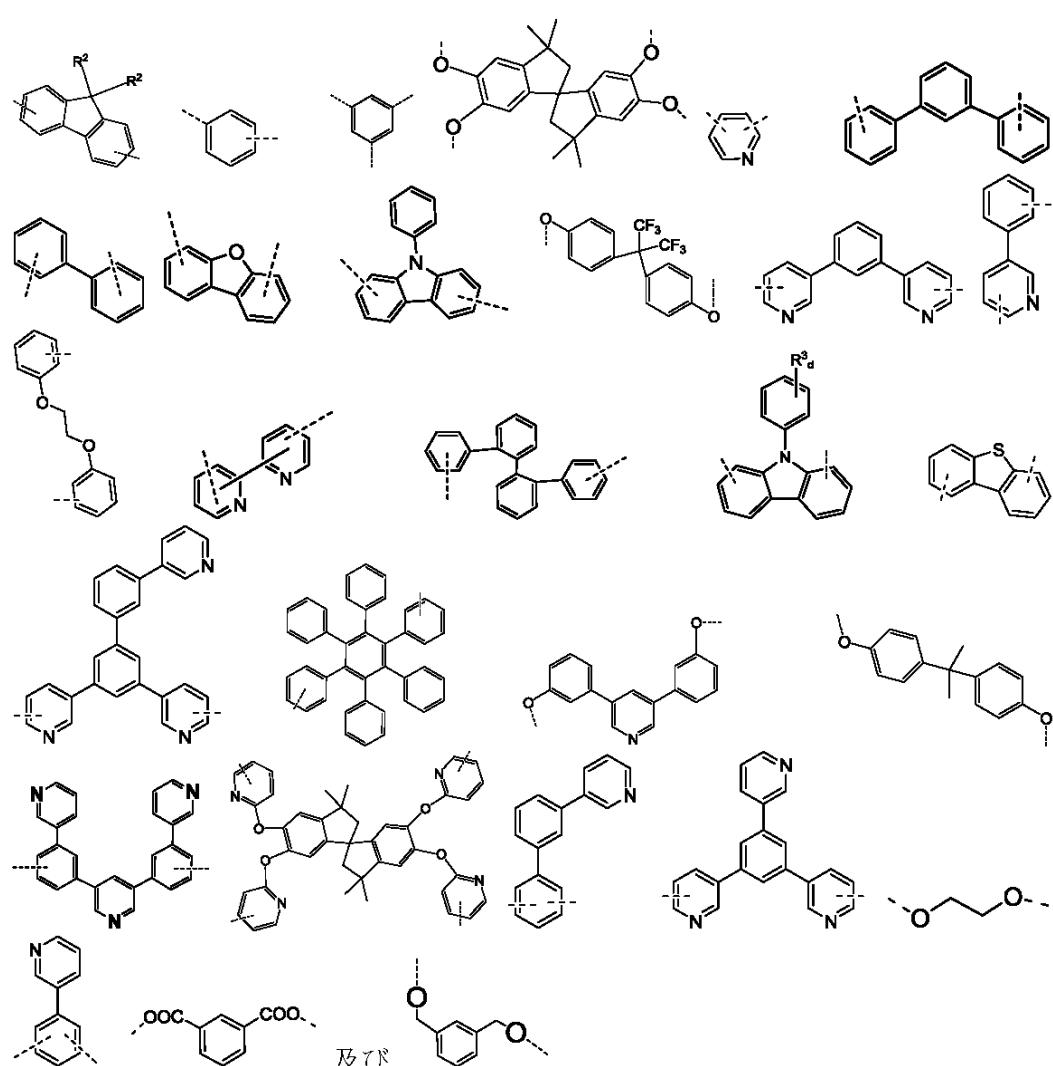
式中、 R^2 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基である。

【0012】

A^2 として使用できる基の例には、以下のものがある。

【0013】

【化4】



20

30

40

式中、 R^3 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基であり、d は 0 ~ 5 の範囲内の整数である。

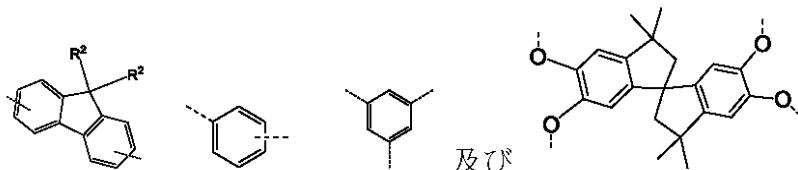
50

【0014】

特定の実施形態では、 A_{r^2} は以下のものから選択できる。

【0015】

【化5】

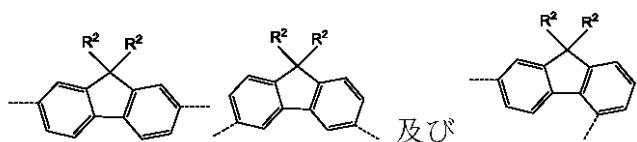


10

特定の実施形態では、 A_{r^1} 及び A_{r^2} は以下のものから独立に選択される。

【0016】

【化6】

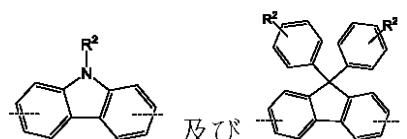


20

若干の実施形態では、 A_{r^1} 及び A_{r^2} は以下のものから独立に選択される。

【0017】

【化7】

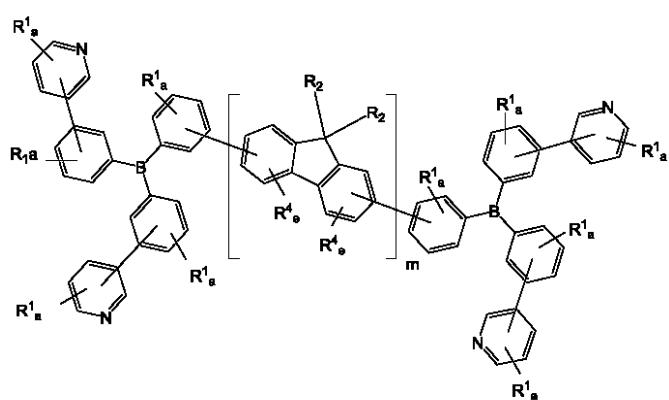


30

一態様では、式Iの化合物は以下のものである。

【0018】

【化8】



40

50

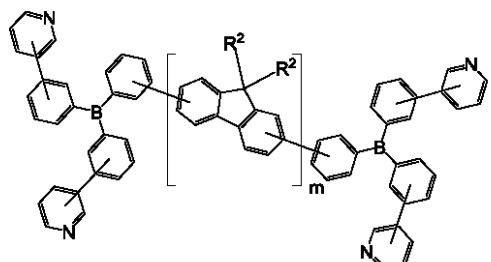
式中、R⁴は各々独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₃～C₂₀芳香族基、C₃～C₂₀脂環式基、アリール基又はヘテロアリール基であり、eは0～3の範囲内の整数であり、mは1～7の範囲内の整数である。

【0019】

別の態様では、式Iの化合物は以下のものである。

【0020】

【化9】



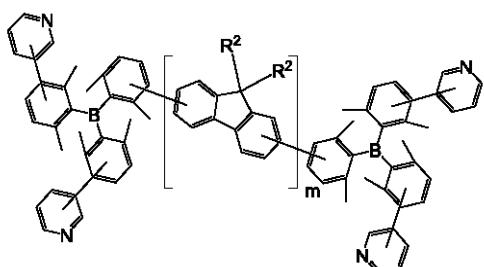
10

別の態様では、式Iの化合物は以下のものである。

【0021】

【化10】

20

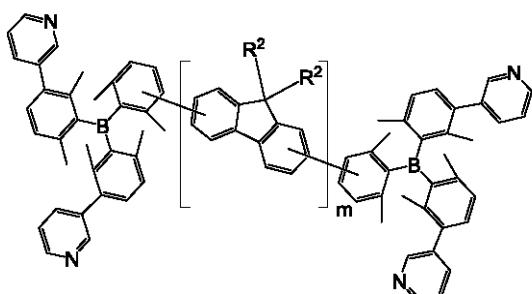


30

特定の実施形態では、該化合物は以下のものである。

【0022】

【化11】

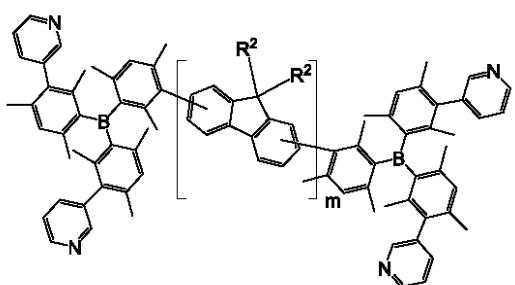


40

さらに別の態様では、該化合物は以下のものである。

【0023】

【化12】

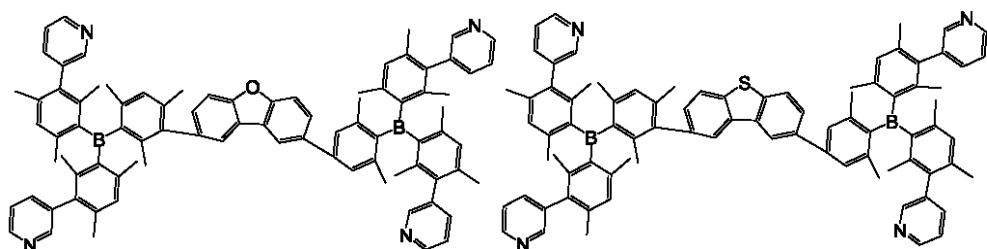


10

化合物の例には、以下のものがある。

【0024】

【化13】

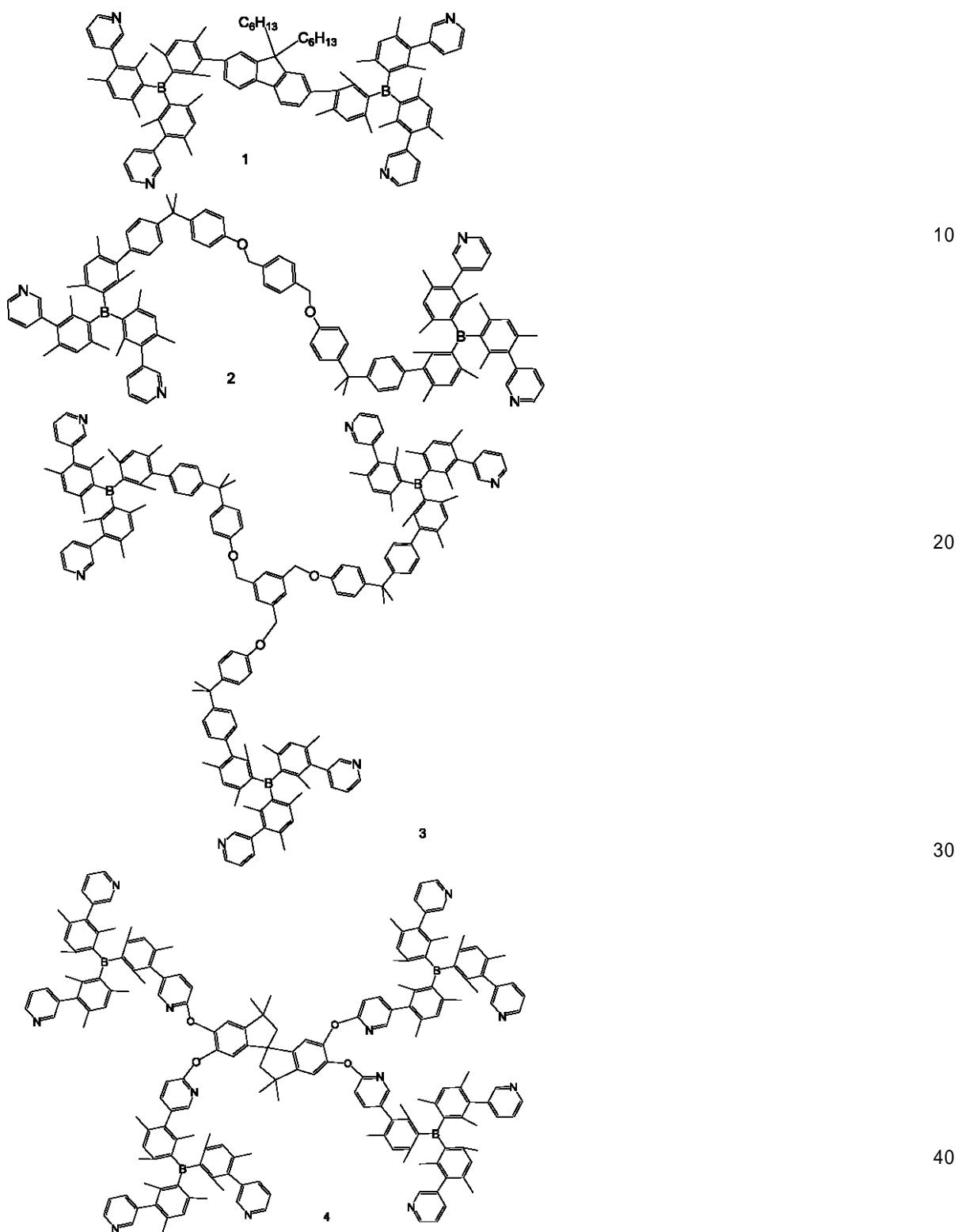


20

特定の実施形態では、式Iの化合物は以下のものから選択される。

【0025】

【化14】



式I及び式IIの化合物を含む芳香族ホウ素化合物は、空気及び/又は水の存在下で不安定になることがある。ホウ素原子に隣接した置換基を有する化合物は、これらの条件下で安定性の向上を示すことが報告されている (J A C S, v o l . 1 2 0 , p a g e 1 0 7 7 6 (1998))。したがって、場合によっては、ホウ素原子に対する一方又は両方のオルト位に置換基を有する式I及び式IIの化合物を使用するのが望ましいことがある。オルト置換基は、任意の芳香族基、脂肪族基又は脂環式基、特にアルキル基、さらには特

にメチル基であり得る。

【0026】

本発明のデバイスの耐久性は、フェニルピリジル基のピリジル基がフェニル環に結合する仕方によって影響を受けることがある。場合によっては、デバイスの耐久性はピリジル基が窒素原子に対するメタ位に結合した場合に向上することがある。

【0027】

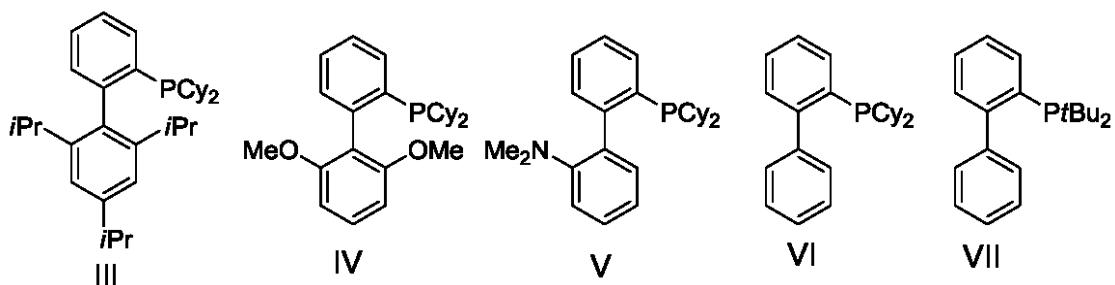
式I及び式IIの化合物は、スズキクロスカップリング反応を使用することで製造できる。スズキクロスカップリング反応のための一般的な手順は、塩基及びPd触媒の存在下において、適当な溶媒中でハロゲン化アリール及びホウ酸アリール（又はボロン酸）を混合することを含んでいる。反応混合物を不活性雰囲気下で一定時間加熱する。好適な溶媒には、特に限定されないが、ジオキサン、THF、EtOH、トルエン及びこれらの混合物がある。例示的な塩基には、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、リン酸カリウム及びこれらの水和物がある。塩基は、固体粉末又は水溶液として反応物に添加できる。最も普通に使用される触媒には、Pd(PPh₃)₄、或いは二次リガンドの添加を伴うPd(OAc)₂又はPd(dba)₂がある。例示的なリガンドには、下記に示す構造III～VII（式中、Cyはシクロヘキシルである。）のようなジアルキルホスフィノビフェニルリガンドがある。

【0028】

【化15】

10

20



30

一般に、ハロゲン化アリールを対応するホウ酸アリールに転化するために使用できる方法は少なくとも2つ存在する。1つの方法は、BuLiを用いてリチウム-ハロゲン交換を行わせるか又はMgを用いてグリニヤール試薬を生成させることでカルボアニオンを生成させ、次いでホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル又はホウ酸トリ（イソプロピル）などのホウ酸エステルでカルボアニオンを奪活することを含んでいる。典型的な手順は、無水の不活性条件下においてTHF又はジエチルエーテルのような乾燥溶媒中で出発原料を合わせることを含んでいる。反応物を-100又は-80に冷却し、BuLiを滴下し、この温度で一定時間（1～5時間）攪拌する。その後、中間体カルボアニオンを適当なホウ酸エステルで奪活する。反応混合物を室温（RT）まで放温し、RTで30分間攪拌した後、混合物を飽和NH₄Cl溶液（0.5mL）で処理し、濃縮乾固して粗生成物を得る。

40

【0029】

第2の方法は、Pdで触媒されるポリル化を使用する。典型的な手順は、乾燥した不活性雰囲気条件下でハロゲン化アリール、ピナコレートジボラン、無水塩基及びジアルキルホスフィノビフェニルリガンドを合わせることを含んでいる。フラスコを大気から防護し、無水溶媒を仕込む。溶液を15～30分間脱気した後、反応混合物にPd触媒を仕込み、出発ハロゲン化アリールの消失をモニターしながら長時間還流加熱する。その後、反応混合物をRTに冷却して濾過する。濃縮すると、粗反応生成物が得られる。例示的な無水塩基には、NaHCO₃、KHCO₃及びKOAc、特にKOAcがある。例示的なリガ

50

ンドには、構造III～VIIのようなジアルキルホスフィノビフェニルリガンド及びトランス-ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)がある。

【0030】

光電子デバイス(例えば、OLED)は、通常、最も簡単な場合には陽極層、対応する陰極層、及び前記陽極と前記陰極との間に配設された有機エレクトロルミネセント層を含んでいる。電極間に電圧バイアスを印加した場合、陰極からエレクトロルミネセント層中に電子が注入されると共に、エレクトロルミネセント層から陽極に電子が除去される(又は陽極からエレクトロルミネセント層中に「正孔」が「注入」される)。エレクトロルミネセント層中で正孔が電子と結合して一重項又は三重項励起子を形成する際に発光が起こると共に、一重項及び/又は三重項励起子が放射崩壊によって基底状態に戻る際にも発光が起こる。

10

【0031】

陽極、陰極及び発光材料に加えてOLED中に存在し得る他の構成要素には、正孔注入層、電子注入層及び電子輸送層がある。電子輸送層は陰極に接触している必要はなく、多くの場合に電子輸送層は正孔が陰極に向かって移動するのを防止するための正孔ブロック層としても役立つ。有機発光デバイス中に存在し得る追加の構成要素には、正孔輸送層、正孔輸送発光層及び電子輸送発光層がある。

【0032】

一実施形態では、本発明の化合物を含むOLEDは、一重項発光体を含む蛍光OLEDであり得る。別の実施形態では、本発明の化合物を含むOLEDは、1種以上の三重項発光体を含むりん光OLEDであり得る。別の実施形態では、本発明の化合物を含むOLEDは、1種以上の一重項発光体及び1種以上の三重項発光体を含んでいる。本発明の化合物を含むOLEDは、Ir、Os及びPtのような遷移金属の錯体をはじめとする、青色、黄色、オレンジ色及び赤色りん光色素の1種以上、そのいずれか1種又はその組合せを含み得る。特に、American Dye Source, Inc. (ケベック、カナダ)から供給されるもののようなエレクトロホスホレセント又はエレクトロフルオセント金属錯体が使用できる。式I及び式IIの化合物は、OLEDの発光層又は正孔輸送層又は電子輸送層又は電子注入層或いはこれらの任意の組合せの一部であり得る。

20

【0033】

有機エレクトロルミネセント層(即ち、発光層)は、動作時に電子及び正孔の両方を実質的な濃度で含み、励起子形成及び発光のための部位を提供する有機発光デバイス中の層である。正孔注入層は、陽極に接触していて陽極からOLEDの内層への正孔注入を促進する層であり、電子注入層は、陰極に接触していて陰極からOLED中への電子注入を促進する層であり、電子輸送層は、陰極及び/又は電子注入層から電荷再結合部位への電子伝導を容易にする層である。電子輸送層を含む有機発光デバイスの動作中には、電子輸送層中に存在する電荷キャリヤー(即ち、正孔及び電子)の大部分は電子であり、発光層中に存在する正孔及び電子の再結合を通じて発光が起こり得る。正孔輸送層は、OLEDの動作時に陽極及び/又は正孔注入層から電荷再結合部位への正孔伝導を容易にすると共に、陽極に直接接触している必要はない層である。正孔輸送発光層は、OLEDの動作時に電荷再結合部位への正孔伝導を容易にすると共に、電荷キャリヤーの大部分が正孔であり、残留電子との再結合によってばかりでなくデバイス中の他の場所にある電荷再結合ゾーンからのエネルギー移行によっても発光が起こる層である。電子輸送発光層は、OLEDの動作時に電荷再結合部位への電子伝導を容易にすると共に、電荷キャリヤーの大部分が電子であり、残留正孔との再結合によってばかりでなくデバイス中の他の場所にある電荷再結合ゾーンからのエネルギー移行によっても発光が起こる層である。

30

【0034】

陽極として使用するのに適した材料には、四点プローブ技法で測定して好ましくは約1000オーム/平方のバルク抵抗率を有する材料がある。陽極としては、酸化インジウムスズ(ITO)がしばしば使用される。これは、ITOが光の透過に対して実質的に透明であり、したがって電気活性有機層から放出された光の脱出を容易にするからである。陽

40

50

極層として使用できる他の材料には、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛インジウムスズ、酸化アンチモン及びこれらの混合物がある。

【0035】

陰極として使用するのに適した材料には、特に限定されないが、負電荷キャリヤー（電子）をOLEDの内層に注入できる金属及びITOなどの金属酸化物を含む一般導電体がある。陰極20として使用するのに適した各種の金属には、K、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、ランタニド系列の元素、これらの合金及びこれらの混合物がある。陰極層として使用するのに適した合金材料には、Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca及びAl-Au合金がある。層状の非合金構造体、例えばカルシウムのような金属又はLiFのような金属フッ化物の薄層をアルミニウム又は銀のような金属の厚い層で覆ったものも、陰極として使用できる。特に、陰極はただ1種の金属（とりわけ、アルミニウム金属）からなり得る。

【0036】

式I及び式IIの化合物は、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,1-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、3-(4-ビフェニリル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール、1,3,4-オキサジアゾール含有ポリマー、1,3,4-トリアゾール含有ポリマー、キノキサリン含有ポリマー及びシアノPPVのような旧来の材料の代わりに又はそれに加えて電子輸送層中に使用できる。

【0037】

正孔輸送層中に使用するのに適した材料には、1,1-ビス((ジ-4-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-(1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル)-4,4'-ジアミン、テトラキス(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン、フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、トリフェニルアミン、1-フェニル-3-(p-(ジエチルアミノ)スチリル)-5-(p-(ジエチルアミノ)フェニル)ピラゾリン、1,2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、銅フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール、トリアリールジアミン、テトラフェニルジアミン、芳香族第三アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、及び米国特許第6,023,371号に開示されているようなポリチオフェンがある。式I及び式IIの化合物は、上述の材料に加えて及び/又はその代わりに使用できる。

【0038】

発光層中に使用するのに適した材料には、ポリフルオレン、好ましくはポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)及びそのコポリマー（例えば、ポリ(9,9'-ジオクチルフルオレン-コ-ビス-N,N'-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)(F8-TFB)）、ポリ(ビニルカルバゾール)及びポリフェニレンビニレン並びにその誘導体のようなエレクトロルミネセントポリマーがある。加えて、発光層は、青色、黄色、オレンジ色、緑色又は赤色りん光色素又は金属錯体或いはこれらの組合せを含み得る。りん光色素として使用するのに適した材料には、特に限定されないが、トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム(III)（赤色色素）、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム（緑色色素）及びイリジウム(III)ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2)（青色色素）がある。ADS社(American Dye Source, Inc.)から商業的に入手可能なエレクトロフルオセント及びエレクトロホスホレ

10

20

30

40

50

セント金属錯体も使用できる。ADS 緑色色素には、ADS060GE、ADS061GE、ADS063GE、ADS066GE、ADS078GE 及び ADS090GE がある。ADS 青色色素には、ADS064BE、ADS065BE 及び ADS070BE がある。ADS 赤色色素には、ADS067RE、ADS068RE、ADS069RE、ADS075RE、ADS076RE、ADS067RE 及び ADS077RE がある。

【0039】

式I及び式IIの化合物は、電子輸送層又は電子注入層又は発光層の一部をなし得る。かくして、一態様では、本発明は式I及び式IIの化合物を含む一層効率的な光電子デバイス(例えば、OLED)に関する。かかるOLEDは、青色、黄色、オレンジ色及び赤色りん光色素の1種以上、そのいずれか1種又はその組合せを含むりん光性のものであり得る。

【0040】

定義

本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、1以上の芳香族原子団を含む原子価1以上の原子配列をいう。1以上の芳香族原子団を含む原子価1以上の原子配列は、窒素、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、特に限定されないが、フェニル基、ピリジル基、フラニル基、チエニル基、ナフチル基、フェニレン基及びビフェニル基を包含する。上述の通り、芳香族基は1以上の芳香族原子団を含む。芳香族原子団は常に $4n+2$ (式中、「n」は1以上の整数である。)の「非局在化」電子を有する環状構造であり、フェニル基($n=1$)、チエニル基($n=1$)、フラニル基($n=1$)、ナフチル基($n=2$)、アズレニル基($n=2$)及びアントラセニル基($n=3$)で例示される。芳香族基はまた、非芳香族成分を含んでいてもよい。例えば、ベンジル基はフェニル環(芳香族原子団)及びメチレン基(非芳香族成分)からなる芳香族基である。同様に、テトラヒドロナフチル基は芳香族原子団(C_6H_3)が非芳香族成分- $(CH_2)_4$ -に縮合してなる芳香族基である。便宜上、本明細書中での「芳香族基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロ芳香族基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基(例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、4-メチルフェニル基はメチル基を含む C_6 芳香族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、2-ニトロフェニル基はニトロ基を含む C_6 芳香族基であり、ニトロ基が官能基である。芳香族基は、4-トリフルオロメチルフェニル、ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(4-フェン-1-イルオキシ)(即ち、-OPhC(CF₃)₂PhO-)、4-クロロメチルフェン-1-イル、3-トリフルオロビニル-2-チエニル、3-トリクロロメチルフェン-1-イル(即ち、3-CCl₃Ph-)、4-(3-ブロモプロブ-1-イル)フェン-1-イル(即ち、4-BrCH₂CH₂CH₂Ph-)などのハロゲン化芳香族基を包含する。芳香族基のさらに他の例には、4-アリルオキシフェン-1-オキシ、4-アミノフェン-1-イル(即ち、4-H₂NPh-)、3-アミノカルボニルフェン-1-イル(即ち、NH₂COPh-)、4-ベンゾイルフェン-1-イル、ジシアノメチリデンビス(4-フェン-1-イルオキシ)(即ち、-OPhC(CN)₂PhO-)、3-メチルフェン-1-イル、メチレンビス(4-フェン-1-イルオキシ)(即ち、-OPhCH₂PhO-)、2-エチルフェン-1-イル、フェニルエテニル、3-ホルミル-2-チエニル、2-ヘキシル-5-フラニル、ヘキサメチレン-1,6-ビス(4-フェン-1-イルオキシ)(即ち、-OPh(CH₂)₆PhO-)、4-ヒドロキシメチルフェン-1-イル(即ち、4-HOCH₂Ph-)、4-メルカプトメチルフェン-1-イル(即ち、4-HSCH₂Ph-)、4-メチルチオフェン-1-イル(即ち、4-CH₃SPh-)、3-メトキシフェン-1-イル、2-メトキシカルボニルフェン-1-イルオキシ(例えば、メチルサリチル)、2-ニトロメチルフェン-1-イル(即ち、2-NO₂CH₂Ph)、3-トリメチルシリルフェン-1-イル、4-t-ブチ

10

20

30

40

50

ルジメチルシリルフェン - 1 - イル、4 - ビニルフェン - 1 - イル、ビニリデンビス(フェニル)などがある。「C₃ ~ C₁₀芳香族基」という用語は、3以上で10以下の炭素原子を含む芳香族基を包含する。芳香族基1 - イミダゾリル(C₃H₂N₂-)はC₃芳香族基を代表する。ベンジル基(C₇H₇-)はC₇芳香族基を代表する。

【0041】

本明細書中で使用する「脂環式基」という用語は、環状であるが芳香族でない原子配列を含む原子価1以上の基をいう。本明細書中で定義される「脂環式基」は、芳香族原子団を含まない。「脂環式基」は1以上の非環式成分を含んでいてもよい。例えば、シクロヘキシリルメチル基(C₆H₁₁CH₂-)は、シクロヘキシリル環(環状であるが芳香族でない原子配列)及びメチレン基(非環式成分)からなる脂環式基である。脂環式基は、窒素、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中での「脂環式基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基(例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、4 - メチルシクロペント - 1 - イル基はメチル基を含むC₆脂環式基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、2 - ニトロシクロブト - 1 - イル基はニトロ基を含むC₄脂環式基であり、ニトロ基が官能基である。脂環式基は、同一又は相異なるものであってよい1以上のハロゲン原子を含み得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1以上のハロゲン原子を含む脂環式基には、2 - トリフルオロメチルシクロヘキス - 1 - イル、4 - プロモジフルオロメチルシクロオクト - 1 - イル、2 - クロロジフルオロメチルシクロヘキス - 1 - イル、ヘキサフルオロイソプロピリデン - 2, 2 - ビス(シクロヘキス - 4 - イル)(即ち、-C₆H₁₀C(CF₃)₂C₆H₁₀-)、2 - クロロメチルシクロヘキス - 1 - イル、3 - ジフルオロメチレンシクロヘキス - 1 - イル、4 - トリクロロメチルシクロヘキス - 1 - イルオキシ、4 - プロモジクロロメチルシクロヘキス - 1 - イルチオ、2 - プロモエチルシクロペント - 1 - イル、2 - プロモプロピルシクロヘキス - 1 - イルオキシ(例えば、CH₃CHBrCH₂C₆H₁₀O-)などがある。脂環式基のさらに他の例には、4 - アリルオキシシクロヘキス - 1 - イル、4 - アミノシクロヘキス - 1 - イル(即ち、H₂NC₆H₁₀-)、4 - アミノカルボニルシクロペント - 1 - イル(即ち、NH₂COCH₅H₈-)、4 - アセチルオキシシクロヘキス - 1 - イル、2, 2 - ジシアノイソプロピリデンビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、-OC₆H₁₀C(CN)₂C₆H₁₀O-)、3 - メチルシクロヘキス - 1 - イル、メチレンビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、-OC₆H₁₀CH₂C₆H₁₀O-)、1 - エチルシクロブト - 1 - イル、シクロプロピルエテニル、3 - ホルミル - 2 - テトラヒドロフラニル、2 - ヘキシル - 5 - テトラヒドロフラニル、ヘキサメチレン - 1, 6 - ビス(シクロヘキス - 4 - イルオキシ)(即ち、-OC₆H₁₀(CH₂)₆C₆H₁₀O-)、4 - ヒドロキシメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - HOCH₂C₆H₁₀-)、4 - メルカブトメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - HSCH₂C₆H₁₀-)、4 - メチルチオシクロヘキス - 1 - イル(即ち、4 - CH₃SC₆H₁₀-)、4 - メトキシシクロヘキス - 1 - イル、2 - メトキシカルボニルシクロヘキス - 1 - イルオキシ(2 - CH₃OCOC₆H₁₀O-)、4 - ニトロメチルシクロヘキス - 1 - イル(即ち、NO₂CH₂C₆H₁₀-)、3 - トリメチルシリルシクロヘキス - 1 - イル、2 - t - プチルジメチルシリルシクロペント - 1 - イル、4 - トリメトキシシリルエチルシクロヘキス - 1 - イル(例えば、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C₆H₁₀-)、4 - ビニルシクロヘキセン - 1 - イル、ビニリデンビス(シクロヘキシル)などがある。「C₃ ~ C₁₀脂環式基」という用語は、3以上で10以下の炭素原子を含む脂環式基を包含する。脂環式基2 - テトラヒドロフラニル(C₄H₇O-)はC₄脂環式基を代表する。シクロヘキシリルメチル基(C₆H₁₁CH₂-)はC₇脂環式基を代表する。

【0042】

10

20

30

40

50

本明細書中で使用する「脂肪族基」という用語は、環状でない線状又は枝分れ原子配列からなる原子価1以上の有機基をいう。脂肪族基は1以上の炭素原子を含むものと定義される。脂肪族基をなす原子配列は、窒素、硫黄、ケイ素、セレン及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中での「脂肪族基」という用語は、「環状でない線状又は枝分れ原子配列」の一部として、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基(例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基で置換された有機基を含むものと定義される。例えば、4-メチルペント-1-イル基はメチル基を含むC₆脂肪族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、4-ニトロブト-1-イル基はニトロ基を含むC₄脂肪族基であり、ニトロ基が官能基である。脂肪族基は、同一又は相異なるものであってよい1以上のハロゲン原子を含むハロアルキル基であり得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1以上のハロゲン原子を含む脂肪族基には、ハロゲン化アルキルであるトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、クロロジフルオロメチル、ヘキサフルオロイソプロピリデン、クロロメチル、ジフルオロビニリデン、トリクロロメチル、ブロモジクロロメチル、ブロモエチル、2-ブロモトリメチレン(例えば、-CH₂CHBrCH₂-)などがある。脂肪族基のさらに他の例には、アリル、アミノカルボニル(即ち、-CONH₂)、カルボニル、2,2-ジシアノイソプロピリデン(即ち、-CH₂C(CN)₂CH₂-)、メチル(即ち、-CH₃)、メチレン(即ち、-CH₂-)、エチル、エチレン、ホルミル(即ち、-CHO)、ヘキシル、ヘキサメチレン、ヒドロキシメチル(即ち、-CH₂OH)、メルカプトメチル(即ち、-CH₂SH)、メチルチオ(即ち、-SCH₃)、メチルチオメチル(即ち、-CH₂SCH₃)、メトキシ、メトキシカルボニル(即ち、CH₃OCO-)、ニトロメチル(即ち、-CH₂NO₂)、チオカルボニル、トリメチルシリル(即ち、(CH₃)₃Si-)、t-ブチルジメチルシリル、3-トリメトキシシリルプロピル(即ち、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂-)、ビニル、ビニリデンなどがある。さらに他の例としては、C₁~C₁₀脂肪族基は1以上で10以下の炭素原子を含む。メチル基(即ち、CH₃-)はC₁脂肪族基の例である。デシル基(即ち、CH₃(CH₂)₉-)はC₁₀脂肪族基の例である。

【0043】

本明細書中で使用する「ヘテロアリール」という用語は、芳香環の1以上の炭素原子が窒素、酸素、ホウ素、セレン、リン、ケイ素又は硫黄のようなヘテロ原子で置き換えられた芳香環又は不飽和環をいう。ヘテロアリールは、単一の芳香環、複数の芳香環、又は1以上の非芳香環と結合した1以上の芳香環であり得る構造をいう。複数の環を有する構造では、環は互いに縮合していてもよく、共有結合していてもよく、或いはエーテル部分、メチレン部分又はエチレン部分のような共通の基に結合していてもよい。共通の結合基はまた、フェニルピリジルケトンの場合のようにカルボニルであってもよい。本明細書中で使用する場合、チオフェン、ピリジン、イソキサゾール、ピラゾール、ピロール、フランなどの環又はこれらの環のベンゾ縮合類似体は、「ヘテロアリール」という用語によって定義される。

【0044】

本明細書中で使用する「アリール」という用語は、単一の芳香環又は複数の芳香環であり得る芳香族置換基をいう。複数の芳香環は互いに縮合しているか、共有結合しているか、或いはエーテル部分、メチレン部分又はエチレン部分のような共通の基に結合している。芳香環としては、特にフェニル、ナフチル、アントラセニル及びビフェニルが挙げられる。特定の実施形態では、アリールは1~200の炭素原子、1~50の炭素原子、又は1~20の炭素原子を有する。

【0045】

本明細書中で使用する「アルキル」という用語は、枝分れ又は枝なしで飽和又は不飽和の非環状炭化水素基である。好適なアルキル基には、例えは、メチル、エチル、n-プロ

10

20

30

40

50

ピル、イソプロピル、2-プロペニル(又はアリル)、ビニル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチル(又は2-メチルプロピル)などがある。特定の実施形態では、アルキルは1~200の炭素原子、1~50の炭素原子、又は1~20の炭素原子を有する。

【0046】

本明細書中で使用する「シクロアルキル」という用語は、単一の環又は複数の縮合環を有する飽和又は不飽和の環状非芳香族炭化水素基である。好適なシクロアルキル基には、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクテニル、ビシクロオクチルなどがある。特定の実施形態では、シクロアルキルは3~200の炭素原子、3~50の炭素原子、又は3~20の炭素原子を有する。

【0047】

本明細書中に記載される任意の数値は、低い値と高い値との間に少なくとも2単位のひらきがあれば、低い値から高い値まで1単位ずつ大きくなる値をすべて含む。例えば、成分の量又はプロセス变量(例えば、温度、圧力、時間など)の値が1~90、好ましくは20~80、さらに好ましくは30~70であると述べられた場合、本明細書中には15~85、22~68、43~51、30~32などの値が明記されたものと想定されている。1より小さい値については、1単位は場合に応じて0.0001、0.001、0.01または0.1であると考えられる。これらは明確に意図しているものの例示に過ぎず、記載された最低値と最高値の間の数値の可能な組合せはすべて、本願において同様に明記されていると考えるべきである。

【実施例】

【0048】

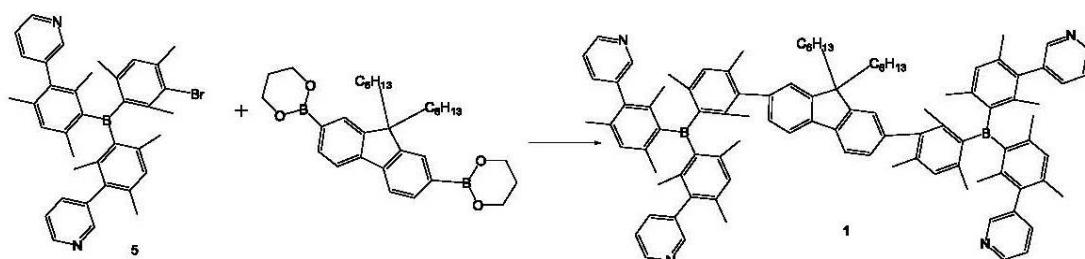
実施例1~11は、本発明の化合物及びこれらを製造する際に使用した中間体の合成法を記載している。すべての試薬は、特記しない限り、Aldrich Chemical Co. (ミルウォーキー、米国ウィスコンシン州)及びAcros Organics社から購入し、それ以上精製せずに使用した。すべての化合物は¹H-NMRによって特性決定し、示された構造に対応することが判明した。

【0049】

実施例1：化合物1の合成

【0050】

【化16】



50mLの三つ口丸底フラスコに、0.6g(1mmol)の化合物5(正確な質量:600.23)、0.2511g(0.4998mmol、純度97%)の9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ビス(トリメチレン-ボレート)(正確な質量:502.34)、10.2mg(0.045mmol)のPd(OAc)₂、66mg(0.16mmol)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(使用前にアセトンから再結晶した)、11.1g(15mmol)のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(20wt%水溶液)及び35mLのトルエンを仕込んだ。混合物を脱気し、Arで3回バージした。フラスコをAr雰囲気下に保ちながら、攪拌及び加熱を開始し、75で48時間継続した。次いで、溶液を室温に放冷し、水(20mL)を添加した。有機層を分離し、水性相を廃棄した。有機相を水(30mL×2)及びブライン(30

10

20

30

40

50

$\text{mL} \times 1$) で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。次いで、溶液を濃縮し、40 g のシリカゲルカラム及び酢酸エチル / ヘキサン 80 ~ 100 % 溶離溶媒を使用する Teledyne Isco COMBIFLASH (登録商標) 液体クロマトグラフィーシステムによって精製した。このプロセスを 3 回繰り返して最終生成物 (正確な質量: 1374.88) を得た。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.57 (ブロード二重線, 4 H)、8.35 (m, 4 H)、7.71 (ブロード三重線, 2 H)、7.48 及び 7.37 (ブロード多重線, 8 H)、6.95 (ブロード多重線, 10 H)、1.98 (多重線, 58 H)、1.0 (ブロード, 12 H)、0.76 (t, 2 H)、0.66 (ブロード多重線, 8 H)。 Maldi ($\text{M}^+ = 1375.7616$)。

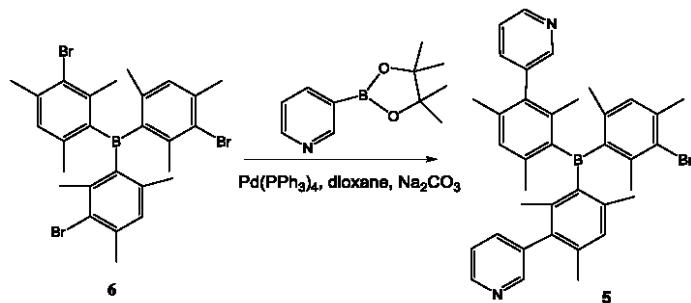
【0051】

10

実施例 2 : 化合物 5 の合成

【0052】

【化17】



20

フラスコ内において、トリス (プロモメチル) ボラン (6) (11.1 g、18.4 mmol) 及び 7.57 g の 3 - ピリジルボロン酸ピナコールエステル (36.9 mmol) を 20 mL の Na_2CO_3 溶液 (2 N) と共に 50 mL のジオキサンに添加した。フラスコを排気し、アルゴンで 3 回バージした。次いで、160 mg の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を添加し、フラスコを排気し、アルゴンで 3 回バージした。反応混合物を 90 °C で 48 時間加熱した。反応物を室温に冷却した後、回転蒸発によってジオキサンを除去した。残留物を CH_2Cl_2 (50 mL) に再溶解し、水 (50 mL × 2) 及びブライン (50 mL) で抽出し、無水 MgSO_4 上で乾燥し、減圧下で濃縮した。粗生成物をさらに、EtOAc / Hex (0 ~ 100 %) を溶離溶媒として使用しながらシリカゲル上で精製した。35 %、60 % 及び 100 % EtOAc で、それぞれモノ付加物、ジ付加物及びトリ付加物を集めた。二置換生成物に関する $^1\text{H NMR}$: ^1H (CDCl_3 , RT) 8.56 (m, 2 H)、8.34 (m, 2 H)、7.45 (m, 2 H)、7.34 (m, 2 H)、6.90 (m, 3 H)、2.4 ~ 1.62 (複数の多重線, 27 H)。

30

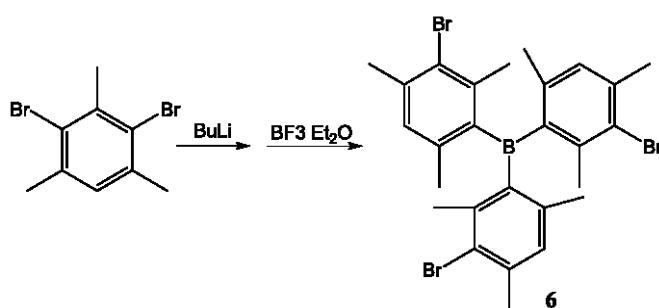
【0053】

実施例 3 : 化合物 6 の合成

【0054】

40

【化18】



10

乾燥 Et_2O (400 mL) 中の 2,4-ジブロモメシレン (13.9 g, 50 mmol) 溶液に、n-BuLi のヘキサン溶液 (1.6 M, 31.25 mL, 50 mmol) を -78°C で滴下した。反応混合物を 0°C まで放温し、20 分間攪拌した。混合物に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.0 mL, 15.8 mmol) を -78°C で添加した。反応混合物を 1 時間かけて室温まで温め、一晩攪拌した。水の添加後、混合物を Et_2O で抽出した。抽出液をブラインで洗浄し、無水 MgSO_4 上で乾燥し、減圧下で濃縮することで、黄色がかった油状物を得た。残留物を Et_2O に溶解し、MeOH を添加した。一晩にわたり、溶媒を蒸発させ、結晶を生成させた。白色の結晶を吸引濾過によって集め、MeOH で洗浄して化合物 6 (4.53 g、収率 47.7%) を得た。 ^1H (テトラクロロエタン- d_2 , 120) 6.9 (s, 3H)、1.8 (s, 9H)、1.5 (s, 9H)、1.3 (s, 9H)。 ^1H (テトラクロロエタン- d_2 , 30)、6.9 (bs+s, 3H)、1.8 (s, 9H)、1.59 (d, 4.5H)、1.48 (d, 4.5H)、1.35 (d, 4.5H)、1.15 (d, 4.5H)。 ^{13}C (テトラクロロエタン- d_2 , 120) 146.2、139.8、139.7、138.9、131.0、126.9、24.4、24.3、24.4。

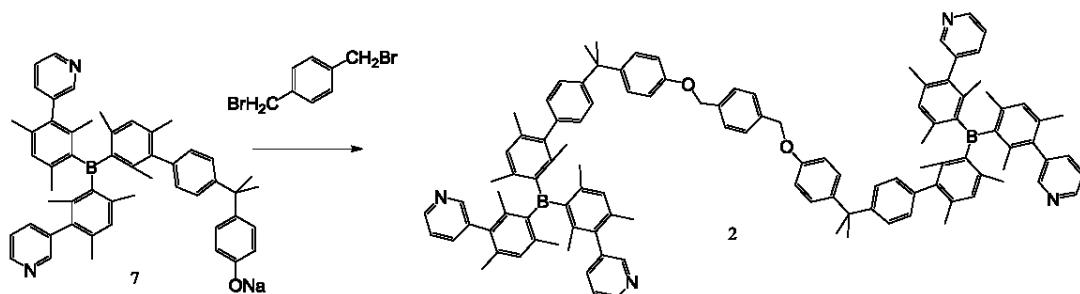
【0055】

実施例4：化合物2の合成

30

【0056】

【化19】



40

ジブロモ-p-キシレンを使用前にトルエンから再結晶した。化合物 7 (0.2 g, 0.26 mmol) を 15 mL のトルエンに溶解し、共沸的に乾燥した。次いで、0.0316 g (0.12 mmol) のジブロモ-p-キシレンを一つまみのテトラブチルアンモニウムヨージドと共に添加した。反応物を一晩還流した。2日目、冷却後にトルエンを 10 mL の水で抽出し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。回転蒸発後に粗生成物を得た。1.2 g のシリカゲルカラム及び THF / ヘキサン 30 ~ 100% 溶離溶媒を使用する Telodyne Isco COMBIFLASH (登録商標) 液体クロマトグラフィーシステムに

50

よって粗生成物を精製することで、化合物 2 (正確な質量: 1566.90)を得た。¹
 ^1H (C D C 1₃) 8.54 (dd, 4H)、8.39-8.24 (m, 4H)、7.51-7.41 (ブロードm, 4H)、7.41-7.30 (ブロードm, 6H)、7.25-7.13 (m, 4H)、7.09 (t, 4H)、6.78 (t, 4H)、6.99-6.81 (10H)、5.06 (ブロードd, 4H)、2.16-1.90 (m, 42H)、1.86-1.61 (m, 24H)、Maldi (M⁺ = 1568.7839)。

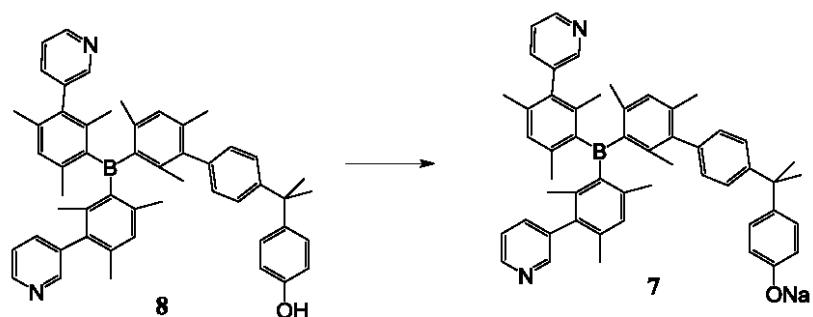
【0057】

実施例 5：化合物 7 の合成

【0058】

【化 20】

10



20

化合物 8 (0.53 g, 0.7236 mmol) をメタノールに溶解し、メタノール中のナトリウムメトキシド (0.48~0.52 M) 1.39 mL を添加した。室温で 1 時間攪拌した後、試料を採取し、回転蒸発を用いてメタノールを除去した後に DMSO 中での 1H によって分析した。ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 0.18 μL を添加した。さらに 1 時間攪拌した後、溶液を蒸発させ、次の段階のために N_2 でパージしたグローブボックス内で貯蔵した。¹ H (DMSO) 8.53 (ブロード二重線, 2H)、8.24 (ブロードm, 2H)、7.46 (m, 4H)、7.21 (m, 2H)、6.41 (m, 7H)、6.65 (t, 2H)、1.97 (m, 21H)、1.68 (m, 12H)。

30

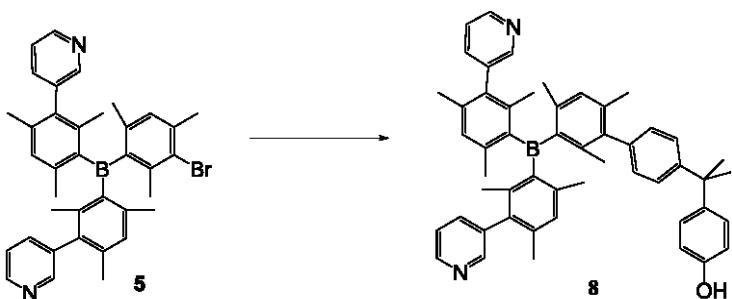
【0059】

実施例 6：化合物 8 の合成

【0060】

【化 21】

40



50 mL の三つ口丸底フラスコに、3.08 g (4.97 mmol) の化合物 5、1.84 g の BPA ボロンエステル (5.4 mmol)、8.4 mg (0.037 mmol) の Pd(OAc)₂、54.56 mg (0.13 mmol) の 2-ジシクロヘキシルホスフ

50

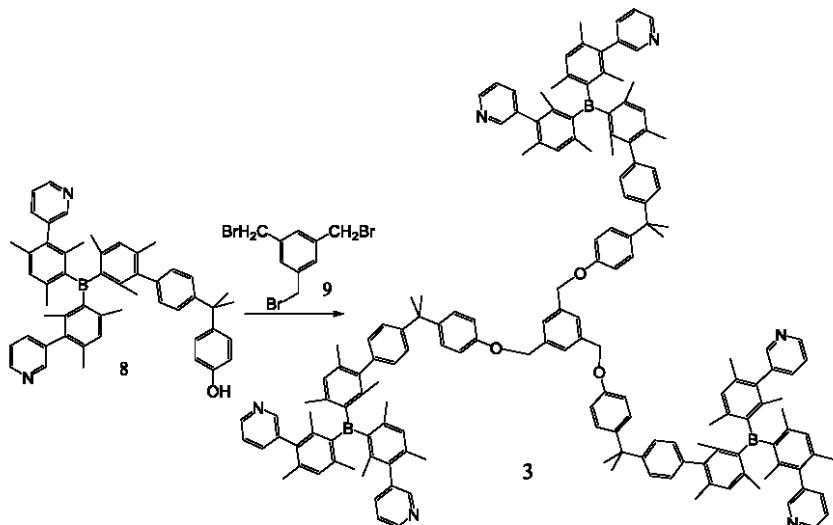
イノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル (使用前にアセトンから再結晶した) 、 9 . 17 g (12 . 5 mmol) のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (20 wt % 水溶液) 、 9 . 17 g の水及び 50 mL のトルエンを仕込んだ。混合物を脱気し、 Ar で 3 回ページした。フラスコを Ar 雾囲気下に保ちながら、 搅拌及び加熱を開始し、 75 で 20 時間継続した。次いで、 溶液を室温に放冷し、 水 (20 mL) を添加した。有機層を分離し、 水性相を廃棄した。有機相を水 (50 mL × 2) 及びブライン (50 mL × 1) で洗浄し、 Na₂SO₄ 上で乾燥した。次いで、 溶液を濃縮し、 120 g (× 2) のシリカゲルカラム及び酢酸エチル / ヘキサン 0 ~ 100 % 溶離溶媒を使用する Telodyne Isco COMBI FLASH (登録商標) 液体クロマトグラフィーシステムによって精製した。 ¹H (DMSO) 9 . 20 (s , 1 H , OH) 、 8 . 53 (ブロード二重線 , 2 H) 、 8 . 24 (ブロード m , 2 H) 、 7 . 46 (m , 4 H) 、 7 . 21 (m , 2 H) 、 6 . 41 (m , 7 H) 、 6 . 65 (t , 2 H) 、 1 . 97 (m , 21 H) 、 1 . 68 (m , 12 H) 。

【 0061 】

実施例 7 : 化合物 3 の合成

【 0062 】

【 化 22 】



化合物 8 (0 . 5208 g 、 0 . 7099 mmol) を 0 . 02 g の NaH (0 . 83 mmol) と共に 20 mL の THF に添加した。室温で 1 時間搅拌した後、 0 . 078 g (0 . 21 mmol) のトリブロモメチレンを添加した。反応物を窒素下で一晩還流した。濃縮後、 12 g のシリカゲルカラム及び THF / ヘキサン 30 ~ 100 % 溶離溶媒を使用する Telodyne Isco COMBI FLASH (登録商標) 液体クロマトグラフィーシステムによって粗生成物を精製した。 ¹H (CDCl₃) 8 . 52 (d , 6 H) 、 8 . 30 (m , 6 H) 、 7 . 49 - 7 . 37 (ブロード m , 6 H) 、 7 . 36 - 7 . 26 (ブロード m , 6 H) 、 7 . 26 - 7 . 09 (ブロード m , 9 H) 、 7 . 06 (t , 3 H) 、 6 . 86 (ブロード m , 17 . 63 H) 、 6 . 70 (t , 2 H) 、 5 . 03 (ブロード s , 6 H) 、 2 . 16 - 1 . 90 (m , 63 H) 、 1 . 86 - 1 . 61 (m , 36 H) 。 Maldi (M⁺ = 2312 . 5358) 。

【 0063 】

実施例 8 : 化合物 9 の合成

【 0064 】

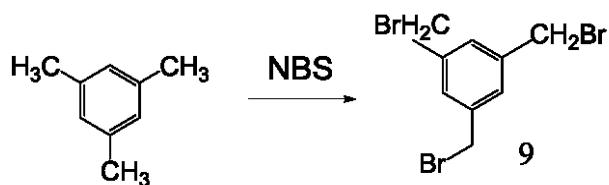
10

20

30

40

【化23】



10

2 g (16.6 mmol) のメシチレン、9 g (0.05 mol) のNBS、0.088 g の過酸化ベンゾイル (BPO) 及び 50 mL のベンゼンを含む溶液を加熱還流して反応を開始させた。次いで、反応物を一晩還流し、室温に放冷した。濾過後、濾液を水で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。濃縮によって無色の結晶を得た。この粗生成物をエタノール / ヘキサン (1:1) から 2 回再結晶し、0.85 g の生成物を得た。 ^1H (CDCl_3) 7.38 (s, 3H)、4.47 (s, 6H)。

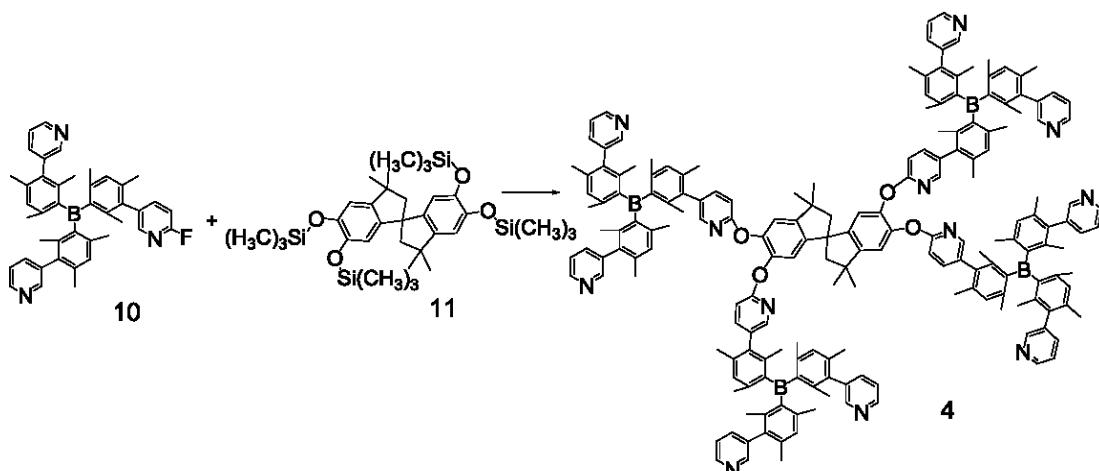
【0065】

実施例9：化合物4の合成

【0066】

【化24】

20



30

三つ口丸底フラスコ内において、化合物 10 (0.80 g、1.30 mmol、6.9 eq v.) 及び 0.1185 g (0.1883 mmol、1.0 eq v.) のシリレートテトラフェノールを室温で合わせた。このフラスコに、10 mL の無水 DMF 及び 3 mL の無水トルエンを添加した。フラスコをアルゴン流下で 130 °C に加熱した。トルエンの除去後、極めて少量の無水 CsF (0.1 g) を添加した。温度を 140 °C に上昇させた。反応をシリカゲル TLC ($\text{THF}/\text{Hex} = 1/1 \sim 3/1$) によってモニターした。そして、反応物を 2 週間加熱攪拌した。反応混合物を室温に冷却した後、それを 10 mL の水中に投下した。塩化メチレン (5 mL) を用いて固体を抽出した。有機層を 5 mL ($\times 2$) の水及び 5 mL ($\times 1$) のブラインで洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥した。ロトエバボレーターによって溶媒を除去した。粗生成物を、 THF/Hex (1/1 ~ 6/1) を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって分離した。約 0.25 g の茶色がかった固体を得た。この生成物を分取 TLC によって複数回精製し、わずかにベージュ色の固体 (20 mg)を得た (正確な質量: 2729.49)。 ^1H NMR (CDCl_3) : 8.56 (ブロード s, 8H)、8.36 (ブロード s, 8H)、7.78 (ブロード s, 4H)、7.57 - 7.03 (ブロード m, 21H)、6.99 - 6.54 (ブロード s, 50

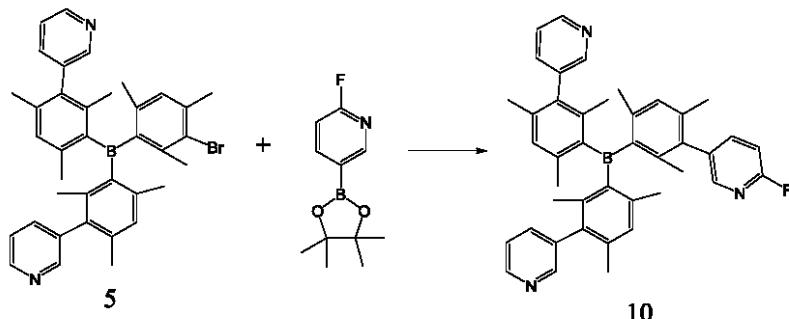
, 1 H) 、 3 . 9 3 (ブロード s , 4 H) 、 2 . 4 2 (ブロード s , 4 H) 、 2 . 3 7 (s , 1 2 H) 、 2 . 2 3 - 1 . 5 5 (ブロード m , 9 2 H) 、 1 . 5 - 1 . 3 1 (ブロード m , 1 6 H) 。 M a l d i (M^+ = 2 7 2 9 . 5 7 3 0) 。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 0 : 化合物 1 0 の合成

【 0 0 6 8 】

【 化 2 5 】



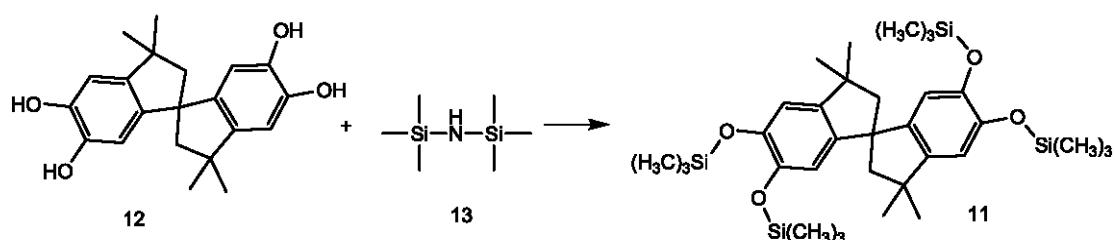
プロモメシチル - ビス (3 - ピリジルメシチル) ボラン (化合物 5) (0 . 6 g 、 1 . 0 m m o l) 及び 0 . 2 8 9 9 g (1 . 3 m m o l) の 2 - フルオロ - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - [1 , 3 , 2] - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジンを 2 m L の Na_2CO_3 溶液 (2 N) と共に 5 m L の ジオキサンに合わせた。反応器を排気し、アルゴンで 3 回バージした。 $Pd(PPh_3)_4$ (3 ~ 5 m g) を溶液中に添加し、脱気し、再びアルゴンで満たした。反応物をアルゴン下 9 0 °C で 4 8 時間還流した。回転蒸発によってジオキサンを除去し、得られた混合物を CH_2Cl_2 (2 0 m L) に再溶解し、水 (2 0 m L × 2) 及びブライン (2 0 m L) で抽出し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。濃縮後、ヘキサン / 酢酸エチルを溶離溶媒として使用しながら、 *T* e *l* *e* *d* *y* *n* *e* *I* *s* *c* *o* *C* *O* *M* *B* *I* *F* *L* *A* *S* *H* (登録商標) 液体クロマトグラフィーシステムを用いて 8 0 g のアルミニカラムで精製することで、 0 . 4 6 g の生成物を得た。 1H N M R ($CDCl_3$) : 8 . 5 8 (d , 2 H) 、 8 . 3 6 (d , 2 H) 、 8 . 0 1 - 7 . 8 6 (m , 1 H) 、 7 . 6 2 - 7 . 3 0 (m , 5 H) 、 7 . 0 5 - 6 . 7 4 (t , t , d , 4 H) 、 2 . 1 7 - 1 . 9 1 (m , 1 8 H) 、 1 . 8 8 - 1 . 6 8 (m , 9 H) 。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 1 : 化合物 1 1 の合成

【 0 0 7 0 】

【 化 2 6 】



スピロビスインダンテトラフェノール (化合物 1 2 、 3 . 4 g 、 1 0 m m o l 、 正確な質量 : 3 4 0 . 1 7) を 4 g (2 4 . 8 m m o l) のヘキサメチルジシラザン (化合物 1 3 、 分子量 : 1 6 1 . 3 9) に添加し、 1 2 0 ~ 1 2 5 °C で一晩還流した。最初は懸濁液

であったが、約1時間後には透明な溶液に変わった。過剰量のヘキサメチルジシラザンを蒸留により除去して最終生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃) : 6.6 (s, 2H)、6.2 (s, 2H)、2.2 (dd, 4H)、1.34 (s, 6H)、1.30 (s, 6H)、0.24 (s, 18H)、0.18 (s, 18H)。

【0071】

以上、本明細書中には本発明の若干の特徴のみを例示し説明してきたが、当業者には数多くの修正及び変更が想起されるであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は本発明の真の技術思想に含まれるこのような修正及び変更のすべてを包含することを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 イー , シン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州・95032、ロス・ガトス、マグネソン・ループ、1678
0番

(72)発明者 リュー , ジー

アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、セイジモント・コート、1265番

審査官 井上 典之

(56)参考文献 特表2005-501372 (JP, A)

特開2000-290645 (JP, A)

特開2003-031368 (JP, A)

特開2006-056821 (JP, A)

特開2006-302636 (JP, A)

特開2003-234192 (JP, A)

特開2007-070282 (JP, A)

国際公開第2005/062675 (WO, A1)

国際公開第2005/062676 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07F

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)