(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월11일
(11) 등록번호 10-2818946
(24) 등록일자 2025년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H10H 20/851* (2025.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H10H 20/8512 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2022-7029779
(22) 출원일자(국제) 2021년03월13일
심사청구일자 2022년08월29일
(85) 번역문제출일자 2022년08월29일
(65) 공개번호 10-2022-0130792
(43) 공개일자 2022년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/022254
(87) 국제공개번호 WO 2021/188392
국제공개일자 2021년09월23일
(30) 우선권주장
62/992,761 2020년03월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190067184 A

(73) 특허권자
닛토덴코 가부시키가이샤
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
정 스권
미국 캘리포니아주 92129 샌디에고 오렌지 헤이븐 플레이스 8390
햄메이커 제프리 알.
미국 캘리포니아주 92126 샌디에고 케이샤 테라스 7417
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

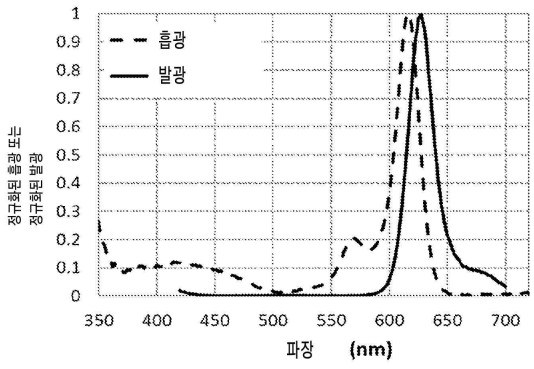
전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **보론 함유 환형 방출 화합물 및 이를 함유하는 색변환 필름**

(57) 요 약

본 발명은 청색광을 흡수하는 나프탈산 유도체에 공유 결합된 BODIPY 부분을 포함하는 신규한 광발광 복합체, 및 이를 이용한 색변환 필름, 백라이트 유닛에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 2211/1022 (2013.01)
C09K 2211/1033 (2013.01)
C09K 2211/1055 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)
(72) 발명자
루우 히엡
미국 캘리포니아주 92078 샌마르코스 에지워터 드라이브 667
사스카 잔
미국 펜실베니아주 16803 스테이지 칼리지 크리클우드 드라이브 713
왕 펑
미국 캘리포니아주 92126 샌디에고 대플 웨이 12062

명 세 서

청구범위

청구항 1

청색광을 흡수하는 나프탈산 유도체;

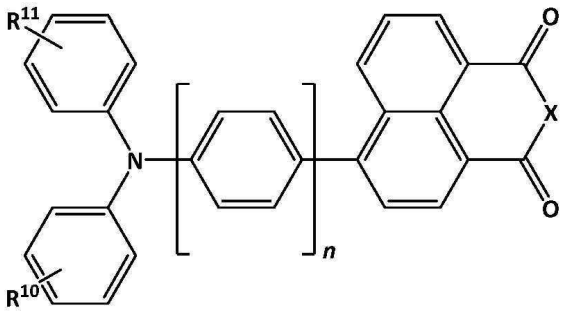
보론-디피로메텐(BODIPY) 부분; 및

상기 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유적으로 연결하는 연결기;를 포함하는 광발광 복합체로서:

상기 청색광을 흡수하는 나프탈산 유도체는 이하 식으로 나타내어지고,

상기 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, BODIPY 부분에 에너지를 전달하고, 상기 BODIPY 부분은 나프탈산 유도체로부터 에너지를 흡수하고 제 1 파장보다 높은 광 에너지를 방출하고; 또한

80% 보다 큰 방출 양자 수율을 갖는 광발광 복합체.



(여기서, X는 NR^9 또는 O이고;

R^9는 H, 치환된 아릴, 또는 연결기이고;

n은 0 또는 1이고;

R^{10}은 H, 메틸, 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합 또는 연결기이고;

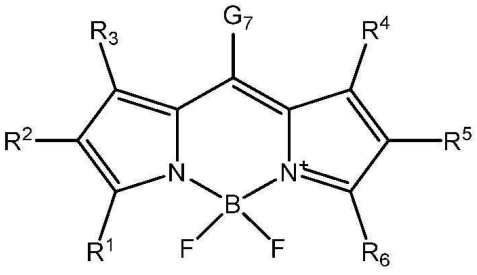
R^{11}은 H, 또는 메틸이고;

연결기는 치환된 에스테르기, 치환된 아랄킬기 또는 무치환의 아랄킬기이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 BODIPY 부분은 하기 식으로 나타내어지는 광발광 복합체.



[여기서, R^1 및 R^6는 독립적으로 H, 알킬기, 알켄기, 또는 알킨기이고;

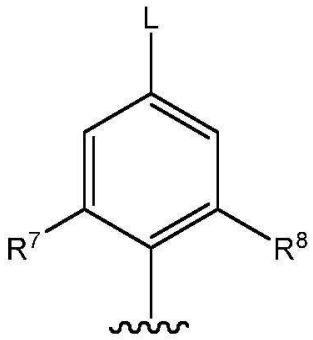
R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 C_1-C_2 알킬이고;

R^2 및 R^5는 독립적으로 H, 알킬기, 알켄기, 알킨기, 시아노(-CN), 알킬에스테르 또는 아릴에스테르이고;

R^1 및 R^2가 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

R^5 및 R^6가 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

G^7은 L 또는 이하의 식이다.



(여기서, R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 메틸, 플루오라이드, 클로라이드, 또는 알콕시기이고; 또한

L은 연결기를 나타낸다)]

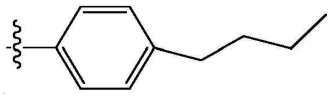
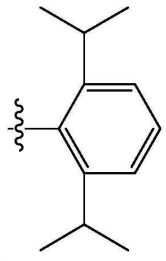
청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

X는 NR^9이고, n은 0이고, R^9는 치환된 아릴이고, R^{10}은 치환된 에스테르 연결기이고, R^{11}은 H인 광발광 복합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

R^9는  또는  인 광발광 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

X는 NR^9이고, n은 0 또는 1이고, R^9는 연결기이고, R^{10}은 H이며, R^{11}은 H인 광발광 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

X는 NR^9이고, n은 0 또는 1이고, R^9는 연결기이고, R^{10}은 메틸이며, R^{11}은 메틸인 광발광 복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

X는 NR^9이고, n은 1이고, R^9는 연결기이고, R^{10}은 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합이고, R^{11}은 H인 광발광 복합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

X는 O이고, n은 1이고, R^{10}은 연결기이고, R^{11}은 H인 광발광 복합체.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 알킬에스테르 또는 아릴에스테르이고, R^7 및 R^8은 메틸이며, L은 연결기인 광발광 복합체.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 시아노이고, R^7 및 R^8은 메틸이며, L은 연결기인 광발광 복합체.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 아릴에스테르이고, R^7 및 R^8은 독립적으로 메틸, 플루오라이드, 클로라이드 또는 메톡시기이며, L은 연결기인 광발광 복합체.

청구항 12

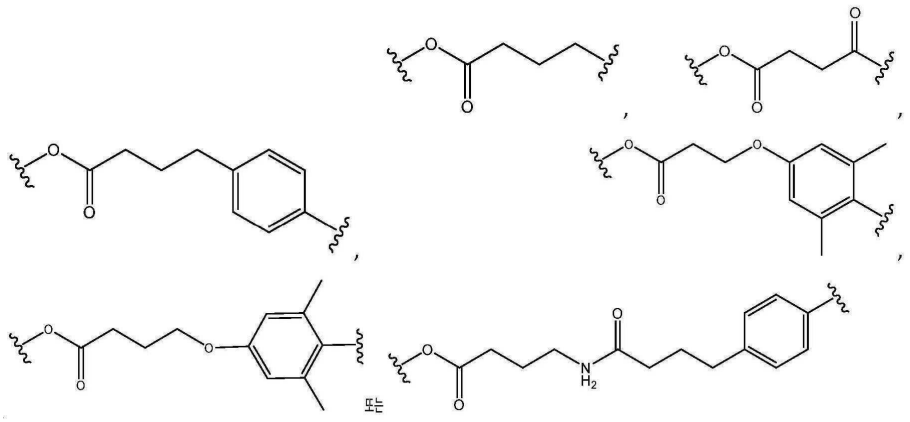
제 2 항에 있어서,

R^1 및 R^2는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고, R^3 및 R^4는 H 또는 메틸이고, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고, R^7 및 R^8은 H, 메틸, 플루오라이드, 클로라이드, 또는 메톡시기이며, L은 연결기인 광발광 복합체.

청구항 13

제 1 항, 제 2 항, 및 제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

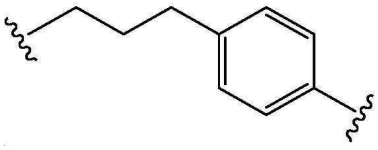
상기 연결기는



인 광발광 복합체.

청구항 14

제 1 항, 제 2 항, 및 제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

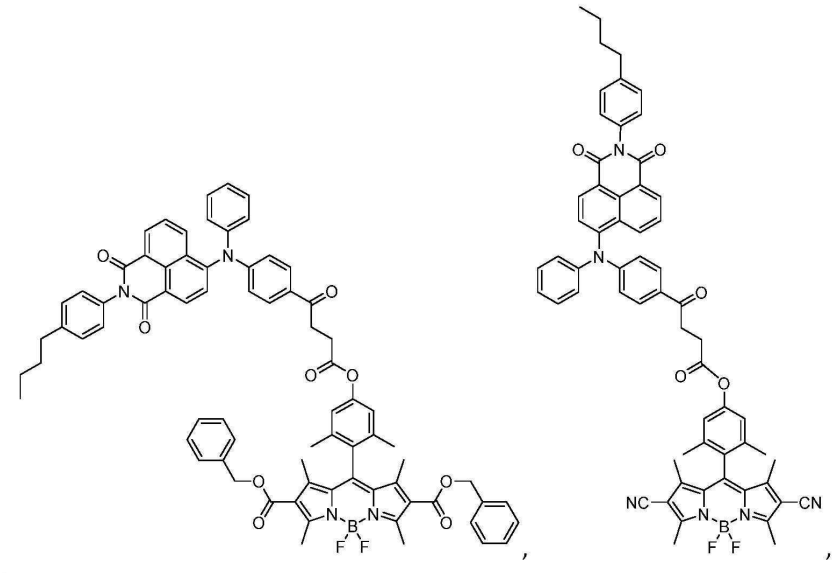


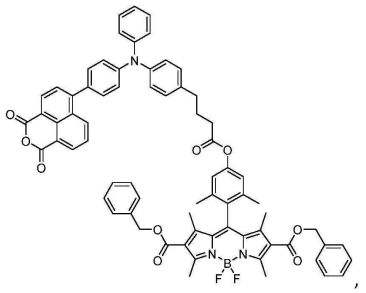
상기 연결기는 인 광발광 복합체.

청구항 15

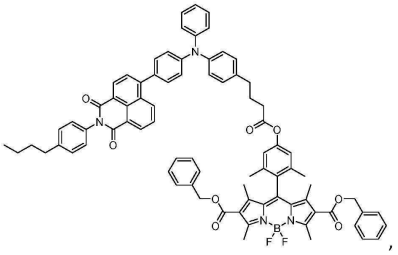
제 1 항, 제 2 항, 및 제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합체는 이하의 구조 중 하나인 광발광 복합체.

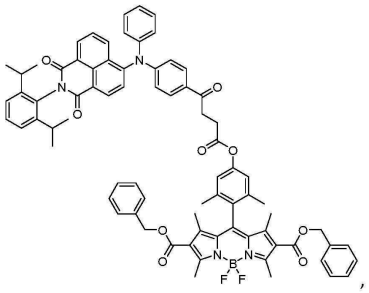




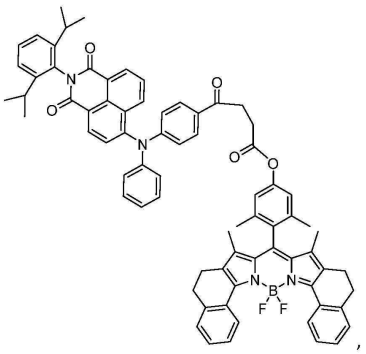
,



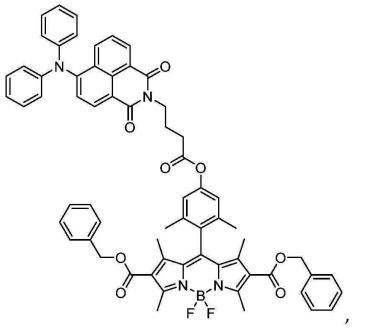
,



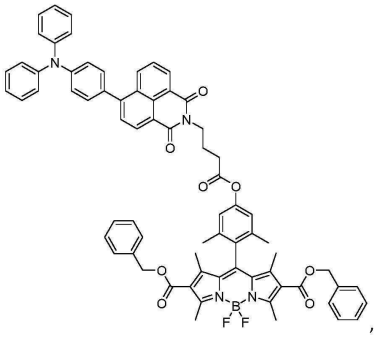
,



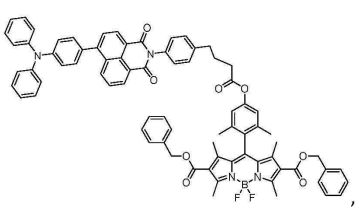
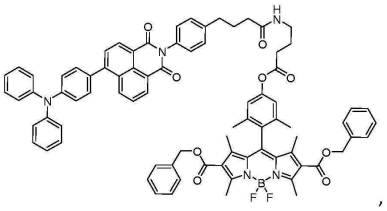
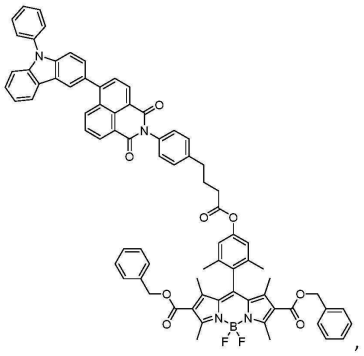
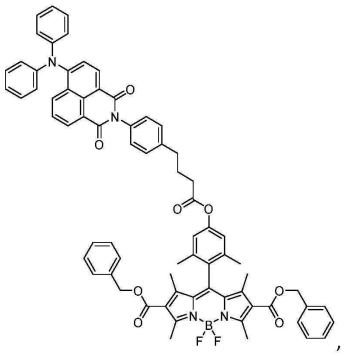
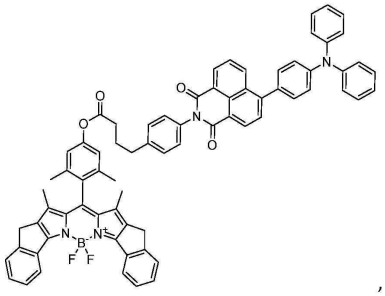
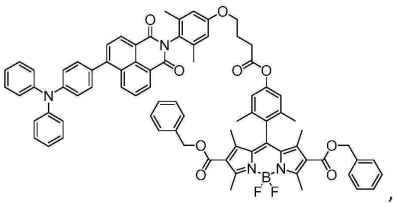
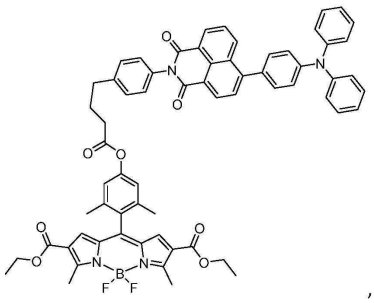
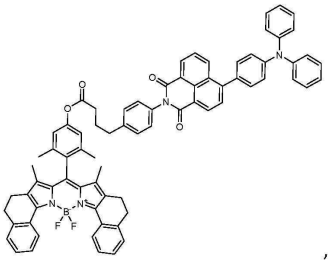
,

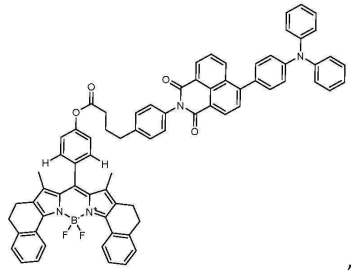
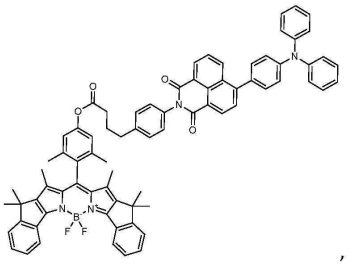
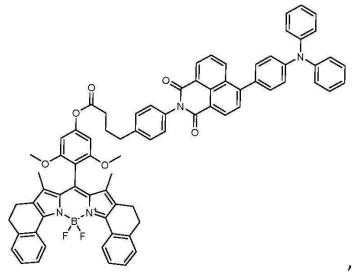
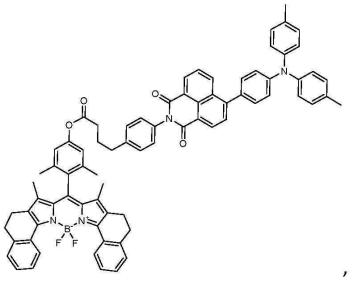
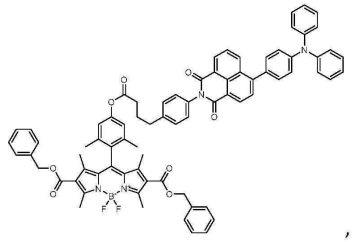
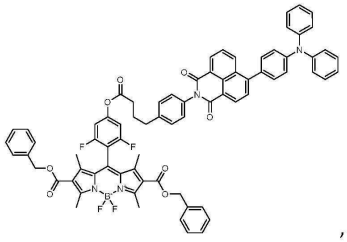
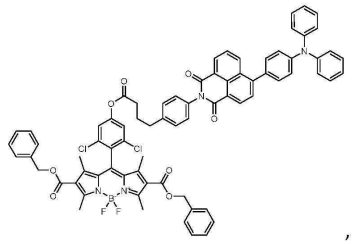
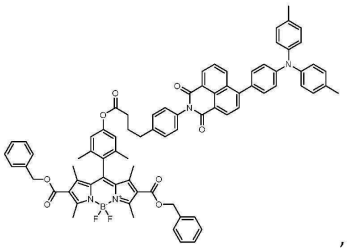
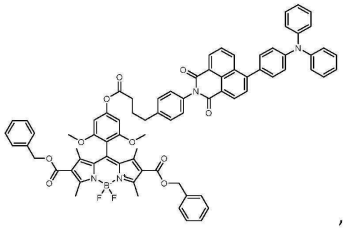
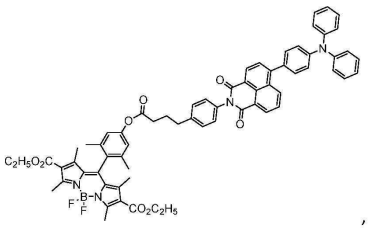
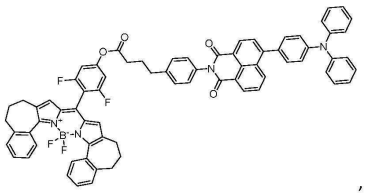
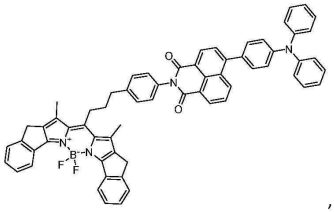
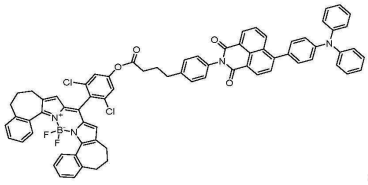


,



,


,

,

,

,

,

,

,

,


,

,

,

,

,

,

,

,

, 또는

,

,

, 또는

.

청구항 16

투명 기판층,

수지 매트릭스를 포함하는 색변환층, 및

상기 수지 매트릭스 내에 분산된 제 1 항, 제 2 항, 및 제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 광발광 복합체를 포함하는 색변환 필름.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

일중항 산소 켄쳐 또는 라디칼 스캐빈저를 추가로 포함하는 색변환 필름.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 필름의 두께는 10㎛~200㎛인 색변환 필름.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 필름은 400nm~480nm 파장 범위에서 광을 흡수하고, 510nm~560nm 파장 범위, 또는 575nm~645nm 파장 범위에서 광을 방출하는 색변환 필름.

청구항 20

제 16 항에 기재된 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛.

청구항 21

제 20 항에 기재된 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] (관련 출원의 상호참조)

[0002] 본 출원은 2020년 3월 20일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/992,761의 이익을 주장하면, 그 전체를 참고로 본원에 포함한다.

[0003] 본 발명은 색변환 필름, 백라이트 유닛, 및 이를 포함하는 디스플레이 장치에 사용하기 위한 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 색 재현에 있어서, 가뮤트(gamut) 또는 컬러 가뮤트는 텔레비전이나 모니터 등의 장치에 사용할 수 있는 색상의 특정한 완전 서브셋이다. 예를 들면, 디스플레이를 통해 보여진 가시적 색상의 보다 사실적인 표현을 제공하고, 브로드한 색상 가뮤트를 제공하기 위해 순수한 스펙트럼 기본 색상을 사용하여 달성된 와이드 가뮤트 색 공간인 Adobe™ Red Green Blue(RGB)가 개발되어 있다. 와이드 가뮤트를 제공할 수 있는 장치는, 디스플레이가 보다 생생한 색상을 나타내게 할 수 있다고 여겨진다.

[0005] 고화질 대형 스크린 디스플레이가 보편화됨에 따라, 고성능, 슬림화 및 고기능 디스플레이에 대한 요구가 증가하고 있다. 현재의 발광 다이오드(LED)는 백색 광원을 얻기 위해서는 녹색 형광체, 적색 형광체 또는 황색 형광체를 여기한 청색 광원에 의해 얻어진다. 그러나, 현재 녹색 및 적색 형광체의 방출 피크의 반치전폭(FWHM)은 상당히 크고, 일반적으로 녹색 및 적색 스펙트럼이 중첩되고 서로 완전히 구별되지 않는 색상이 되게 하는, 40nm를 초과한다. 이 중첩은 색상 렌디션이 열악하고, 컬러 가뮤트를 열화시킨다.

[0006] 컬러 가뮤트의 열화를 교정하기 위해, LED와 결합하여 양자점을 포함한 필름을 사용하는 방법이 개발되어 있다. 그러나, 양자점의 사용에 문제가 있다. 첫째, 카드뮴 기반 양자점은 매우 독성이 강하여 건강 안전 문제로 인해

많은 국가에서 사용이 금지되고 있다. 둘째, 비카드뮴 기반 양자점은 청색 LED 광을 녹색 및 적색 광으로 변환하는데 매우 낮은 효율을 갖는다. 셋째, 양자점은 수분과 산소로부터 보호되기 위해 고가의 캡슐화 공정을 필요로 한다. 마지막으로, 생산 공정 동안에 크기 균일성을 제어하는 것이 곤란하기 때문에 양자점을 사용하는 비용이 높다.

발명의 내용

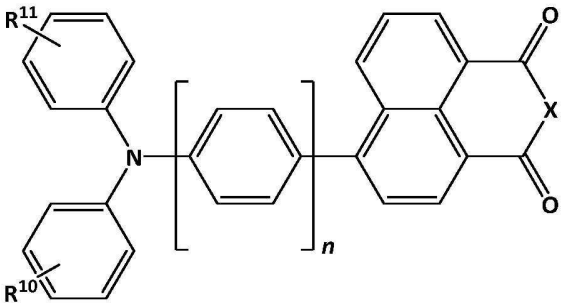
[0007] 본원에 기재된 광발광 복합체는 텔레비전, 컴퓨터 모니터, 스마트 장치 및 컬러 디스플레이를 이용하는 임의의 기타 장치에서 구별 가능한 색상 사이의 콘트라스트를 개선하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 광발광 복합체는 양호한 청색광 흡수 및 40nm 미만의 방출 대역의 반치전폭[FWHM]을 지닌 좁은 방출 대역폭을 갖는 신규한 색변환 염료 복합체를 제공한다. 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 제 1 파장의 광을 흡수하고 제 1 파장보다 두 번째로 높은 파장의 광을 방출한다. 본원에 개시된 광발광 복합체는 발광 장치에 사용하기 위한 색변환 필름에 이용될 수 있다. 본 발명의 색변환 필름은 색 스펙트럼 내의 중첩을 감소시킴으로써 색 열화를 저감시켜 고품질 색상 렌디션이 얻어진다.

[0008] 일부 실시형태는 광발광 복합체를 포함하며, 여기서 광발광 복합체는 청색광 흡수 부분: 치환된 에스테르를 포함하는 연결기; 및 보론-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 청색광 흡수 부분은 나프탈산 유도체를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 연결기는 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유 연결할 수 있다. 일부 실시형태에서, 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광을 흡수하고, BODIPY 부분에 에너지를 전달한다. 일부 실시형태에서, BODIPY 부분은 나프탈산 유도체로부터 에너지를 흡수하고 제 1 파장보다 높은 광 에너지를 방출한다. 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 80% 초과의 방출 양자 수율을 갖는다.

[0009] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 최대 40nm의 반치전폭[FWHM]을 갖는 방출 대역을 가질 수 있다.

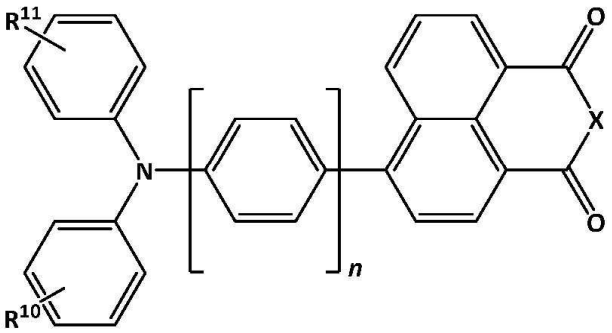
[0010] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 청색광 흡수 부분의 여기 피크와 BODIPY 부분의 방출 피크 사이의 차이인, 스토크스 시프트(Stokes shift)가 45nm 이상일 수 있다.

[0011] 일부 실시형태에서, 나프탈산 유도체는 하기 일반식일 수 있다:

[0012] 

[0013] 일부 실시형태에서, X는 치환된 질소(NR^9)일 수 있다. 일부 실시형태에서, X는 산소(O)일 수 있다. 일부 실시형태에서, n은 0 또는 1의 정수일 수 있다. 일부 실시형태에서, R^9는 H, 치환된 아릴, 치환된 아릴 연결기, 또는 치환된 에스테르 연결기로부터 선택될 수 있다. 일부 실시형태에서, R^{10}은 H, 메틸, 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합, 또는 치환된 에스테르 연결기로부터 선택될 수 잇고, R^{11}은 H 또는 메틸일 수 있다.

[0014] 일부 실시형태는 청색광 흡수 나프탈산 유도체; 보론-디피로메텐((BODIPY) 부분; 및 연결기를 포함하는 광발광 복합체를 포함하고, 상기 연결기는 나프탈산 유도체와 BODIPY 부분을 공유적으로 연결하고; 상기 청색광 흡수 나프탈산 유도체는 이하의 식으로 나타내어진다:



[0015]

[0016] 여기서, X는 NR^9 또는 O이고; 상기 R^9는 H, 치환된 아릴, 또는 연결기이고; 상기 n은 0 또는 1이고; 상기 R^{10}은 H, 메틸, 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합 또는 연결기이고; 상기 R^{11}은 H 또는 메틸이고; 상기 연결기는 치환된 에스테르기, 치환된 아랄킬기, 또는 무치환의 아랄킬기이고; 상기 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, BODIPY 부분에 에너지를 전달하며, 상기 BODIPY 부분은 나프탈산 유도체로부터 에너지를 흡수하고 제 1 파장보다 높은 광 에너지를 방출하며; 상기 광발광 복합체는 80% 초과의 방출 양자 수율을 갖는다.

[0017] 일부 실시형태는 색변환 필름을 포함하며, 상기 색변환 필름은 색변환층을 포함할 수 있고; 상기 색변환층은 수지 매트릭스를 포함하며; 및 본원에 기재된 바와 같은 적어도 하나의 광발광 복합체를 수지 매트릭스 내에 분산시킨다. 일부 실시형태에서, 색변환 필름은 1㎛~약 200㎛ 두께를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 색변환 필름은 400nm~약 480nm 범위의 청색광을 흡수하고, 510nm~약 560nm 파장 범위의 광을 방출할 수 있다. 또 다른 실시형태는 400nm~약 480 nm 범위의 청색광을 흡수하고 575nm~약 645nm 파장 범위에서 광을 방출할 수 있는 색변환 필름을 기재한다. 일부 실시형태에서, 색변환 필름은 투명 기판층을 더 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 투명 기판층은 두 개의 대향하는 면을 포함하고, 상기 색변환층은 상기 대향하는 면 중 하나에 배치된다.

[0018] 일부 실시형태는 색변환 필름을 제조하는 방법을 포함하고, 상기 방법은 상술한 광발광 복합체 및 바인더 수지 중 적어도 하나를 용매 내에 용해시키는 단계; 및 상기 혼합물을 대향하는 면의 투명 기판 중 하나에 적용하는 단계를 포함한다.

[0019] 일부 실시형태는 본원에 기재된 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛을 포함한다.

[0020] 일부 실시형태는 본원에 기재된 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치를 포함한다.

[0021] 본 출원은 우수한 컬러 가뮤트 및 발광 특성을 갖는 광발광 복합체, 상기 광발광 복합체를 이용한 색변환 필름의 제조 방법, 및 상기 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛을 제공한다. 이들 및 다른 실시형태가 이하에 더욱 상세히 기재된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 광발광 복합체의 일실시형태의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 2는 광발광 복합체의 일실시형태의 흡광 및 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 광발광 복합체 및 색변환 필름에서의 그것의 사용에 대해 설명한다. 광발광 복합체는 색변환 필름 내에서 하나 이상의 소망의 방출 대역폭의 전달을 향상시키고 개선시키는데 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 소망의 제 1 방출 대역폭의 전달을 향상시키고 제 2 방출 대역폭의 전달을 감소시킬 수 있다. 예를 들면, 색변환 필름은 2개 이상의 색상 사이의 콘트라스트 또는 강도를 향상시켜, 서로의 구별을 개선시킬 수 있다. 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 2색상 사이의 콘트라스트 또는 강도를 향상시켜, 서로로부터의 그들의 구별을 개선시킬 수 있다.

[0024] 본원에 사용된 바와 같이, 화합물 또는 화학 구조가 "치환되는" 것으로 언급되는 경우, 하나 이상의 치환기를

포함할 수 있다. 치환된 기는 비치환된 모 구조(parent structure)로부터 유도되고, 여기서 모 구조 상의 하나 이상의 수소 원자는 하나 이상의 치환기에 의해 독립적으로 대체되고 있다. 치환기는 모 기(parent group) 구조 상에 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 하나 이상의 형태에서, 치환기는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 또는 C_3-C_7 헤테로알킬로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

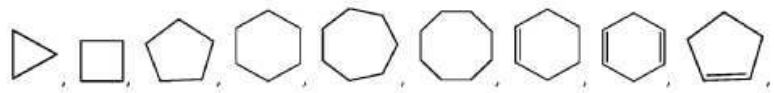
[0025] 본원에 사용된 용어 "알킬" 기는 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 갖지 않는 탄화수소기를 나타낸다. "알켄" 부분은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합(-C=C-)을 갖는 탄화수소기를 나타내고, "알킨" 부분은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합(-C≡C-)을 갖는 기를 나타낸다. 알킬 부분, 알켄 부분, 또는 알킨 부분은 분기쇄, 직쇄, 또는 환형일 수 있다.

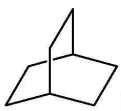
[0026] 본원에 나타나는 경우, 알킬 부분은 1~6개의 탄소 원자를 가질 수 있고, "1~6" 등의 수치 범위는 소정 범위의 각각의 정수를 나타낸다: 예를 들면, "1~6개의 탄소 원자"는 알킬기가 1개의 탄소 원자, 2개의 탄소 원자, 3개의 탄소 원자, 4개의 탄소 원자, 5개의 탄소 원자 또는 6개의 탄소 원자를 가질 수 있음을 의미하지만, 본 정의는 수치 범위가 지정되지 않은 용어 "알킬"의 존재도 포함한다. 본원에 나타내어진 화합물의 알킬기는 "C_1-C_6 알킬" 또는 유사한 표시로 나타낼 수 있다. 단지 예로서, "C_1-C_6 알킬"은 알킬쇄 내에 1개 내지 6개의 탄소 원자가 있다는 것을 나타내고, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸, t-부틸 등으로부터 선택된다. 따라서, C_1-C_6 알킬은 C_1-C_2 알킬, C_1-C_3 알킬, C_1-C_4 알킬, C_1-C_5 알킬을 포함한다. 알킬기는 치환되거나 무치환일 수 있다. 일반적인 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 이소부틸, 터셔리 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다.

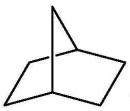
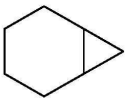
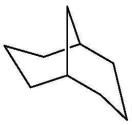
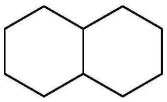
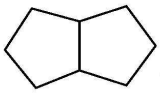
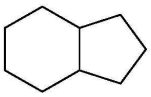
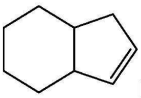
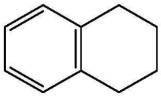
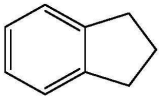
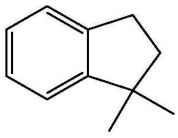
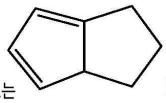
[0027] 일반적인 알켄기는 에테닐, 프로페닐, 부테닐 등을 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0028] 용어 "방향족"은 $4n+2\pi$ 전자를 함유하는 비편재화된 p-전자계를 갖는 평면 환을 나타내고. 여기서 n은 정수이다. 방향환은 5개, 6개, 7개, 8개, 9개, 또는 9개 이상의 원자로부터 형성될 수 있다. 방향환은 임의로 치환될 수 있다. 용어 "방향족"은 탄소환식 아릴(예를 들면, 페닐) 및 헤테로환식 아릴(또는 "헤테로아릴" 또는 헤테로방향족)기(예를 들면, 피리딘) 모두를 포함한다. 상기 용어는 단환식 또는 축합환 다환식(즉, 탄소 원자의 인접한 쌍을 공유하는 환) 기를 포함한다.

[0029] 용어 "탄화수소환"은 탄소 및 수소만을 함유하는 단환식 또는 다환식의 라디칼을 나타낸다. 탄화수소환은 포화 또는 불포화될 수 있다. 단환식 탄화수소환은 3개~12개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 단환식 기의 예시적인 예로는 이하의 부분 포함한다:

[0030]  등. 다환식 기의 예시적인 예로는 이하의 부분을 포함한다:


[비시클로옥탄],

[비시클로펜탄],

[비시클로헵탄],

[비시클로헵탄],

[비시클로데칸],

[데카히드로나프탈렌],

[옥타히드로펜탈렌],

[옥타히드로인덴],

[헥사히드로인덴],

[1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌],

[2,3- 디히드로 -1*H*- 인덴],

[1,1-디메틸 -2,3- 디히드로 -1*H*-인덴],
또는

[1,2,3,3a- 테트라히드로펜탈렌]

[0031]

[0032] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 방향족 환을 의미하고, 여기서 환을 형성하는 각각의 원자는 탄소 원자이다. 아릴 환은 5개, 6개, 7개, 8개 또는 8개 이상의 탄소 원자에 의해 형성될 수 있다. 아릴기는 치환되거나 무치환일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐, 나프탈레닐, 페난트레닐 등이 포함되지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0033] 본원에 정의된 바와 같이, 용어 "아랄킬"은 본원에 정의된 바와 같은 아릴로 치환된 알킬 라디칼을 나타낸다. 비제한적인 아랄킬기는 벤질, 2-페네틸, 3-페닐프로필; 등을 포함한다.

[0034] 용어 "헤테로아릴"은 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 환헤테로 원자를 포함하는 아릴기를 나타내며, 상기 헤테로아릴기는 그의 환계에 4~10개의 원자를 갖고, 단, 상기 기의 환은 두 개의 인접한 산소 또는 황 원자를 함유하지 않는다. 헤테로아릴환이 환 내에 추가의 헤테로 원자를 가질 수 있다는 것이 이해된다. 2개 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로아릴환에서, 이들 2개 이상의 헤테로 원자는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 헤테로아릴환은 임의로 치환될 수 있다. N-함유 헤테로아릴 부분은 환의 골격 원자 중 적어도 하나가 질소 원자인 아릴기를 나타낸다. 헤테로아릴기의 예시적인 예로는 피롤, 이미다졸, 피리딘 등의 부분을 포함한다.

[0035] 본원에 사용된 용어 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬, 및 요오드를 의미한다.

[0036] 본원에 사용된 용어 "결합", "결합된", "직접 결합" 또는 "단일 결합"은 결합에 의해 결합된 원자가 더 큰 구조의 일부인 것으로 간주될 때 2개 원자 또는 2개 부위 사이의 화학적 결합을 의미한다.

[0037] 본원에 사용된 용어 "부분"은 분자의 특정 세그먼트 또는 작용기를 의미한다. 화학적 부분은 분자에 매립되거나 부가된 화학 엔티티로 인식되는 경우가 있다.

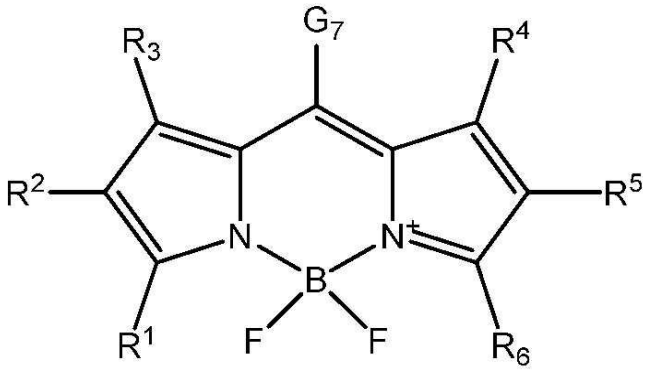
[0038] 본원에 사용된 용어 "시아노" 또는 "니트릴"은 -CN 작용기를 함유하는 임의의 유기 화합물을 나타낸다.

[0039] 용어 "에스테르"는 화학식 -COOR를 갖는 화학적 부분을 나타내고, 여기서 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴(환 탄소를 통해 결합됨) 및 헤테로환상(환탄소를 통해 결합됨) 중에서 선택된다. 본원에 기재된 화합물 상의 임의의 히드록시 또는 카르복실 측쇄는 에스테르화될 수 있다. 이러한 에스테르는 참조 출처에서 용이하게 확인될 수 있는 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0040] 본원에 사용되는 용어 "에테르"는 R-O-R'의 일반식과 2개의 알킬 또는 아릴기에 연결된 산소 원자를 함유하는 화학적 부분을 나타내고, 여기서, 용어 알킬 및 아릴은 본원에 정의된 바와 같다.

[0041] 본원에 사용된 용어 "케톤"은 RC(=O)R'의 일반식과 2개의 알킬 또는 아릴기에 연결된 카르보닐기(탄소-산소 이중 결합)를 함유하는 화학적 부분을 나타내고, 여기서 용어 알킬 및 아릴은 본원에 정의된 바와 같다.

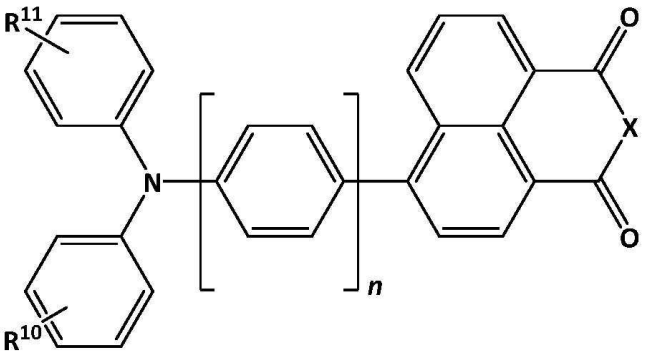
[0042] 본원에 사용된 용어 "BODIPY"는 이하 식을 갖는 화학적 부분을 나타낸다:



[0043]

[0044] BODIPY 부분은 이치환된 보론 원자, 일반적으로 BF_2 유닛으로 이루어지거나 또는 이와 복합체를 형성한 디피로메탄일 수 있다. BODIPY 코어의 IUPAC 명칭은 4,4-디플루오로-4-보라-3a,4a-디아자-s-인다센이다.

[0045] 본원에 사용된 용어 "나프탈산" 또는 "나프탈산 유도체"는 이하 식을 갖는 화학적 부분을 나타낸다:



[0046]

[0047] 용어 "일것이다" 또는 "일 수 있다"의 사용은 "있다" 또는 "있지 않다" 또는 대안적으로, "행한다" 또는 "행하지 않는다" 또는 "할 것이다" 또는 "하지 않을 것이다" 등에 대한 약칭으로 해석되어야 한다. 예를 들면, "색변환 필름은 투명 기판층을 추가로 포함할 수 있다"라는 문장은 예를 들면, "일부 실시형태에서, 색변환 필름은 투명 기판층을 추가로 포함한다" 또는 "일부 실시형태에서, 색변환 필름은 투명 기판층을 추가로 포함하지 않는다"로 해석되어야 한다.

[0048] 제 1 파장의 광 에너지를 흡수하는 광발광 복합체와 관련된 본 발명은 제 1 파장보다 높은 광 에너지를 방출한다. 본 발명의 광발광 복합체는 연결기를 통해 결합되는 흡수 발광 부분 및 방출 발광 부분을 포함해서 그들의 거리가 흡수 발광 부분에 대해 조절되어 그의 에너지를 수용체 발광 부분에 전달하고, 상기 수용체 발광 부분은 흡수된 제 1 파장보다 큰 제 2 파장에서 방출된다.

[0049] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 청색광을 흡수하는 나프탈산 유도체; 연결기; 및 보론-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연결기는 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유적으로 연결할 수 있다. 일부 실시형태에서, 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광을 흡수하고 BODIPY 부분으로 에너지를 전달하고, 이어서, BODIPY 부분은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 상기 제 2 파장의 광 에너지는 제 1 파장보다 높다. 여기된 나프탈산 유도체로부터 BODIPY 부분으로의 에너지 전달은 포스터 공명 에너지 전달(FRET; Forster resonance energy transfer)을 통해 발생하는 것으로 생각된다. 이러한 믿음은 청색광 흡수 대역(나프탈산 유도체)에서 하나와 BODIPY 흡수 대역에서 하나인 2개의 주요 흡수 대역, 및 BODIPY 부분 방출 파장에 위치한 단 하나의 방출 대역이 있는 광발광 복합체의 흡광/발광 스펙트럼에 기인한다(도 1 및 도 2 참조).

[0050] 일실시형태에서, 광발광 복합체는 높은 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 방출 양자 수율은 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 90% 초과, 최대 100%일 수 있다. 일부 실시형태에서, 방출 양자 수율은 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 95% 초과, 최대 100%,

50-60%, 60-70%, 70-80%, 80-90%, 90-100%일 수 있다. 방출 양자 수율은 방출된 광자의 수를 흡수된 광자의 수로 나눔으로써 측정될 수 있으며, 이는 발광 부분의 방출 효율과 등가이다. 일부 실시형태에서, 흡수 발광 부분은, 80% 초과의 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 양자 수율은 0.8(80%) 초과, 0.81(81%) 초과, 0.82(82%) 초과, 0.83(83%) 초과, 0.84(84%) 초과, 0.85(85%) 초과, 0.86(86%) 초과, 0.87(87%) 초과, 0.88(88%) 초과, 0.89(89%) 초과, 0.9(90%) 초과, 0.91(91%) 초과, 0.92(92%) 초과, 0.93(93%) 초과, 0.94(94%) 초과, 또는 0.95(95%) 초과일 수 있다. 필름에서의 양자 수율 측정은 분광광도계, 예를 들면, Quantaurus-QY 분광광도계(Humamatsu, Inc., Campbell, CA, USA)에 의해 이루어질 수 있다.

[0051] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 방출 대역을 갖고, 방출 대역은 40nm 미만의 반치전폭(FWHM)을 가질 수 있다. 상기 FWHM은 대역에 대한 최대 방출 강도의 절반인, 방출 강도에서의 나노미터로의 방출 대역의 폭이다. 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 약 35nm 이하, 약 30nm 이하, 약 25nm 이하, 또는 약 20nm 이하인 방출 대역 FWHM값을 갖는다.

[0052] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 45nm 이상인 스토크스 시프트를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "스토크스 시프트"는 청색광 흡수 부분의 여기 피크와 BODIPY 부분의 방출 피크 사이의 거리를 의미한다.

[0053] 본 발명의 광발광 복합체는 조정 가능한 방출 파장을 가질 수 있다. BODIPY 부분에 대해 상이한 치환기로 치환함으로써, 방출 파장은 510nm~약 560nm 또는 약 610nm~약 645nm, 또는 이들 값 중 임의의 것에 의해 제한되는 범위에서의 약 임의의 파장으로 조정될 수 있다.

[0054] 일부 실시형태에서, 청색광 흡수 부분은 약 400nm~약 470nm 파장의 피크 흡수 최대를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 피크 흡수는 약 400nm~약 405nm, 약405nm~약 410nm, 약 410nm~약 415nm, 약 415nm~약 420nm, 약 420nm~약 425nm, 약 425nm~약 430nm, 약 430nm~약 435nm, 약 435nm~약 440nm, 약 440nm~약 445nm, 약 445nm~약 450nm, 약 450nm~약 455nm, 약 455nm~약 460nm, 약 460nm~약 465nm, 약 465nm~약 470nm, 또는 이들 값 중 임의의 것에 의해 제한된 범위 내의 임의의 파장일 수 있다.

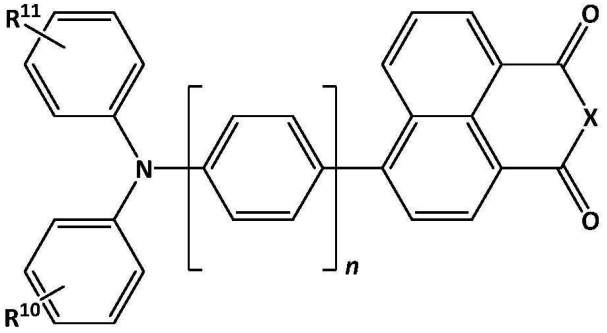
[0055] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 510nm~560nm의 방출 피크를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 방출 피크는 약 510nm~약 515 nm, 약 515nm~약 520nm, 약 520nm~약 525nm, 약 525nm~약 530nm, 약 530nm~약 535nm, 약 535nm~약 540nm, 약 540nm~약 545nm, 약 545nm~약 550nm, 약 550nm~약 555nm, 약 555nm~약 560nm, 또는 이들 값 중 임의의 것에 의해 제한된 범위 내의 임의의 파장일 수 있다.

[0056] 다른 실시형태에서, 광발광 복합체는 610nm~645nm의 방출 피크를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 방출 피크는 610nm~약 615nm, 약 615nm~약 620nm, 약 620nm~약 625nm, 약 625nm~약 630nm, 약 630nm~약 635nm, 약 635nm~약 640nm, 약 640nm~약 645nm, 또는 이들 값 중 임의의 것에 의해 제한된 범위 내의 임의의 파장일 수 있다.

[0057] 다른 실시형태는 광발광 복합체를 포함하며, 여기서 청색광 흡수 나프탈산 유도체 및 BODIPY 부분의 공간적 거리는 연결기를 통해 조정되어 청색광 흡수 나프탈산 유도체의 에너지를 BODIPY 부분으로 전달한다.

[0058] 본 발명은 광발광 복합체를 기재하고, 여기서 광발광 복합체는 청색광 흡수 나프탈산 유도체, 연결기 및 BODIPY 부분을 포함할 수 있다. 연결기는 청색광 흡수 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유적으로 연결한다. 일부 실시형태에서, 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, BODIPY 부분으로 에너지를 전달하며, 상기 BODIPY 부분은 나프탈산 유도체로부터 에너지를 흡수하고 제 1 파장보다 높은 파장의 광 에너지를 방출하고, 상기 광발광 복합체는 80% 초과의 방출 양자 수율을 갖는다.

[0059] 일부 실시형태는 청색광 흡수 나프탈산 유도체가 포함되고, 상기 청색광 흡수 나프탈산 유도체는 하기 일반식일 수 있다:

[0060] 

[0061] 여기서, X는 NR^9 또는 O일 수 있고; n은 0 또는 1이고; R^9는 H, 치환된 아릴, 치환된 아릴 연결기 또는 치환된 에스테르 연결기이고; R^{10}은 H, 메틸, 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합 또는 치환 에스테르 연결기이며; R^{11}은 H 또는 메틸이다.

[0062] 일부 실시형태에서, X는 NR^9이다. 일부 실시형태에서, X는 O이다.

[0063] 일부 실시형태에서, n은 0이다. 일부 실시형태에서, n은 1이다.

[0064] 일부 실시형태에서, R^9는 치환된 H이다. 일부 실시형태에서, R^9는 치환된 페닐이다. 일부 실시형태에서, R^9는 연결기이다.

[0065] 일부 실시형태에서, R^{10}은 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^{10}은 H이다. 일부 실시형태에서, R^{10}은 연결기이다. 일부 실시형태에서, R^{10}은 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합이다.

[0066] 일부 실시형태에서, R^{11}은 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^{11}은 H이다.

[0067] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 0일 수 있고, R^9는 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{10}은 H일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0068] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 1일 수 있고, R^9는 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{10}은 H일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0069] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 1일 수 있고, R^9는 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{10}은 메틸일 수 있고, R^{11}은 메틸일 수 있다.

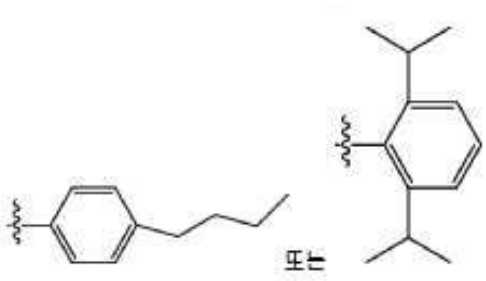
[0070] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 1일 수 있고, R^9는 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{10}은 카르바졸을 형성하는 인접 페닐환과의 직접 결합일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0071] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 0일 수 있고, R^9는 치환된 아릴일 수 있고, R^{10}은 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0072] 일부 실시형태에서, X는 NR^9일 수 있고, n은 1일 수 있고, R^9는 아랄킬 연결기일 수 있고, R^{10}은 H일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0073] 일부 실시형태에서, X는 O일 수 있고, n은 1일 수 있고, R^{10}은 치환된 에스테르 연결기일 수 있고, R^{11}은 H일 수 있다.

[0074] 일부 실시형태에서, R^9는 치환된 아릴이고, 상기 치환된 아릴은 이하일 수 있다.

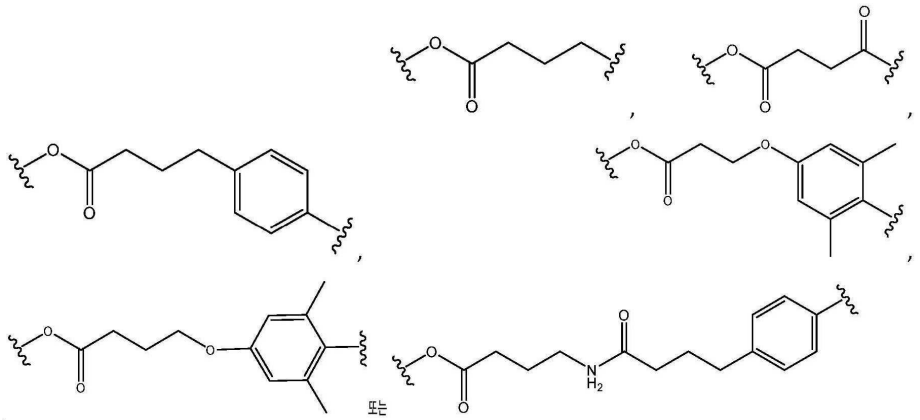


[0075]

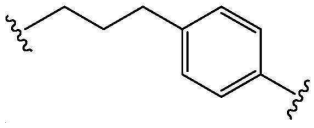
[0076] 또한, 당업자는 R^{10} 및 R^{11} 치환기는 그들의 각각의 페닐환의 임의의 위치에 치환될 수 있음을 인식할 수 있다. 본원에 제공된 구조식은 많은 가능한 위치 이성질체 중 하나를 나타낼 수 있지만, 이들 구조는 단지 예시적인 것이며, 본 발명이 임의의 특정 이성질체 상태로 제한되지 않으며, 나프탈산 유도체의 임의의 또한 모든 가능한 위치 이성질체 상태가 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다는 것을 이해할 수 있다.

[0077] 일부 실시형태에서, 연결기는 청색 흡수 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분과 공유적으로 연결한다. 상기 연결기는 청색광 흡수 나프탈산 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 조정하도록 변경될 수 있다. 나프탈산 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 최적화함으로써, 양자 수율이 조정될 수 있다.

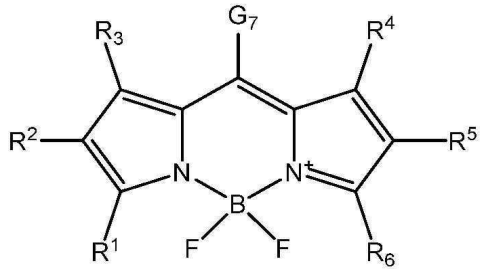
[0078] 일부 실시형태에서, L은 연결기를 나타낼 수 있다. 상기 연결기는 치환된 에스테르 연결기를 포함할 수 있다. 상기 치환된 에스테르 연결기는 이하 구조 중 하나를 포함할 수 있다.



[0079]

[0080] 일부 실시형태에서, 연결기는 치환된 아랄킬 연결기를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 치환된 아랄킬 연결기는,  일 수 있다.

[0081] 본 발명의 광발광 복합체는 BODIPY 부분을 포함할 수 있다. BODIPY 부분은 이하의 화학식을 가질 수 있다;



[0082]

[0083] 여기서, R^1 및 R^6는 독립적으로 수소(H), 알킬기, 알켄기, 또는 알킨기이고;

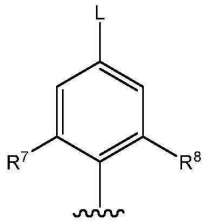
[0084] R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 C_1-C_2 알킬이고;

[0085] R^2 및 R^5는 독립적으로 수소(H), 알킬기, 알켄기, 알킨기, 시아노(-CN), 에스테르($-COOCH_2CH_3$) 또는 아릴에스테르($-COOCH_2Ar$)이고;

[0086] R^2 및 R^3이 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

[0087] R^4 및 R^5가 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

[0088] G^7은 아랄킬 연결기 또는 이하 구조의 치환된 아릴 부분일 수 있고:

[0089] 

[0090] R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 메틸, 플루오라이드, 클로라이드, 또는 알콕시기(예를 들면, 메톡시)이고; 또한

[0091] L은 연결기를 나타낸다.

[0092] 일부 실시형태에서, R^1은 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^1은 H이다.

[0093] 일부 실시형태에서, R^3은 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^3은 H이다.

[0094] 일부 실시형태에서, R^4는 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^4는 H이다.

[0095] 일부 실시형태에서, R^6는 메틸이다. 일부 실시형태에서, R^6은 H이다.

[0096] 일부 실시형태에서, R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이다.

[0097] 일부 실시형태에서, R^2는 시아노이다. 일부 실시형태에서, R^2는 알킬에스테르 또는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^2는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^2는 알킬에스테르이다.

[0098] 일부 실시형태에서, R^5는 시아노이다. 일부 실시형태에서, R^5는 알킬에스테르 또는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^5는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^5는 알킬에스테르이다.

[0099] 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 시아노이다. 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 알킬에스테르 또는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 아릴에스테르이다. 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 알킬에스테르이다.

[0100] 일부 실시형태에서, R^1 및 R^2는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성한다.

[0101] 일부 실시형태에서, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성한다.

[0102] 일부 실시형태에서, R^7은 H, 메틸, 할로겐, 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^7은 메틸, 플루오라이드, 클로라이드 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^7은 메틸이다.

[0103] 일부 실시형태에서, R^8은 H, 메틸, 할로겐, 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^8은 메틸, 플루오라이드,

클로라이드 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^8은 메틸이다.

[0104] 일부 실시형태에서, R^7 및 R^8은 H, 메틸, 할로겐, 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^7 및 R^8은 독립적으로 메틸, 플루오라이드, 클로라이드 또는 메톡시기이다. 일부 실시형태에서, R^7 및 R^8은 메틸이다.

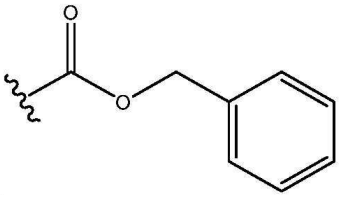
[0105] 본 발명의 BODIPY 부분은, R^1, R^3, R^4 및 R^6는 각각 메틸이고; R^2 및 R^5는 시아노기이고; R^7 및 R^8은 각각 메틸이고; 및 G^7은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 치환된 아릴 부분을 포함하는, BODIPY 부분일 수 있다.

[0106] 일부 실시형태에서, 본 발명의 BODIPY 부분은, R^1, R^3, R^4 및 R^6가 각각 메틸이고; R^2 및 R^5는 치환된 에스테르기이고, 상기 치환된 에스테르기는 알킬쇄를 포함하고; R^7 및 R^8은 각각 메틸이고; 또한 G^7은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 치환된 아릴 부분을 포함하는, BODIPY 부분일 수 있다.

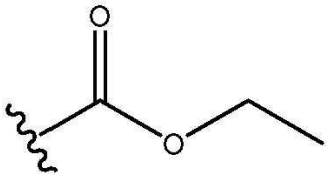
[0107] 일부 실시형태에서, R^1, R^3, R^4 및 R^6는 각각 메틸이고; R^2 및 R^5는 치환된 에스테르기이고, 상기 치환된 에스테르기는 아릴기를 포함하고; R^7 및 R^8은 각각 메틸, 플루오라이드, 클로라이드, 또는 알콕시기로부터 선택되고; 또한 G^7는 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 치환된 아릴 부분을 포함한다.

[0108] 일부 실시형태에서, R^1 및 R^2는 함께 연결되어 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고; R^3 및 R^4는 메틸이고; R^5 및 R^6는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고; R^7 및 R^8은 H, 메틸, 또는 알콕시기로부터 선택될 수 있고; 또한, G^7은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 치환된 아릴 부분을 포함한다.

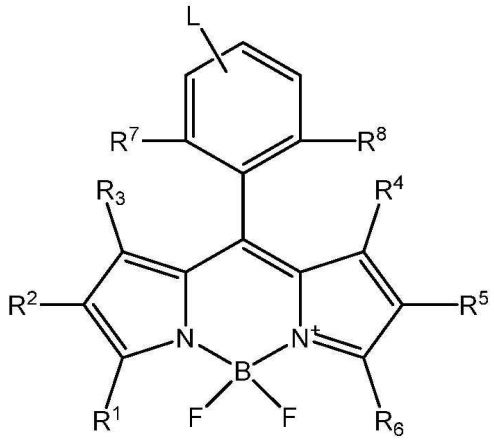
[0109] 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 치환된 에스테르일 수 있고, 상기 치환된 에스테르는 아릴에스테르일 수 있다. 상기 아릴에스테르는 이하의 구조일 수 있다:

[0110] 

[0111] 일부 실시형태에서, R^2 및 R^5는 치환된 에스테르일 수 있고, 상기 치환된 에스테르는 알킬에스테르이다. 상기 알킬에스테르는 이하의 구조일 수 있다:

[0112] 

[0113] 본 발명의 광발광 복합체는 BODIPY 부분을 포함할 수 있다. 상기 BODIPY 부분은 하기 화학식을 가질 수 있다:

[0114] 

[0115] 여기서, R^1 및 R^2는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

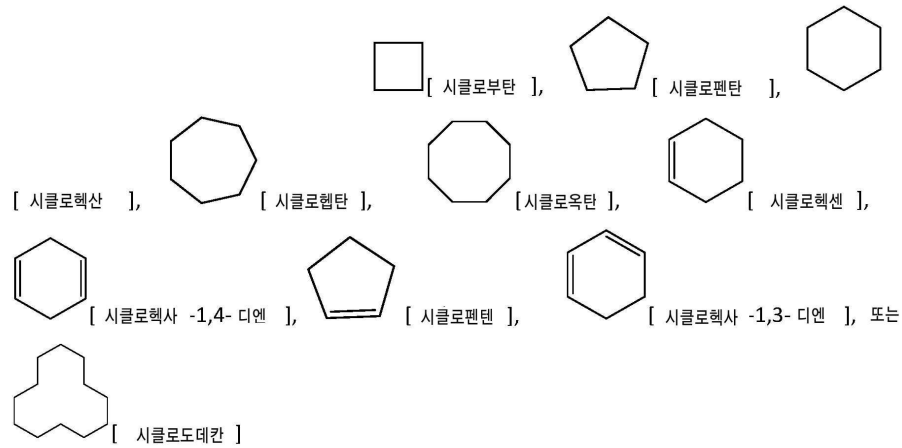
[0116] R^3 및 R^4는 H일 수 있고;

[0117] R^5 및 R^6는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

[0118] R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 할로겐, 메틸, 또는 알콕시기일 수 있고; 또한

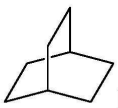
[0119] L은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 연결기를 나타낸다.

[0120] 일부 실시형태에서, R^1 및 R^2는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조, 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있다. 실시형태에서, R^1 및 R^2는 함께 연결하여 단환식 탄화수소환 구조를 형성하고, 상기 구조는 이하로부터 선택될 수 있다:

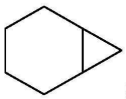
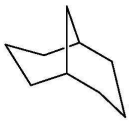
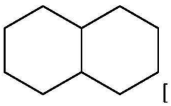
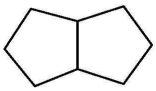
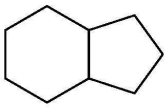
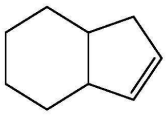
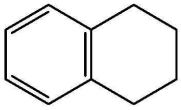
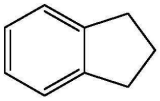
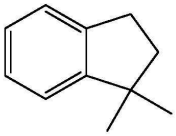
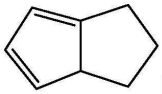
[0121] 

[0122] 일부 실시형태에서, R^1 및 R^2는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고, 상기 구조는 이하로부터 선택될 수 있다:

[0123]


[비시클로옥탄],

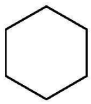
[비시클로펜탄],

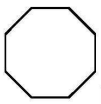
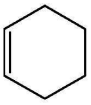
[비시클로헵탄],

{ 비시클로[4.1.0] 헵탄],

[1s, 5s 비시클로 [3.3.1]노난],

[데카히드로나프탈렌],

[옥타히드로펜탈렌],

[옥타히드로인덴],

[헥사히드로인덴],

[1,2,3,4- 테트라히드로나프탈렌],

[2,3- 디히드로 -1*H*-인덴],

[1,1- 디메틸 -2,3- 디히드로 -1*H*- 인덴], 또는

[1,2,3,3a- 테트라히드로펜탈렌]

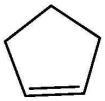
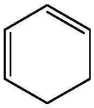
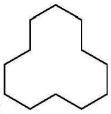
[0124]

[0125] 일부 실시형태에서, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성한다. 일부 실시형태에서, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 단환식 탄화수소환 구조를 형성하고, 상기 구조는 이하로부터 선택될 수 있다:


[시클로부탄],

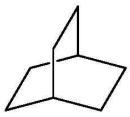
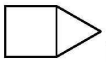
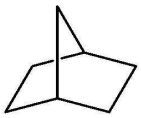
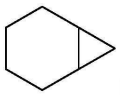
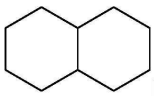
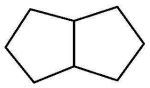
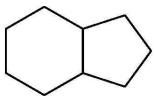
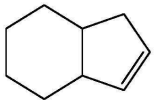
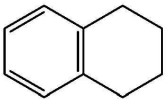
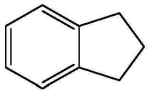
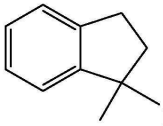
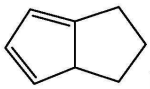
[시클로펜탄],

[시클로헥산],

[시클로헵탄],

[시클로옥탄],

[시클로헥센],

[시클로헥사 -1,4 디엔],

[시클로펜텐],

[시클로헥사 -1,3, 디엔],또는

[시클로도데칸]

[0126]

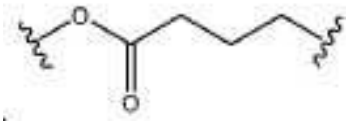
[0127] 일부 실시형태에서, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고, 상기 구조는 이하로부터 선택될 수 있다:

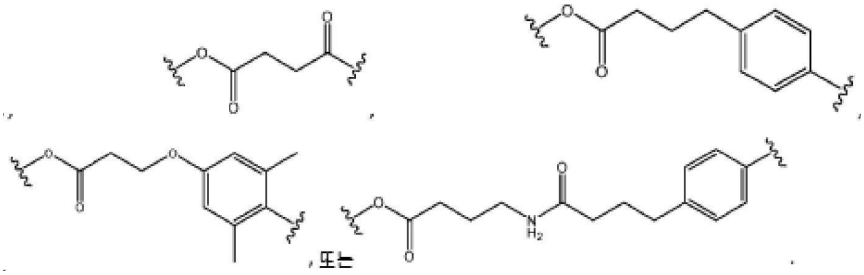
[0128] 
[비시클로옥탄], 
[비시클로펜탄], 
[비시클로헵탄], 
[비시클로[4.1.0]헵탄], 
[1s, 5s 비시클로[3.3.1] 노난], 
[데카히드로나프탈렌], 
[옥타히드로펜탈렌], 
[옥타히드로인덴], 
[헥사히드로인덴], 
[1,2,3,4- 테트라히드로나프탈렌], 
[2,3- 디히드로 -1*H*- 인덴], 
[1,1- 디메틸 -2,3- 디히드로 -1*H*- 인덴], 또는 
[1,2,3,3a- 테트라히드로펜탈렌]

[0129]

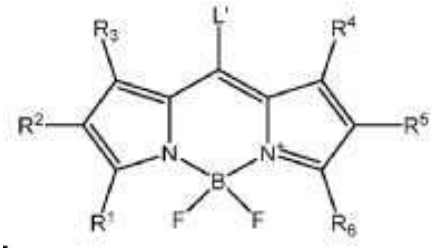
[0130] 일부 실시형태에서, 청색광 흡수 나프탈산 유도체와 BODIPY 부분을 분리하는 거리는 약 8Å 이상일 수 있다. 상기 연결기는 청색광 흡수 나프탈산 유도체와 BODIPY 부분 사이의 소망의 거리를 유지할 수 있다.

[0131] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 연결기를 포함하며, 상기 연결기는 청색광 흡수 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유적으로 연결한다. 일부 실시형태에서, 상기 연결기는 임의로 치환된 C_2-C_{16} 에스테르기를 포함할 수 있다. 상기 연결기가 치환된 에스테르기를 포함하는 경우, 상기 연결기는 이하의 것 중에서 선택될 수 있다:

[0132] 

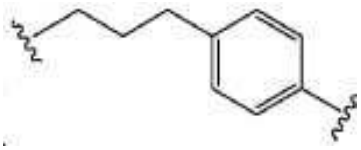
[0133] 
또는

[0134] 일부 실시형태에서, 상기 BODIP 부분은 이하의 화학식을 가질 수 잇다:

[0135] 

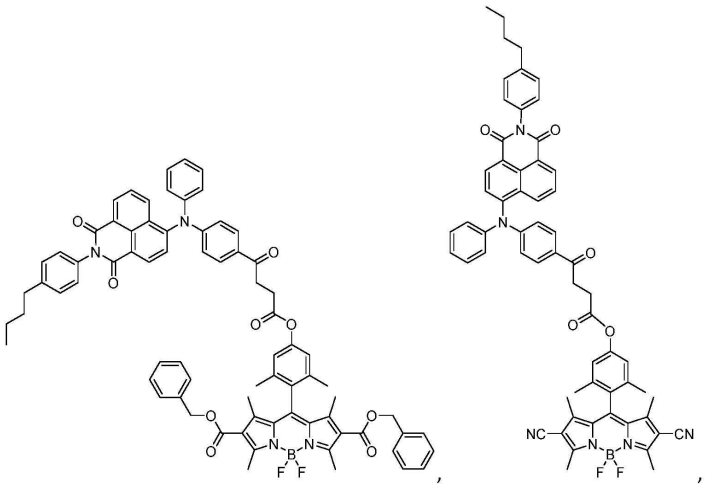
.

[0136] 여기서, R^1~R^6는 상술한 바와 같고, L'은 아랄킬 연결기일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 아랄킬 연결기는,

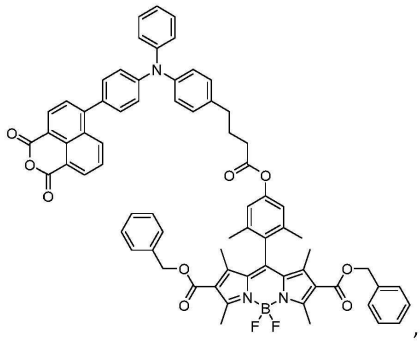

.

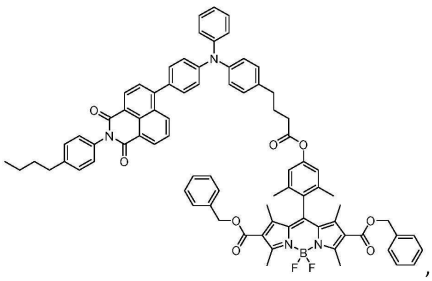
일 수 있다.

[0137] 본 발명의 광발광 복합체는 예시의 목적으로 제공되는 하기에 의해 나타내어질 수 있고, 이는 하등 제한적인 것으로 해석되지 않는다.

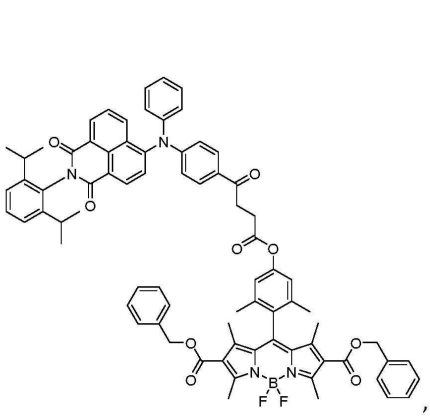
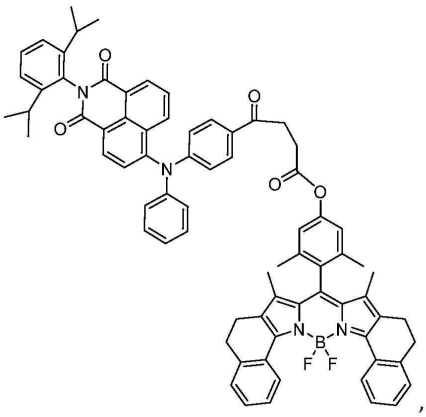
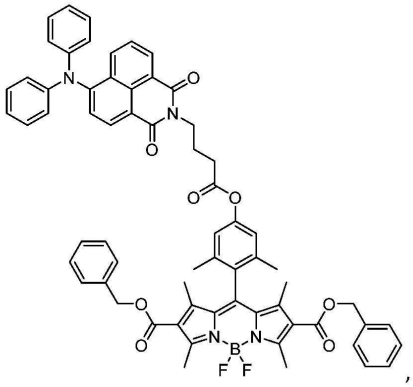
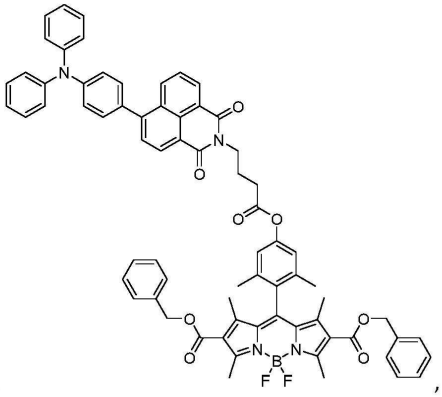
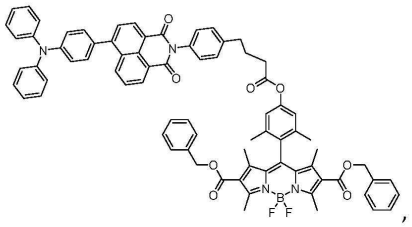
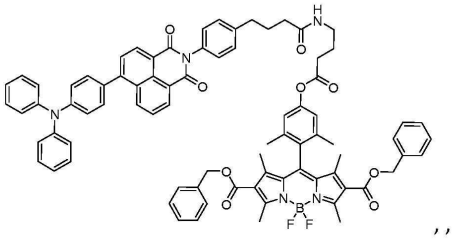

,

,

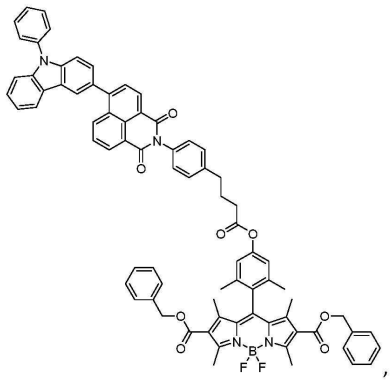
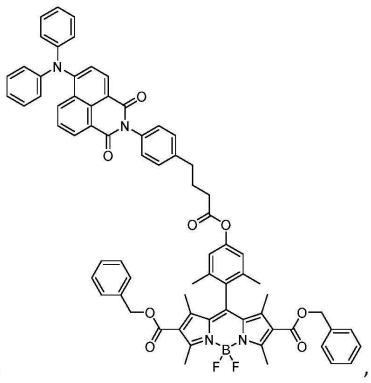
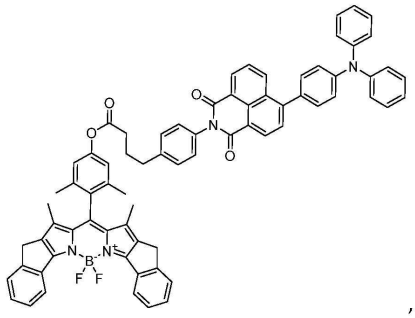
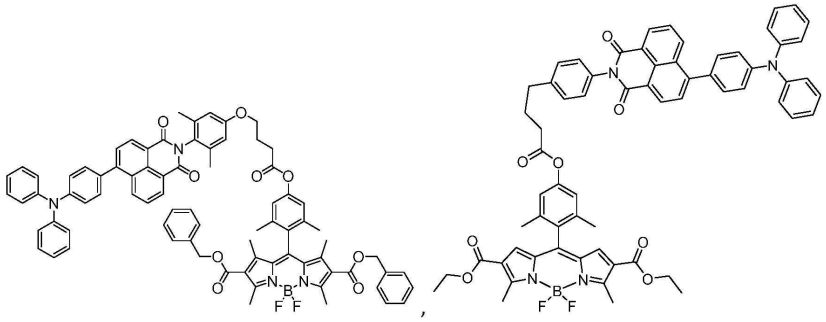

,


,

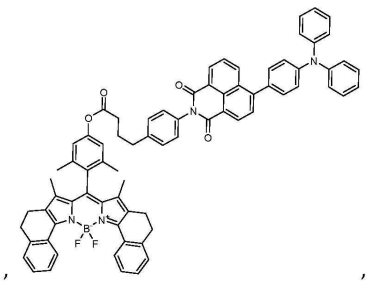
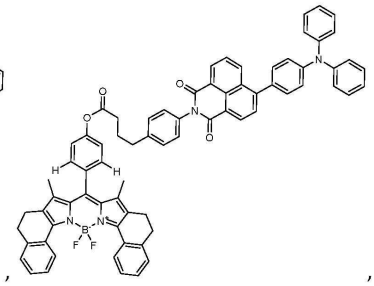
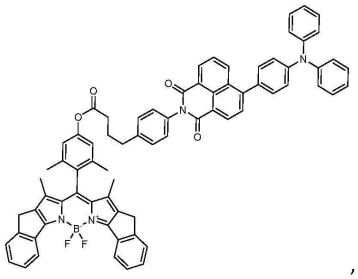
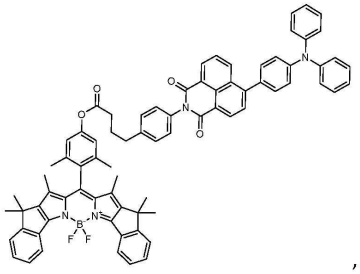
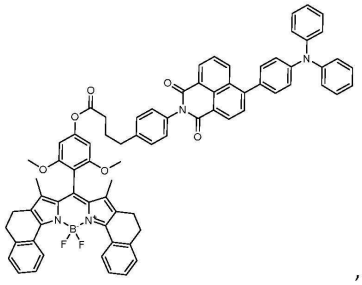
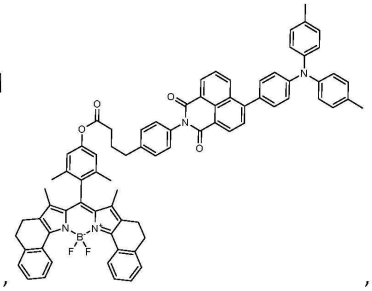
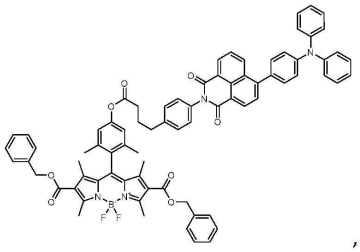
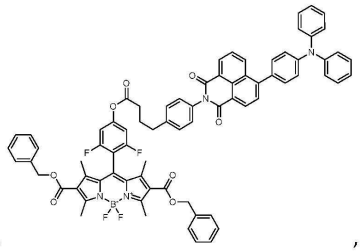
[0138]


,

,

,

,

,

,,

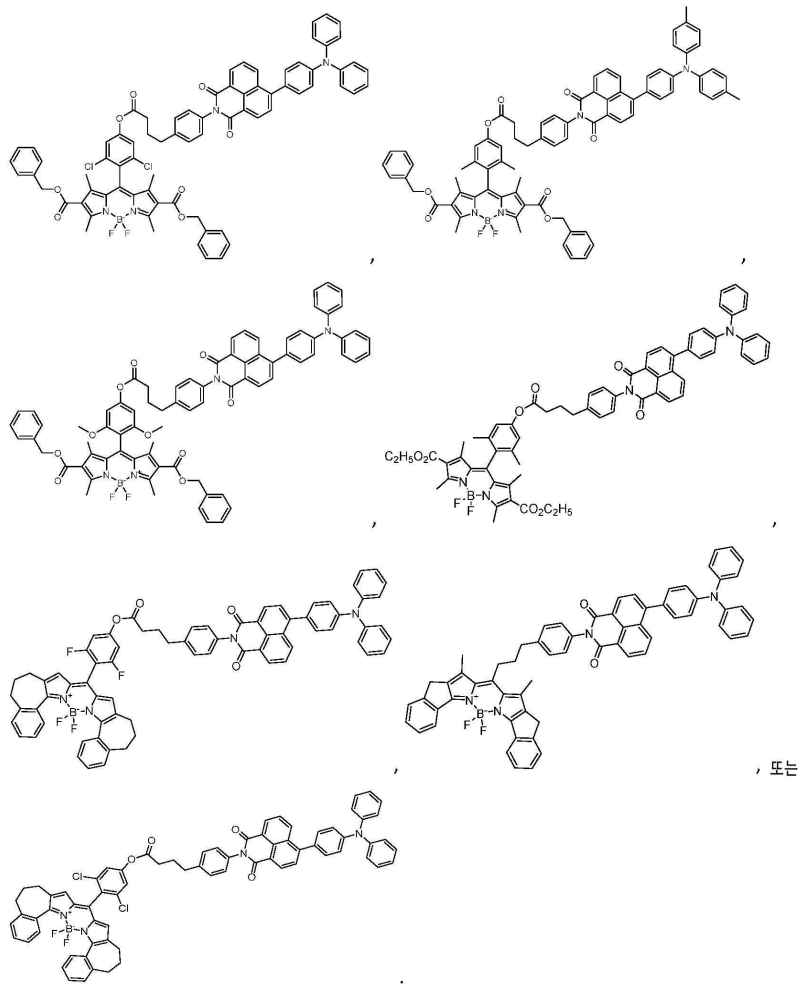
[0139]


,

,

,

,

[0140]


,

,

,

,

,

,

,

,

[0141]



[0142]

[0143] 일부 실시형태에서, 광발광 복합체는 청색광 흡수 나프탈산 유도체를 포함한다. 상기 청색광 흡수 나프탈산 유도체는 유기 루미포르(lumiphore)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 나프탈산 유도체는 400nm~약 480nm, 약 400nm~약 410nm, 약 410nm~약 420nm, 약 420nm~약 430nm, 약 430nm~약 440nm, 약 440nm~약 450nm, 약 450nm~약 460nm, 약 460nm~약 470nm, 약 470nm~약 480nm, 또는 이들 값 중 임의의 것에 의해 제한된 범위에서의 임의의 파장의 범위의 광에서 최대 흡광도를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 광발광 복합체는 약 450nm의 흡광도 최대 피크를 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 청색광 흡수 나프탈산 유도체는 약 405nm의 최대 피크 흡광도를 가질 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 청색광 흡수 나프탈산 유도체는 약 480nm의 최대 피크 흡광도를 가질 수 있다.

[0144] 일부 실시형태는 색변환 필름을 포함하고, 상기 색변환 필름은 색변환층을 포함하고, 여기서 색변환층은 수지 매트릭스 및 수지 매트릭스 내에 분산된, 상술한 바와 같은 광발광 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 색변환 필름은 본원에 기재된 복합체 중 하나 이상을 포함하는 것으로 설명될 수 있다.

[0145] 일부 실시형태에서, 상기 색변환 필름은 약 1㎛~약 200㎛ 두께, 약 1㎛~약 5㎛, 약 5㎛~약 10㎛, 약 10㎛~약 15㎛, 약 15㎛~약 20㎛, 약 20㎛~약 40㎛, 약 40㎛~약 80㎛, 약 80㎛~약 120㎛, 약 120㎛~약 160㎛, 약 160㎛~약 200㎛ 두께, 또는 이들 값 중 어느 하나에 의해 제한되는 범위의 임의의 두께일 수 있다.

[0146] 일부 실시형태에서, 상기 색변환 필름은 400nm~약 480nm 파장의 광을 흡수할 수 있고, 약 510nm~약 560nm 및/또는 약 610nm~약 645nm의 범위의 광을 방출할 수 있다. 다른 실시형태에서, 색변환 필름은 510nm~약 560nm 범위, 610nm~약 645nm 범위, 또는 이들의 임의의 조합에서 광을 방출할 수 있다.

[0147] 일부 실시형태에서, 상기 색변환 필름은 투명 기판층을 더 포함할 수 있다. 상기 투명 기판층은 2개의 대향하는 면을 가질 수 있으며, 여기서 색변환층은 발광원에 인접할 수 있는 투명층의 면과 물리적으로 접촉하여 배치될 수 있다. 상기 투명 기판은 특별히 제한되지 않으며, 당업자는 당업계에서 사용되는 것 중에서 투명 기판을 선

택할 수 있을 것이다. 투명 기판의 일부 비제한적 예에는 PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PEN(폴리에틸렌나프탈레이트), PC(폴리카보네이트), PMA(폴리메틸아크릴레이트), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), CAB(셀룰로스아세테이트부티레이트), PVC(폴리비닐클로라이드), PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PETG(글리콜 개질된 폴리에틸렌테레프탈레이트), PDMS(폴리디메틸실록산), COC(시클로올레핀 코폴리머), PGA(폴리글리콜라이드 또는 폴리글리콜산), PLA(폴리락트산), PCL(폴리카프로락톤), PEA(폴리에틸렌아디페이트), PHA(폴리히드록시알카노 에이트), PHBV(폴리(3-히드록시부티레이트-코-3히드록시발레레이트)), PBE(폴리부틸렌테레프탈레이트), PTT(폴리트리메틸렌테레프탈레이트)가 열거된다. 상술한 수지 중 임의의 것은 대응하는/각각의 모노머 및/또는 폴리머일 수 있다.

[0148] 일부 실시형태에서, 투명 기판은 2개의 대향하는 면을 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 색변환 필름은 대향하는 면 중 하나와 물리적으로 접촉하여 배치될 수 있다. 일부 실시형태에서, 투명 기판의 측면은 그 위에 배치된 색변환 필름이 없이 광원에 인접할 수 있다. 기판은 색변환 필름을 준비하는 동안 지지체로서 기능할 수 있다. 사용되는 기판의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 재료 및/또는 두께는, 투명하고 지지체로서 기능할 수 있는 것이면 제한되지 않는다. 당업자는 지지 기판으로서 사용할 재료 및 두께를 결정할 수 있다.

[0149] 일부 실시형태는 색변환 필름을 제조하는 방법을 포함하며, 여기서 상기 방법은 본원에 기재된 광발광 화합물, 및 바인더 수지를 용매 내에 용해시키는 단계; 및 혼합물을 투명 기판의 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

[0150] 광발광 복합체(들)과 사용될 수 있는 바인더 수지는 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 에틸렌-비닐 알코올 코폴리머 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머 수지 및 이들의 비누화 생성물, AS 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐클로라이드-비닐아세테이트 코폴리머 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐포스폰산(PVPA), 폴리스티렌 수지, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리술폰, 나일론, 셀룰로오스 수지, 및 셀룰로오스 아세테이트 수지가 포함된다. 일부 실시형태에서, 상기 바인더 수지는 폴리에스테르 수지 및/또는 아크릴 수지일 수 있다.

[0151] 복합체 및 수지를 용해 또는 분산시키기 위해 사용될 수 있는 용매는 알칸, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄; 시클로알칸, 예를 들면, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 및 시클로옥탄; 알코올, 예를 들면, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알코올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 데칸올, 운데칸올, 디아세톤알코올, 및 푸르푸릴알코올; 셀로솔브™, 예를 들면, 메틸셀로솔브™, 에틸셀로솔브™, 부틸셀로솔브™, 메틸셀로솔브™ 아세테이트, 및 에틸셀로솔브™ 아세테이트; 프로필렌 글리콜 및 그 유도체, 예를 들면, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 및 디프로필렌글리콜디메틸에테르; 케톤, 예를 들면, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 및 아세토페논; 에테르, 예를 들면, 디옥산 및 테트라히드로푸란; 에스테르, 예를 들면, 부틸아세테이트, 아밀아세테이트, 에틸부티레이트, 부틸부티레이트, 디에틸옥살레이트, 에틸피루베이트, 에틸 2-히드록시부티레이트, 에틸아세토아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 및 메틸 3-메톡시프로피오네이트; 할로겐화 탄화수소, 예를 들면, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 및 테트라클로로에탄; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 크레졸; 및/또는 고도의 극성 용매, 예를 들면, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈이 포함된다.

[0152] 일부 실시형태는 백라이트 유닛을 포함하고, 여기서 백라이트 유닛은 상술한 색변환 필름을 포함할 수 있다.

[0153] 다른 실시형태는 디스플레이 장치를 기술할 수 있고; 상기 장치는 본원에 기재된 백라이트 유닛을 포함할 수 있다.

[0154] 달리 언급하지 않는 한, 본 명세서 및 실시형태에서 사용된 성분의 양, 특성, 예를 들면, 분자량, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자는, 모든 경우에서 용어 "약"에 의해 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 언급하지 않는 한, 본 명세서 및 첨부된 실시형태에서 제시된 수치 파라미터는 얻고자 하는 소망의 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도, 균등론의 적용을 제한하고자 하는 것은 아니다. 실시형태의 범위에 대해, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 자릿수의 수를 고려하고, 또한 통상의 반올림 기술을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0155] 개시된 프로세스 및/또는 방법에 대해서, 프로세스 및 방법에서 수행되는 기능은 내용에 따라 나타낼 수 있는 바와 같이, 상이한 순서로 구현될 수 있다. 또한, 요약된 단계 및 동작은 단지 예시로서만 제공되며, 상기 단계 및 동작 중 일부는 선택적일 수 있고, 더 적은 단계 및 동작으로 결합되거나, 추가의 단계 및 동작으로 확장될 수 있다.

[0156] 본 발명은 경우에 따라서, 상이한 다른 구성 요소 내에 포함되거나 또는 상이한 다른 구성 요소와 연결될 수 있

다. 이러한 도시된 아키텍처는 단지 예시일 뿐이며, 동일하거나 유사한 기능성을 달성하는 많은 다른 아키텍처가 구현될 수 있다.

[0157] 본 명세서 및 첨부된 실시형태(예를 들면, 첨부된 실시형태의 주요부)에서 사용된 용어들은 일반적으로 "개방된" 용어로 의도된다(예를 들면, 용어 "포함하다"는 "포함하지만 이에 한정되지 않는다"로 해석되어야 하고, 용어 "갖는다"는 "적어도 갖는다"로 해석되어야 하며, 용어 "열거한다"는 "열거하지만 이에 한정되지 않는다"로 해석되어야 한다." 등). 또한, 특정 수의 구성 요소가 도입되는 경우, 이것은 내용에 따라 나타낼 수 있는 바와 같이, 적어도 나열된 수를 의미하는 것으로 해석될 수 있다(예를 들면, 다른 수식어가 없는 "2개의 설명"의 기본적인 설명은 2개 이상의 설명 중 적어도 2개의 설명을 의미한다). 본원에서 사용된 바와 같이, 2개 이상의 대안적인 용어를 나타내는 임의의 이접적 단어 및/또는 구는 용어 중 하나, 용어 중 어느 하나 또는 두 용어 모두를 포함할 가능성을 고려하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 상태 "A 또는 B"는 "A" 또는 "B" 또는 "A 및 B"의 가능성을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0158] 본 발명을 기술하는 내용에서(특히 이하의 실시형태의 내용에서) 사용되는 용어 "하나", "하나의", "상기" 및 유사한 지시 대상은, 본 명세서에서 달리 지시되지 않거나 또는 내용에 따라 명백하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 모두를 포괄하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에 제공된 임의의 및 모든 실시예, 또는 대표 언어(예를 들면, "등")의 사용은 단지 본 발명을 더욱 명백하게 하기 위한 것일 뿐, 임의의 실시형태의 범위로 제한을 주장하지 않는다. 본 명세서 내의 어떠한 언어도 본 발명의 실시에 필수적인 임의의 비구체화된 구성 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

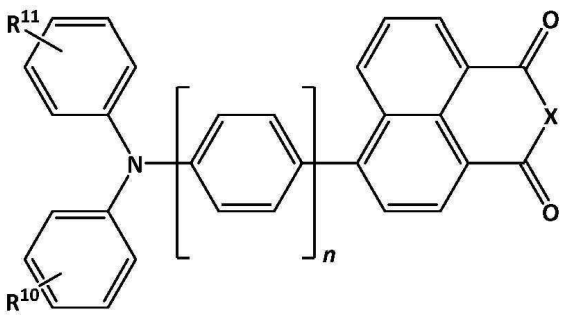
[0159] 본원에 개시된 대안적인 구성 요소 또는 실시형태의 그룹화는 한정으로서 해석되어서는 안된다. 각각의 그룹 구성은 개별적으로 또는 본원에서 확인되는 그룹 또는 다른 구성 요소의 다른 구성들과 임의의 조합으로 나타내고 구체화될 수 있다. 그룹의 하나 이상의 구성이 편의상 및/또는 특허성의 이유로 그룹에 포함되거나 그룹으로부터 삭제될 수 있을 것으로 예상된다. 그러한 포함 또는 삭제가 발생하면, 본 명세서는 첨부된 실시형태에서 사용된 모든 마르쿠쉬 그룹들에 대한 서면 설명을 이행함에 따라 변형된 바와 같은 그룹을 포함하는 것으로 간주된다.

[0160] 특정 실시형태는 본 발명을 수행하기 위해 발명자에게 공지된 최상의 모드를 포함하여 본원에 기재된다. 물론, 이들 기재된 실시형태에 대한 변형은, 상술한 설명을 판독할 때 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명자는 숙련된 기술자들이 이러한 변형을 적절하게 채용할 것으로 기대하며, 본 발명자들은 본 발명이 본원에 구체적으로 기술된 것 이외의 다른 방식으로 실시될 것을 의도한다. 따라서, 실시형태가 적용 가능한 법률에 의해 허용된 바와 같이 실시형태에서 인용된 주제의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 이것의 모든 가능한 변형에서 상술한 구성 요소들의 임의의 조합은, 본원에 달리 명시하지 않거나, 내용상 명백하게 모순되지 않는 한, 고려된다. 결론적으로, 본원에 개시된 실시형태는 실시형태의 원리를 예시한다는 것이 이해되어야 한다. 채용될 수 있는 다른 변형들은 실시형태의 범위 내에 있다. 따라서, 예를 들지만, 그러나 이들에 국한됨이 없이 대안적인 실시형태가 본원의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 실시형태는 정확하게 도시되고 설명된 바와 같은 실시형태로 제한되지 않는다.

[0161] **실시형태**

[0162] **실시형태 1**

[0163] 이하의 일반식의 청색광 흡수 나프탈산 유도체:

[0164] 

[0165] 여기서, X는 NR^9 또는 O이고, n은 0 또는 1의 정수이고, R^9는 H, 치환된 아릴, 치환된 아릴 연결기 또는 치환된

에스테르 연결기로부터 선택되고, R^{10}은 H, 메틸, 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환에 대한 직접 결합, 또는 치환된 에스테르 연결기로부터 선택되고, R^{11}은 H 또는 메틸이고;

[0166] 연결기로서, 치환된 에스테르인 연결기; 및

[0167] 보론-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 광발광 복합체로서:

[0168] 상기 연결기는 나프탈산 유도체를 BODIPY 부분에 공유적으로 연결하고, 상기 나프탈산 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고 BODIPY 부분에 에너지를 전달하며, 상기 BODIPY 부분은 나프탈산 유도체로부터 에너지를 흡수하고, 제 1 파장보다 높은 광 에너지를 방출하고, 상기 광발광 복합체는 80% 초과의 발광 양자 수율을 갖는 광발광 복합체.

[0169] **실시형태 2** 상기 X는 N이고, n은 0이고, R^{9}는 치환된 에스테르 연결기이고, R^{10}은 H이고, R^{11}은 H인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

[0170] **실시형태 3** 상기 X는 N이고, n은 1이고, R^{9}는 치환된 에스테르 연결기이고, R^{10}은 H이고, R^{11}은 H인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

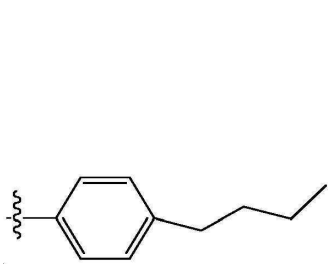
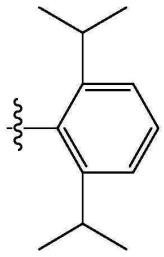
[0171] **실시형태 4** 상기 X는 N이고, n은 1이고, R^{9}는 치환된 에스테르 연결기이고, R^{10}은 메틸이고, R^{11}은 메틸인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

[0172] **실시형태 5** 상기 X는 N이고, n은 1이고, R^{9}는 치환된 에스테르 연결기이고, R^{10}은 카르바졸을 형성하는 인접한 페닐환과의 직접 결합이고, R^{11}은 H인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

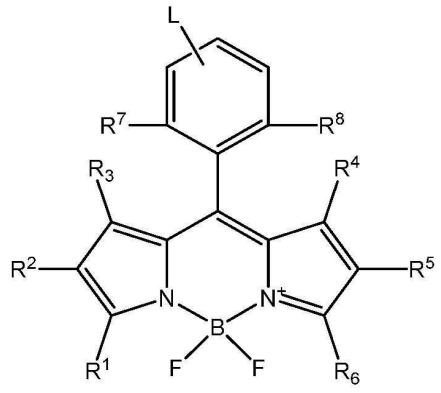
[0173] **실시형태 6** 상기 X는 N이고, n은 0이고, R^{9}는 치환된 아릴이고, R^{10}은 치환된 에스테르 연결기이고, R^{11}은 H인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

[0174] **실시형태 7** 상기 X는 O이고, n은 1이고, R^{9}는 H이고, R^{10}은 치환된 에스테르 연결기이고, R^{11}은 H인, 실시형태 1의 나프탈산 유도체.

[0175] **실시형태 8** 상기 치환된 아릴은 이하의 구조 중 하나에서 선택되는, 실시형태 6의 나프탈산 유도체.

[0176]  또는 

[0177] **실시형태 9** 상기 BODIPY 부분은 이하의 일반식인, 실시형태 1의 광발광 복합체.

[0178] 

[0179] 여기서, R^1 및 R^6는 독립적으로 수소(H), 알킬기, 알켄기, 또는 알킨기로부터 선택되고;

[0180] R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 C_1-C_2 알킬로부터 선택되고;

[0181] R^2 및 R^5는 독립적으로 수소(H), 알킬기, 알켄기, 알킨기, 시아노(-CN), 에스테르(-$COOCH_2CH_3$) 또는 아릴에스테르(-$COOCH_2Ar$)로부터 독립적으로 선택되고;

[0182] R^2 및 R^3는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

[0183] R^4 및 R^5는 함께 연결하여 추가의 단환식 탄화수소환 구조 또는 다환식 탄화수소환 구조를 형성할 수 있고;

[0184] R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 메틸, 플루오라이드, 클로라이드, 또는 알콕시기로부터 선택될 수 있고; 또한

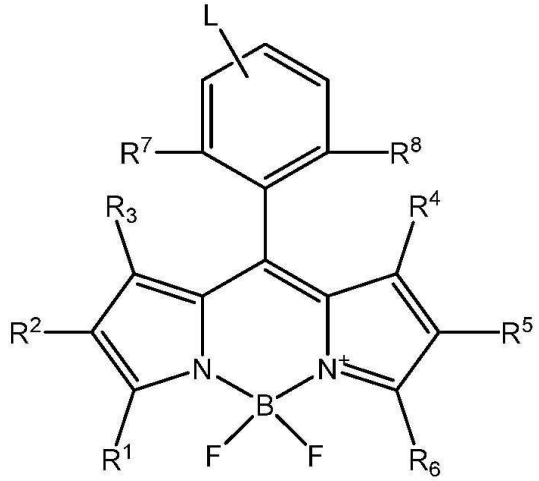
[0185] L은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 연결기를 나타낸다.

[0186] **실시형태 10** 상기 R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 치환된 에스테르로부터 선택되고, R^7 및 R^8은 메틸이고, L은 연결기인, 실시형태 9의 BODIPY 부분.

[0187] **실시형태 11** 상기 R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 시아노이고, R^7 및 R^8은 시아노이고, R^7 및 R^8은 메틸이고, L은 연결기인, 실시형태 9의 BODIPY 부분.

[0188] **실시형태 12** 상기 R^1, R^3, R^4 및 R^6는 메틸이고, R^2 및 R^5는 아릴에스테르이고, R^7 및 R^8은 메틸, 플루오라이드, 클로라이드 또는 에테르기로부터 선택되고, L은 연결기인, 실시형태 9의 BODIPY 부분.

[0189] **실시형태 13** 상기 BODIPY 부분이 이하의 일반식인, 실시형태 1의 광발광 복합체.

[0190] 

[0191] R^1 및 R^2는 함께 연결하여 추가의 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고;

[0192] R^3 및 R^4는 메틸이고;

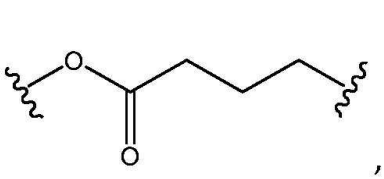
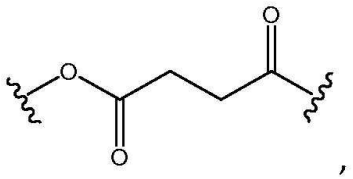
[0193] R^5 및 R^6는 함께 연결하여 추가의 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고;

[0194] R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 메틸 또는 알콕시기로부터 선택될 수 있고; 또한

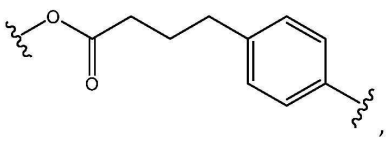
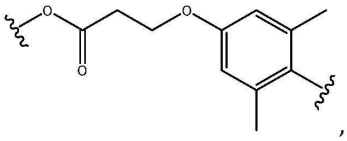
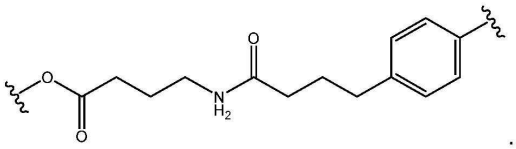
[0195] L은 치환된 에스테르 연결기를 포함하는 연결기를 나타낸다.

[0196] **실시형태 14** 상기 R^1 및 R^2는 함께 연결하여 탄화수소환 구조를 형성하고, R^3 및 R^4는 메틸이고, R^5 및 R^6는 함께 연결하여 다환식 탄화수소환 구조를 형성하고, R^7 및 R^8은 H, 메틸 또는 에테르기로부터 선택되고, L은 연결기인, 실시형태 13의 BODIPY 부분.

[0197] **실시형태 15** 상기 연결기의 치환된 에스테르는 이하의 구조 중에서 선택되는, 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 및 14의 광발광 복합체.

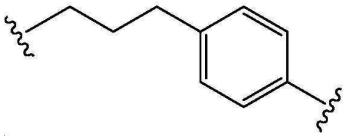

,

,

[0198]

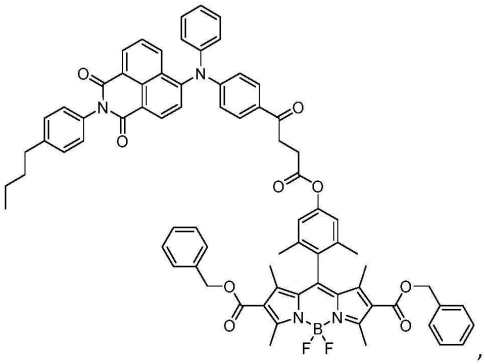
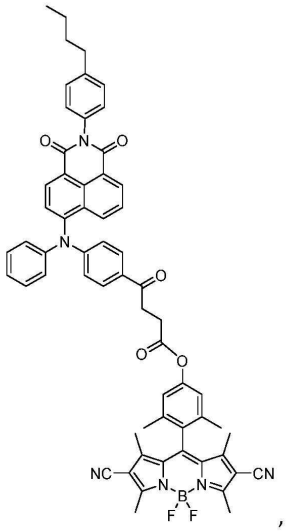

,

, 또는


[0199] .

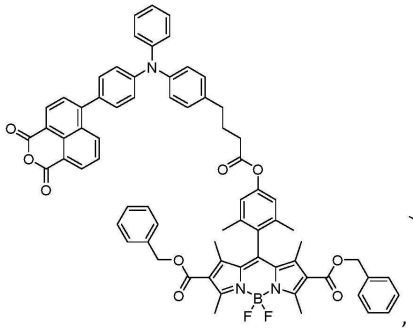
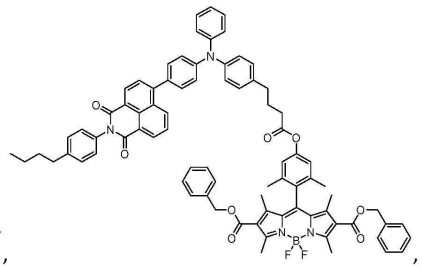
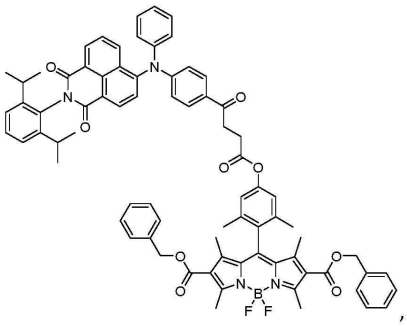
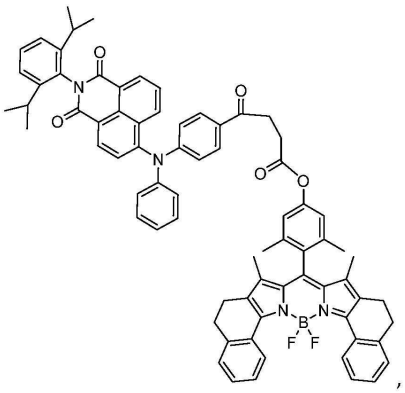
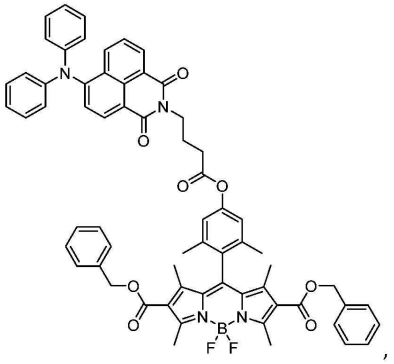
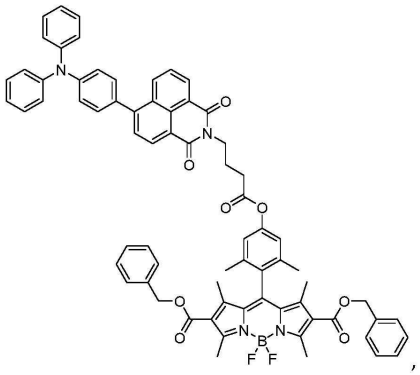
[0200] **실시형태 16** 상기 연결기는 치환된 아릴 연결기를 포함할 수 있는, 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 및 14의 광발광 복합체.

[0201] 여기서, 일부 실시형태에서, 상기 치환된 알킬 연결기는  일 수 있다.

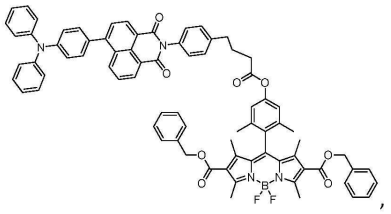
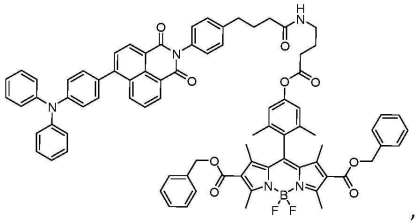
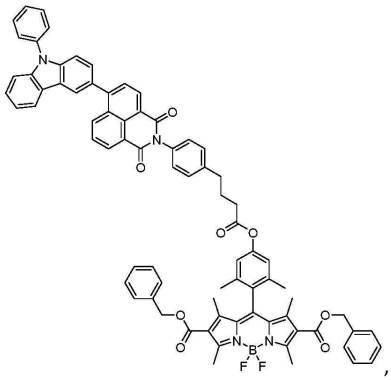
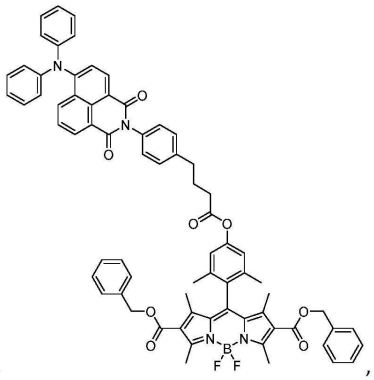
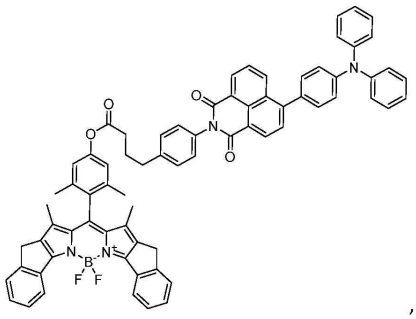
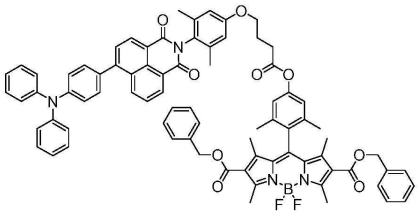
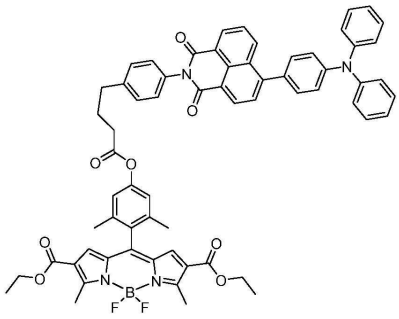
[0202] **실시형태 17** 상기 복합체는 이하의 구조 중 어느 하나로부터 선택되는, 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 및 14의 광발광 복합체.


,

,

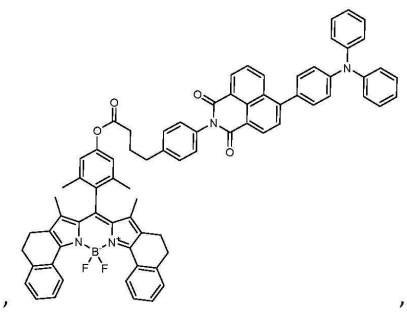
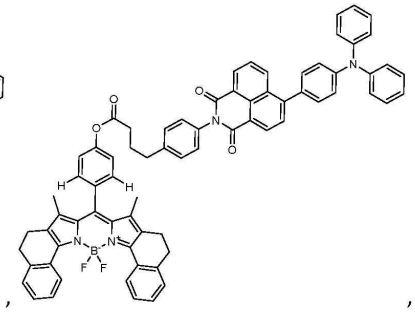
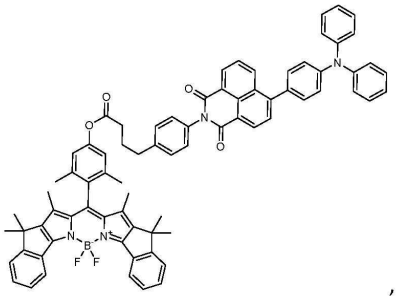
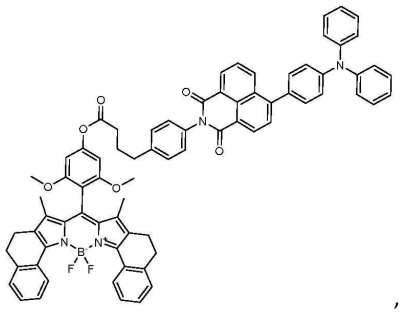
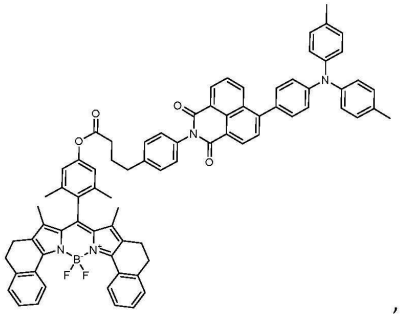
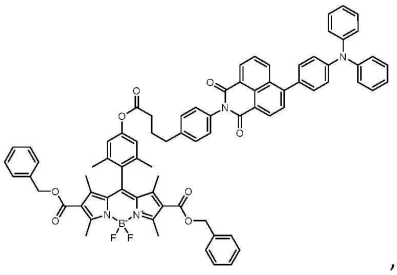
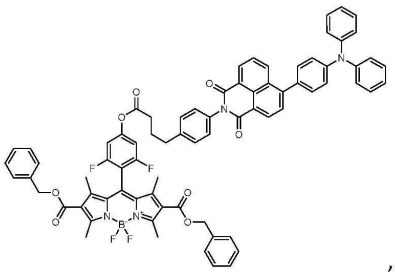
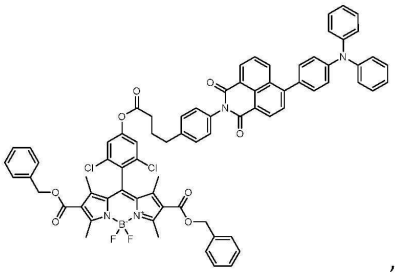
[0203]


,

,

,

,

,

,

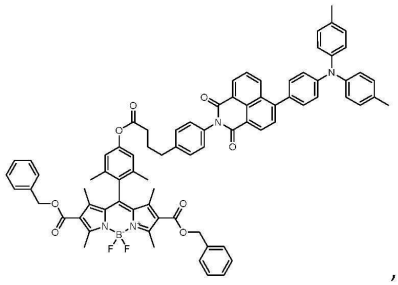
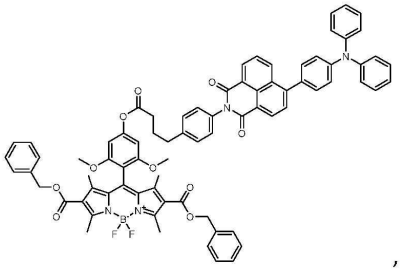
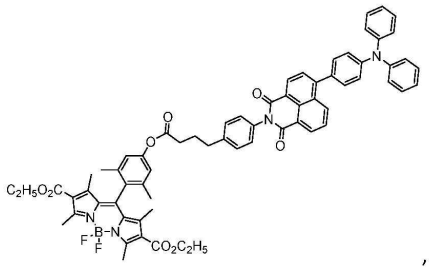
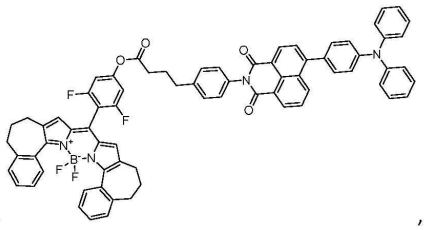
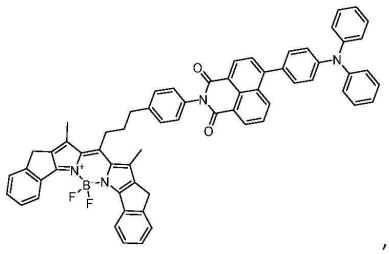
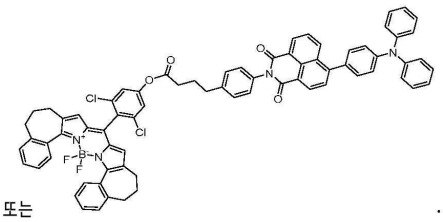
[0204]


,

,,

,

,

,

,


[0205]


,

, ,

,

,

,

,

,

,

[0206]

[0207]  ,  ,  ,  ,  , 또는  .

[0208] **실시형태 18** 투명 기판층;

[0209] 수지 매트릭스를 포함하는 색변환층, 및

[0210] 적어도 하나의 광발광 복합체를 포함하는 색변환 필름으로서, 적어도 하나의 광발광 화합물은 상기 수지 매트릭스 중에 분산된 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 또는 14의 광발광 화합물을 포함하는, 색변환 필름.

[0211] **실시형태 19** 일중항 산소 켄쳐를 더 포함하는, 실시형태 18의 색변환 필름.

[0212] **실시형태 20** 라디칼 스캐빈저를 더 포함하는, 실시형태 18의 색변환 필름.

[0213] **실시형태 21** 상기 필름의 두께는 10㎛~200㎛인, 실시형태 18의 색변환 필름.

[0214] **실시형태 22** 상기 필름이 약 400nm~약 480 nm 파장 범위에서 광을 흡수하고, 510nm~약 560 및 575nm~약 645nm 파장 범위에서 광을 방출하는, 실시형태 17의 색변환 필름.

[0215] **실시형태 23** 실시형태 18, 19, 20, 및 21의 색변환 필름을 제조하는 방법으로서,

[0216] 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 및 14의 광발광 복합체 및 바인더 수지를 용매 내에 용해시키는 단계; 및

[0217] 혼합물을 대향하는 면의 투명 기판 중 하나에 적용하는 단계를 포함하는, 방법.

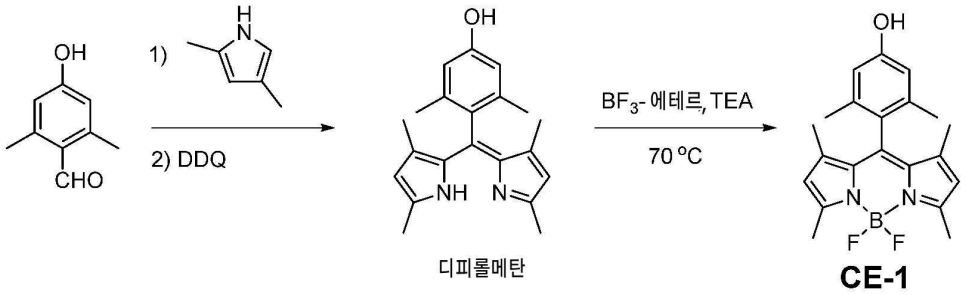
[0218] **실시형태 24** 실시형태 18, 19, 20, 21, 또는 22의 색변환 필름을 포함하는, 백라이트 유닛.

[0219] **실시형태 25** 실시형태 24의 백라이트 유닛을 포함하는, 디스플레이 장치.

[0220] **실시예**

[0221] 본원에 기재된 광발광 복합체의 실시형태는 색변환 필름에 사용되는 다른 형태의 염료와 비교하여 개선된 성능을 갖는다는 것이 확인되었다. 이러한 이점들은 하기 실시예에 의해 더욱 입증되며, 이는 단지 개시를 예시하는 것으로 의도되지만, 어떤 식으로든 범위 또는 기본 원리들을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0222] **실시예 1.1 비교예 1(CE-1):**



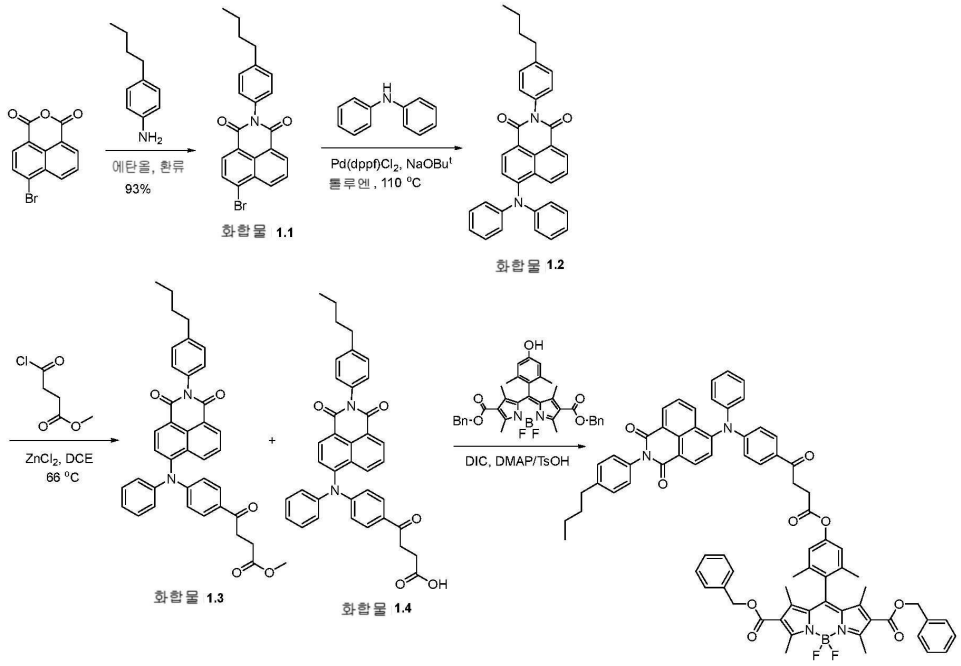
[0223]

[0224] CE-1: 0.75g의 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(5mmol) 및 1.04g의 2,4-디메틸피롤(11mmol)을 100mL의 무수 디클로로메탄에 용해시켰다. 용액을 30분 동안 탈기시켰다. 이어서, 트리플루오로아세트산 한 방울을 첨가하였다. 용액을 실온에서 아르곤 가스 분위기 하에서 밤새 교반하였다. 얻어진 용액에, DDQ(2.0g)를 첨가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. 다음날 상기 용액을 여과한 후, 디클로로메탄으로 세정하여 디피롤메탄(1.9g)을 얻었다. 이어서, 1.0g의 디피롤메탄을 60mL의 THF에 용해시켰다. 5mL의 트리메틸아민을 상기 용액에 가한 후, 10분 동안 탈기시켰다. 탈기 후, 5mL의 트리플루오로보론-디에틸에테르를 서서히 가한 후 70℃에서 30분 동안 가열하였다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고 디클로로메탄을 용리액으로 사용한 플래시 크로마토그래피로 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고 감압 하에서 건조시켜 0.9g의 주황색 고형물(76% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{21}H_{24}BF_2N_2O$(M+H)=369에 대해 산출; 실측:: 369. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 6.64(s, 2H), 5.97(s, 2H), 4.73(s, 1H), 2.56(s, 6H), 2.09(s, 6H), 1.43(s, 6H).

[0225] **실시예 1.2 비교예 2(CE-2)**: Wakamiya, Atsushi et al Chemistry Letters, 37(10), 1094-1095; 2008에 기재된 바와 같이 합성하였다.

[0226] **실시예 2: 광발광 복합체의 합성:**

[0227] **실시예 2.1: PLC-1**



PLC-1

[0228]

[0229] **화합물 1.1**: 에탄올(20mL) 중의 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(5.5g, 20mmol), 4-부틸아닐린(3.58g, 25mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 환류 하에 밤새 가열하였다(16시간). 실온(r.t.: room temperature)으로 냉각시킨 후, 혼

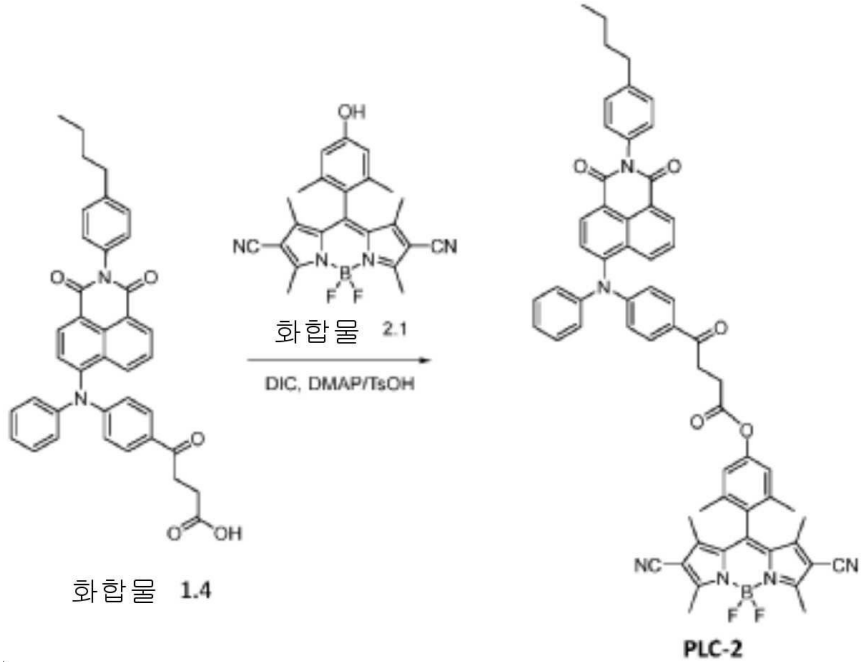
합물을 여과하고, 고형물을 메탄올로 세정하였고, 공기로 건조시켜 회백색 고형물(7.48g, 92% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{22}H_{18}BrNO$(M-)에 대해 산출: 408; 실측: 408.

[0230] **화합물 1.2**: 무수 톨루엔(25mL) 중의 화합물 1.1(1.0g, 2.45mmol), N,N'-디페닐아민(0.62g, 3.7mmol), $Pd(dppf)Cl_2$(0.15g, 0.2mmol) 및 소디움 t-부톡시드(0.36g, 3.7mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 110℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 디클로로메탄/헥산(0% → 90% 디클로로메탄)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 주요 주황색 부분을 수집하였고, 용매를 제거한 후에 0.6g의 주황색 고형물을 얻었다(50% 수율). LCMS(APCI): $C_{34}H_{28}N_2O_2$(M-)에 대해 산출: 496; 실측: 496. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.48-8.37(m, 2H), 8.15(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.46(dd, J=8.6, 7.2Hz, 1H), 7.31(dd, J=8.2, 6.6Hz, 3H), 7.25-7.17(m, 4H), 7.16-7.10(m, 2H), 7.06-6.95(m, 6H), 2.69-2.60(m, 2H), 1.67-1.55(m, 2H), 1.36(dt, J=14.8, 7.3Hz, 2H), 0.86(dt, J=24.8, 7.3Hz, 3H).

[0231] **화합물 1.3 및 1.4**: 10mL의 디클로로에탄 중의 화합물 1.2(200mg, 0.40mmol) 및 메틸 4-클로로-4-옥소부티레이트(120mg, 0.8mmol)의 용액에, 디에틸에테르의 0.8mL의 1.0M $ZnCl_2$ 용액을 첨가하였다. 전체를 30분 동안 탈기시키고, 이어서 66℃에서 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디클로로메탄 100mL에 용해시키고, NH_4Cl 수용액, 이어서 식염수로 세척하였다. 유기상을 수집하였고 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 실리카겔에 로딩하고, 디클로로메탄/에틸아세테이트(0% → 100% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분(가장 극성의 것)을 수집하고, 용매를 제거한 후에 주황색 고형물을 얻었다(100mg, 42% 수율). LCMS(APCI): $C_{38}H_{31}N_2O_5$(M-H)에 대해 산출: 595; 실측: 595.

[0232] **PLC-1**: 디클로로메탄(5mL)의 화합물 1.4(40mg, 0.067mmol), 디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](38mg, 0.06mmol), DMAP/TsOH 염(29mg, 0.1mmol) 및 DIC(30mg, (0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/에틸아세테이트(0% → 30% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고, 용매를 제거한 후에 주황색 고형물을 얻었다(5mg, 7% 수율). LCMS(APCI) : $C_{75}H_{65}BF_2N_4O_9$(M-)에 대해 산출: 1214: 실측: 1214.

[0233] **실시예 2.2: PLC-2**

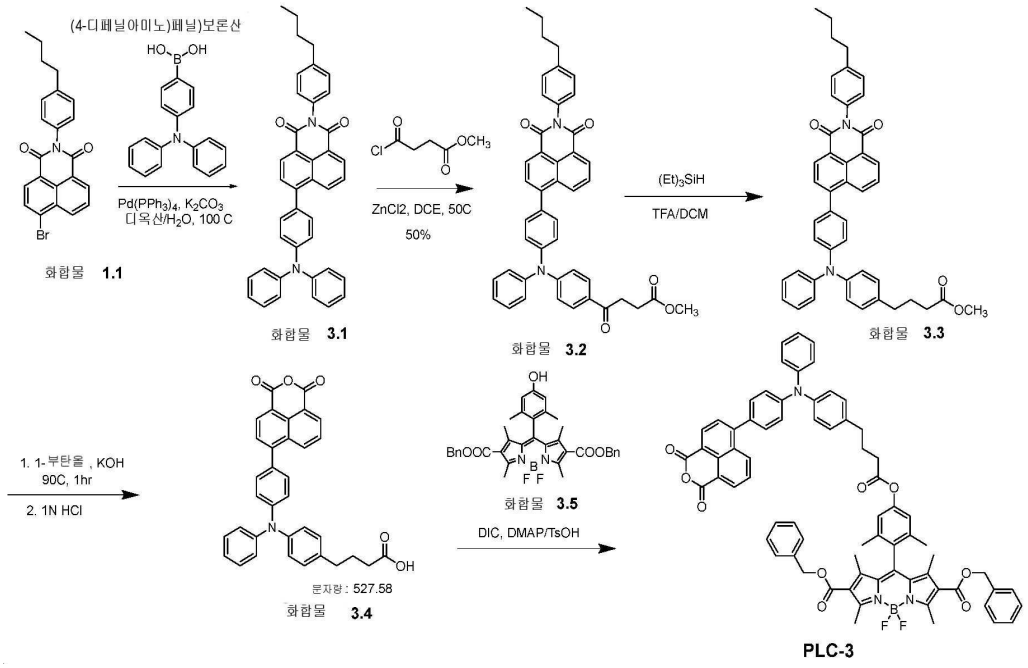


[0234]

[0235] **화합물 2.1**[5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르보니트릴]: 화합물 2.1은 미국 가특허출원 62/986,462에 기재된 바와 같이 합성되었다.

[0236] **PLC-2:** DCM(5mL) 중의 화합물 1.4(40mg, 0.067mmol), 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르보니트릴(25mg, 0.06mmol), DMAP/p-TsOH 염(30mg, 0.1mmol), 및 DIC(30mg, 0.24mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/에틸아세테이트(0% → 35% 에틸 아세테이트)의 용리액을 사용하는 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하였고, 용매를 제거한 후에 주황색 고형물을 얻었다(5mg, 8% 수율로). LCMS(APCI): $C_{61}H_{51}BF_2N_6O_5$(M-)에 대해 산출: 996; 실측: 996. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.66-8.58(m, 2H), 8.19(dd, J=8.6, 1.1Hz, 1H), 7.93-7.85(m, 2H), 7.61(dd, J=8.5, 7.2Hz, 1H), 7.52(d, J=7.9Hz, 1H), 7.36(dt, J=8.4, 3.7Hz, 4H), 7.25-7.14(m, 6H), 7.09-7.04(m, 2H), 7.01-6.93(m, 2H), 3.37(t, J=6.3Hz, 2H), 3.00(t, J=6.2Hz, 2H), 2.73(s, 6H), 2.69(d, J= 7.8Hz, 2H), 2.12(d, J=0.8Hz, 6H), 1.73-1.64(m, 2H), 1.62(s, 6H), 1.47-1.35(m, 2H), 0.96(t, 3H).

[0237] **실시예 2.3: PLC-3**

[0238] 

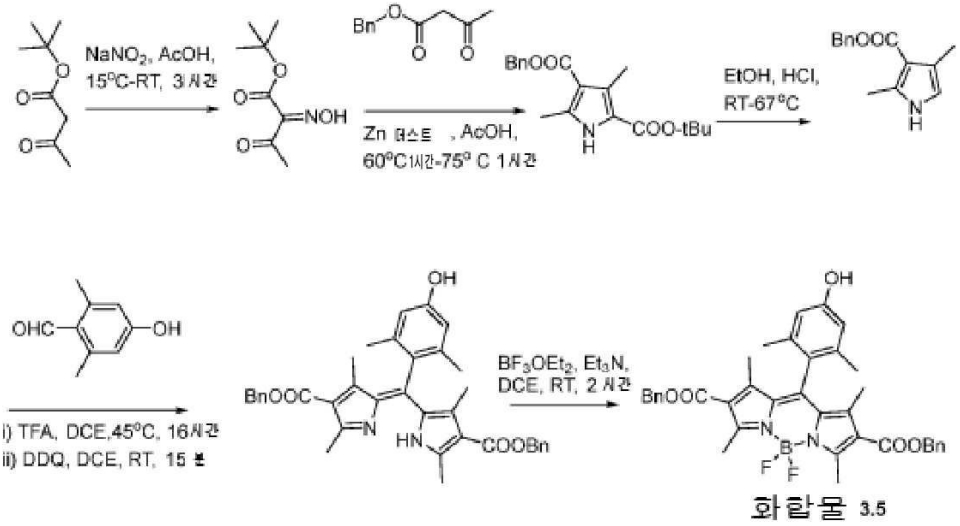
[0239] **화합물 3.1:** 디옥산/물(10mL/2mL) 중의 화합물 1.1(816mg, 2mmol), (4-(디페닐아미노)페닐)보론산(580mg, 2mmol), $Pd(PPh_3)_4$(115mg, 0.1mmol), K_2CO_3(414mg, 3mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 100℃에서 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 황색 석출물을 형성한다. 고형물을 여과 후 수집하고, 물, 메탄올로 세척하고, 진공하에 건조시켰다. 고형물을 DCM에 용해시켰고, DCM/헥산(0% → 80% DCM)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 주된 주황색 부분을 수집하고, 용매를 제거한 후에 황색 고형물을 얻었다(1.0g, 87.4% 수율). LCMS(APCI): $C_{40}H_{33}N_2O_2$(M+H)에 대해 산출: 573; 실측: 573.

[0240] **화합물 3.2:** DCE 20mL 중의 화합물 3.1(458mg, 0.8mmol), 메틸 4-클로로-4-옥소부티레이트(240mg, 1.6mmol)의 혼합물에 디에틸에테르(1.0mL, 1.0mmol) 중의 1.0M $ZnCl_2$를 첨가하였다. 전체를 탈기시켰고, 이어서 아르곤 분위기 하에서 밤새 50℃에서 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 DCM/물로 워크업하였다. 유기상을 수집하였고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 농축시키고, 실리카겔에 로딩한 후, DCM/에틸 아세테이트(0% → 8% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하였고, 용매를 제거하여 소망의 생성물을 주황색 고형물로서 얻었다(0.30g, 50% 수율). LCMS(APCI): $C_{45}H_{39}N_2O_5$(M+H)에 대해 산출: 687; 실측: 687.

[0241] **화합물 3.3:** DCM/TFA(10mL/4mL) 중의 화합물 3.2의 용액에 트리에틸실란(1.5g, 13mmol)을 10시간에 걸쳐 10회분으로 첨가하였다. 용매를 제거한 후, 남아있는 유성 고형물을 DCM 10mL에 재용해시켰고, 헥산/에틸아세테이트(0% → 20% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 주요 부분을 수집하

였고 용매를 제거하여 주황색 고형물(0.23g, 78% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{45}H_{40}N_2O_4$(M-)에 대해 산출: 672; 실측: 672. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.59-8.52(m, 2H), 8.43(dd, J=8.7, 1.1Hz, 1H), 7.70(t, J=7.6Hz, 2H), 7.32(d, J=8.1Hz, 4H), 7.25(dd, J=8.4, 7.2Hz, 2H), 7.18-7.09(m, 6H), 7.07(s, 4H), 7.01(t, J=7.3Hz, 1H), 3.59(s, 3H), 2.65(t, J=7.8Hz, 2H), 2.56(t, J=7.5Hz, 2H), 2.29(q, J=7.0, 6.6Hz, 2H), 1.89(p, J=7.4Hz, 2H), 1.36(h, J=7.5Hz, 2H), 0.90(t, J=7.3Hz, 3H).

[0242] **화합물 3.4:** 1-부탄올(8mL) 중의 화합물 3.3(0.23g, 0.34mol)의 혼합물에, 5M KOH 수용액(0.7mL, 3.4mmol)을 첨가하였고, 전체를 90℃에서 1시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 감압 하에 1mL로 농축시키고, 이어서 메탄올 10mL로 희석하였고, 1N HCl 수용액 20mL에 적하하였다. 주황색 석출물 형태인, 고형물을 여과에 의해 수집하고, 물로 세척하고, 진공 하에 건조시켜 180mg의 적색 고형물을 얻었다(정량적 수율). LCMS(APCI): $C_{34}H_{25}NO_5$(M-)에 대해 산출: 527; 실측: 527.



[0243] .

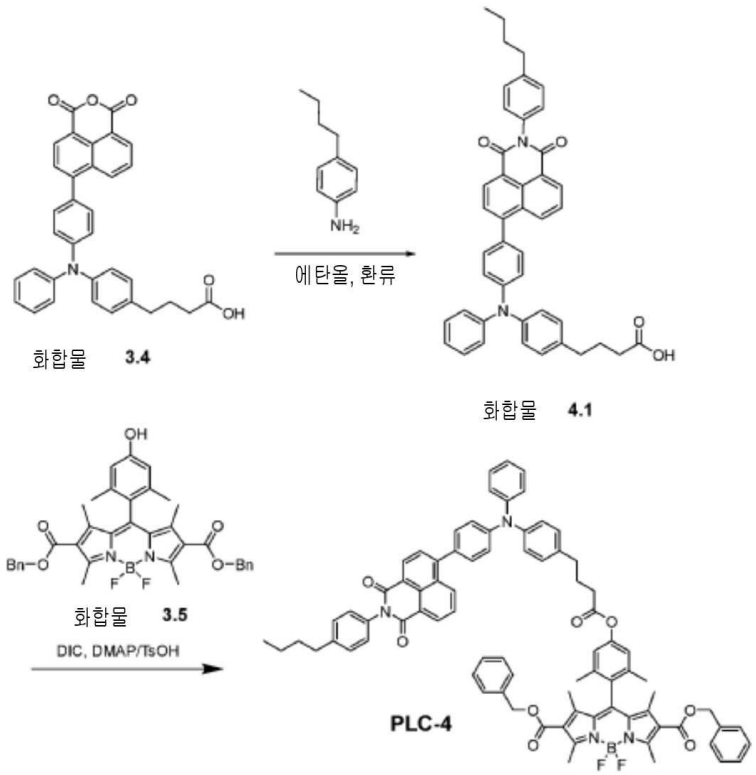
[0244] **화합물 3.5 (디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1.3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트:** 250mL 둥근바닥 플라스크에 40mL(241mmol)의 tert-부틸-3-옥소부타노에이트를 80mL의 아세트산에 용해시켰다. 혼합물을 빙욕에서 약 10℃까지 냉각시켰다. 소디움 니트라이트(18g, 262 mmol)가 온도를 15℃ 미만으로 유지하면서 1시간에 걸쳐 첨가되었다. 냉욕을 제거하고, 실온에서 3.5시간 동안 교반하였다. 불용성 물질을 여과하여 조 용액의 옥심을 얻고, 이를 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용하였다. 다음에, 50g(0.76mol)의 아연 더스트를 벤질-3-옥소부티레이트 13.7mL(79mmol) 및 아세트산 100mL의 혼합물에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 오일욕(oil bath)에서 교반하고 60℃로 가열하였다. 경화된 tert-부틸-2-(히드록시이미노-3-옥소부타노에이트 용액을 서서히 첨가하였다. 이어서, 온도를 75℃로 상승시키고, 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 물(4L)에 부었다. 석출물을 수집하고 여과하여 벤질 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트를 얻고, 이를 MeOH로부터 백색 고체로서 재결정하여, 벤질-3-옥소부티레이트에 대해 15g, 수율 65%를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$): 8.88(br, s, 1H, NH), 7.47-7.33(m, 5H, C=CH), 5.29(s, 2H, CH_2), 2.53, 2.48(2s, 6H, $2CH_3$), 1.56(s, 9H, $3CH_3$).

[0245] 다음에, 25mL의 바이알에, 1g(4.36mmol)의 벤질 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트, 0.524g(4.36mmol)의 $MgSO_4$의 혼합물을 8mL의 무수 DCE에 용해시키고, 아르곤 가스의 존재 하에 실온에서 15분 동안 교반하였다. 0.327g의 2,6 디메틸 4-히드록시벤즈알데히드(2.18mmol)를 소량부 첨가하였고; 바이알은 테플론 캡으로 밀봉되었다. 얻어진 혼합물을 15분 동안 아르곤으로 계속 퍼지시키고, TFA(3방울, 촉매량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 65℃에서 16시간 동안 교반하였다. TLC 및 LCMS는 출발 물질이 소비되었음을 나타내었다. 조 생성물에, 0.544g(2.398mmol)의 DDQ를 일부분에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 1/2시간 동안 교반하였다. TLC 및 LCMS는 출발 물질이 소비되었음을 나타내었다. 얻어진 혼합물을 셀라이트의 짧은 경로를 통해 여과하고; 여과액을 농축 건조시키고, 잔사를 50mL의 DCE에 재용해시켜 실온에서 트리메틸아민(1.4mL, 19mmol)으로 15분 동안 교

반한 후, 0℃로 냉각시켰다. 3mL의 BF_3-OEt_2(18.36mmol)를 서서히 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 1/2시간 동안 교반한 후, 45분 동안 86℃로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 150mL의 $CHCl_3$로 희석하였고, 50mL 식염수로 켄칭하였다. 유기층을 분리하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 용매는 회전 증발에 의해 제거되었다. 잔사를 CH_2Cl/EtOAc를 용리액으로 사용한 실리카겔의 컬럼 상에서 크로마토그래피하여 1g의 순수 디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트)를 적색 주황색 고형물로서 2,6디메틸-4-히드록시벤즈알데히드에 대하여 72% 수율로 얻었다. LCMS(APCI-), $C_{37}H_{35}BF_2N_2O_5$(M-)에 대해 산출: 636.26; 실측: 636. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.42-7.28(m, 4H), 6.66(d, J=0.7Hz, 1H), 5.29(d, J=11.3Hz, 2H), 2.82(s, 3H), 2.04(d, J=5.4Hz, 3H), 1.72(s, 3H).

[0246] **PLC-3**: 화합물 3.4(72mg, 0.136mmol), 화합물 3.5[디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](64mg, 0.1mmol), DMAP/p-TsOH 염(59mg, 0.2mmol) 및 DIC(63mg, 0.5mmol)을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5%)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고 농축시키고, 고형분을 DCM/메탄올에 재석출시켜 추가로 정제하여 주황색 고형물(70mg, 61% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{71}H_{58}BF_2N_3O_9$(M-)에 대해 산출: 1146; 실측: 1146.

[0247] **실시예 2.4: PLC-4**

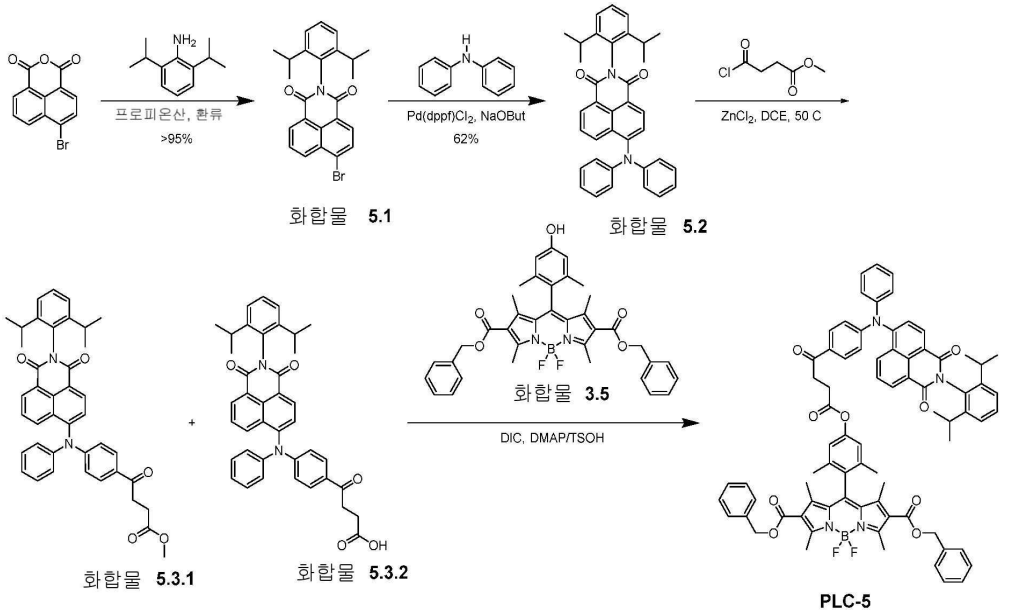


[0248]

[0249] **화합물 4.1**: 에탄올 3mL 중의 화합물 3.4(95mg, 0.18mmol), 4-부틸아닐린(30mg, 0.2mmol)의 용액을 밤새 85℃에서 가열하였다. 얻어진 용액에 35% HCl 수용액 0.1mL를 가하고 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 공기 중에서의 여과 및 건조는 연황색 고형물(90mg, 76% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{44}H_{38}N_2O_4$(M-)에 대해 산출: 658; 실측: 658. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.70-8.63(m, 2H), 8.46(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.75(dd, J=9.3, 7.5Hz, 2H), 7.40(d, J=2.0Hz, 1H), 7.39-7.27(m, 5H), 7.26-7.17(m, 6H), 7.15(s, 4H), 7.13-7.05(m, 1H), 2.75-2.64(m, 4H), 2.43(t, J=7.4Hz, 2H), 2.00(p, J=7.5Hz, 2H), 1.68(p, J=7.6Hz, 2H), 1.42(h, J=7.3Hz, 2H), 0.96(t, J=7.3Hz, 3H).

[0250] **화합물 PLC-4**: 2mL의 DCM 중의 화합물 4.1(50mg, 0.076mmol), 디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트)(40mg, 0.063mmol), DMAP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5%)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고 농축시켰고, DCM/메탄올에 재석출시켜 추가로 정제해서 주황색 고형물(66mg, 82% 수율)을 얻었다. LCMA(APCI): $C_{81}H_{71}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1277; 실측: 1277.

[0251] **실시예 2.5: PLC-5**



[0252]

[0253] **화합물 5.1**: 프로피온산 30mL 중의 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(2.5g, 9mmol), 2,5-디이소프로파닐아닐린(5mL, 27mmol)의 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 밤새 가열 환류하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 냉각시키고, 이어서 여과하고, 메탄올로 세척하고, 공기 중에서 건조하여 백색 고형물(3.9g, 99% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{24}H_{22}BrNO_2$(M-)에 대해 산출: 435; 실측: 435 ^{1}H NMR(400MHz) δ 8.64- 8.54(m, 2H), 8.36(d, J=7.8Hz, 1H), 8.04(d, J=7.8Hz, 1H), 7.84(dd, J=8.5, 7.3Hz, 1H), 7.39(t, J=7.7Hz, 1H), 7.23(d, J=7.7Hz, 2H), 2.59(p, J=6.8Hz, 2H), 1.04(d, J=6.9Hz, 12H).

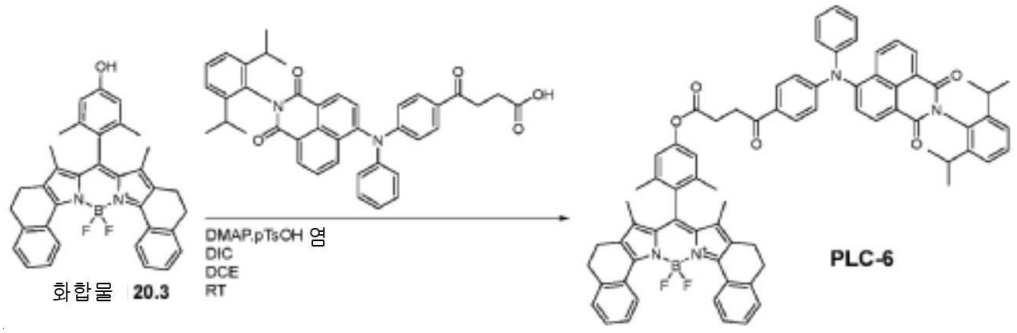
[0254] **화합물 5.2**: 무수 톨루엔(25mL) 중의 화합물 511(1.0g, 2.29mmol), N,N'-디페닐아민(0.62g, 3.7mmol), Pd(dppf)Cl_2(0.15g, 0.2mmol), 및 소디움 t-부톡시드(0.36g, 3.8mmol)의 혼합물을 탈기시키고 110℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0% → 20% DCM)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고 용매를 제거하여 고형물(0.75g, 62% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{36}H_{33}N_2O_2$(M+H)에 대해 산출: 525; 실측: 525.

[0255] **화합물 5.3.1** 및 **5.3.2**: DCE(20mL) 중의 화합물 5.2(0.4g, 0.76mmol)의 용액에 디에틸에테르(1.0mL, 1.0mmol) 중의 메틸 4-클로로-4-옥소부티레이트(0.24g, 1.6mmol) 및 1.0M $ZnCl_2$ 용액을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 탈기시키고 50℃에서 밤새 가열한 gn, 헥산/DCM(50% → 100% DCM) 및 DCM/에틸아세테이트(0% → 60% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 2개의 목적 부분을 수집하였고, 보다 낮은 극성 부분을 농축하여 에스테르 화합물 5.3.1로 특징되는 적색 고형물을 얻었다(250mg, 52% 수율). LCMS(APCI): $C_{41}H_{39}N_2O_5$(M+H)에 대해 산출: 639; 실측: 639. 가장 극성인 부분을 농축시켜 산성인, 화합물 5.3.2로 특징되는 또 다른 적색 고형물을 얻었다(62mg, 12.6% 수율). LCMS(APCI): $C_{40}H_{36}N_2O_5$(M-)에 대해 산출: 624; 실측: 624.

[0256] **PLC-5**: DCM(5mL) 중의 화합물 5.3.1(62mg, 0.1mmol), 화합물 3.5[디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f[1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](57mg, 0.09mmol), DIC(63mg, 0.5mmol), DMAP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새

교반하였다. 얻어진 혼합물을 헥산/에틸아세테이트(0% → 30% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제를 위해 제공하였다. 소망의 부분을 수집하고 농축하여 황색 고형물(30mg, 27% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{77}H_{69}BF_2N_4O_9$(M+)에 대해 산출: 1242; 실측: 1242. ^{1}H NMR(400 MHz) δ 8.56-8.46(m, 2H), 8.14(d, J=8.8Hz, 1H), 7.81(d, J=8.8Hz, 2H), 7.62-7.53(m, 1H), 7.47(d, J=8.0Hz, 1H), 7.39(t, J=7.8Hz, 1H), 7.32-7.21(m, 14H), 7.16(d, J=7.6Hz, 3H), 6.93(d, J=7.9Hz, 4H), 5.18(s, 4H), 3.27(s, 2H), 2.91(s, 2H), 2.74(s, 6H), 2.65(t, J=6.8Hz, 2H), 2.03(s, 6H), 1.62(s, 6H), 1.07(d, J=6.8Hz, 12H).

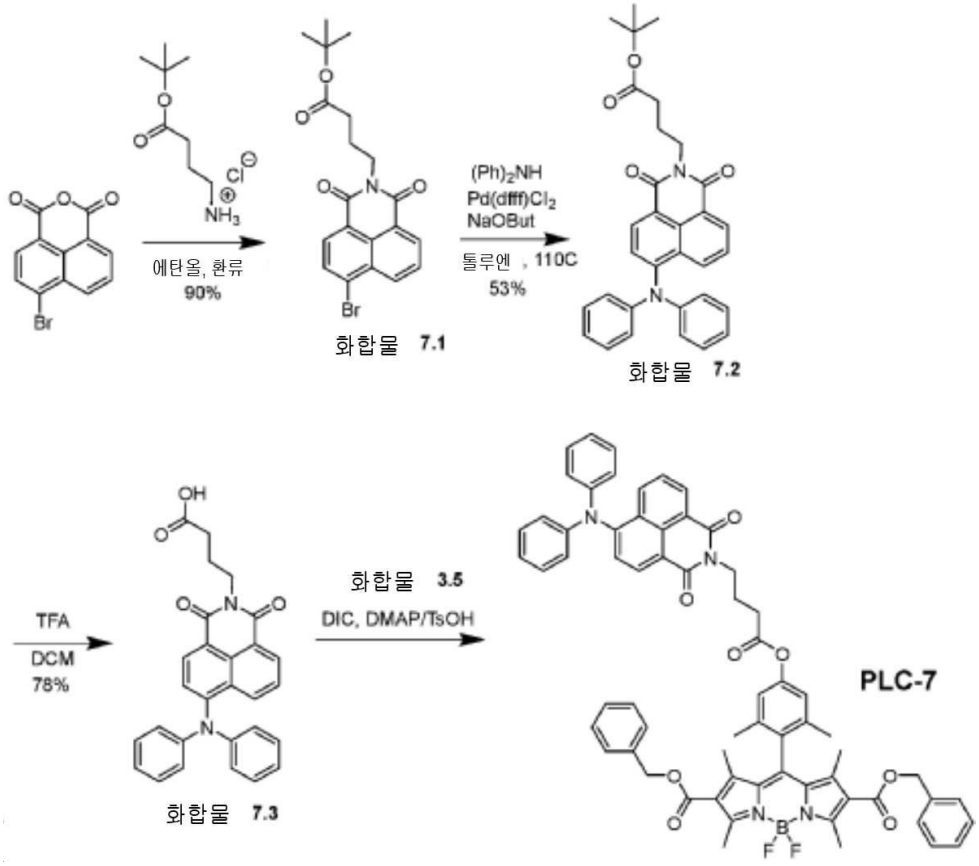
[0257] **실시예 2.6: PLC-6**



[0258]

[0259] **PLC-6 ((T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)(3,5-디메틸-4-(4-((2-(2,6-디이소프로필페닐)-1,3-디옥소-2,3-디히드로-1H-벤조[[데]이소퀴놀린-6-일)페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론):** DCM(5mL) 중의 4-(4-((2-(2,6-디이소프로필페닐)-1,3-디옥소-2,3-디히드로-1H-벤조[데]이소퀴놀린-6-일)(페닐)아미노)페닐)-4-옥소부탄산(0.050mmol, 31mg), 화합물 20.3(하기 참조)(0.055mmol, 30mg), DAMP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 조 생성물을 실리카겔(60% 톨루엔/헥산(2CV) → 100% 톨루엔(등용매)) 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물을 함유하는 부분을 건조로 증발시켜 37mg(64% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식, $C_{75}H_{65}BF_2N_4O_5$(M-)에 대해 산출=1150 실측: 1150. ^{1}H NMR(400MHz, 테트라클로로에탄-d_2) δ 8.76(d, J=8.1Hz, 2H), 8.60(dd, J=7.3, 1.1Hz, 1H), 8.59(d, J=7.9Hz, 1H), 8.24(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.92(d, J=8.9Hz, 2H), 7.66(dd, J=8.4, 7.4Hz, 1H), 7.56(d, J=7.9Hz, 1H), 7.48(t, J=7.8Hz, 1H), 7.46-7.37(m, 4H), 7.37-7.28(m, 6H), 7.27-7.22(m, 3H), 7.03(d, J=9.1Hz, 2H), 7.02(s, 2H), 3.38(t, J=6.2Hz, 2H), 3.03(t, J=6.2Hz, 2H), 2.91(t, J=7.0Hz, 4H), 2.74(헵트, J=6.8Hz, 2H), 2.56(t, J=1.1Hz, 2H), 2.23(s, 6H), 1.40(s, 6H), 1.17(d, J=6.8Hz, 12H).

[0260] **실시예 2.7: PLC-7**



[0261]

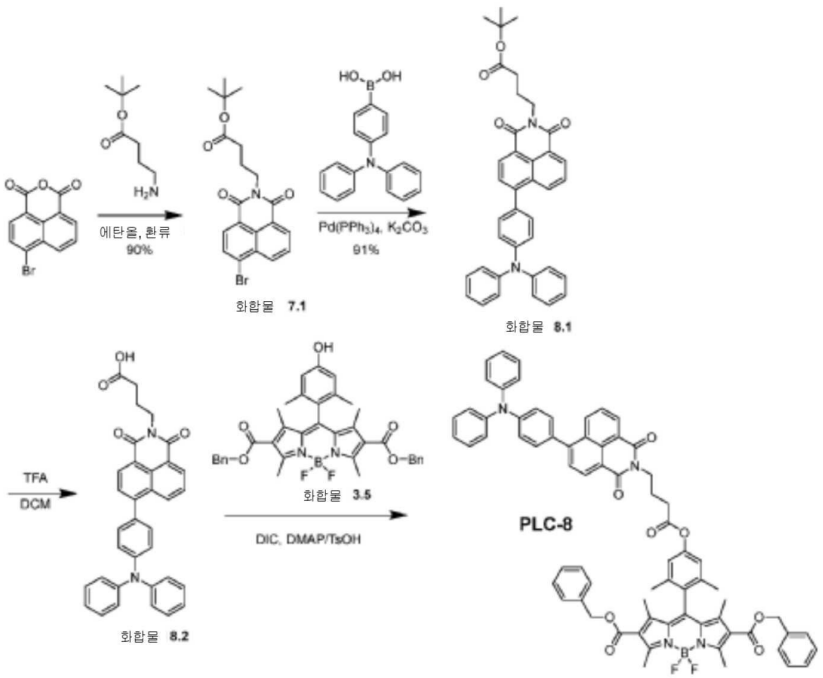
[0262] **화합물 7.1:** 에탄올 60mL 중의 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(2.78g, 10mmol), 감마-아미노부티르산 t-부틸에스테르 히드로클로라이드(2.35g, 12mmol), 트리에틸아민(1.21g, 12mmol)의 혼합물을 아르곤 하에 밤새 환류 가열하였다. 혼합물을 실온까지 냉각시키고 4시간 동안 방치하였다. 여과 및 메탄올로 세척한 후, 공기 중에 건조시켜 소망의 생성물로서 연황색 고형물을 얻었다(3.48g, 83% 수율). LCMS(APCI): $C_{20}H_{20}BrNO_4$(M+)에 대해 산출: 418; 실측: 418. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68(dd, J=7.3, 1.2Hz, 1H), 8.59(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 8.43(d, J=7.8Hz, 1H), 8.06(d, J=7.9Hz, 1H), 7.87(dd, J=8.5, 7.3Hz, 1H), 4.25(dd, J=7.7, 6.8Hz, 2H), 2.38(t, J=7.5Hz, 2H), 2.06(p, J=7.4Hz, 2H), 1.44(s, 9H).

[0263] **화합물 7.2**: 무수 톨루엔(25 mL) 중의 화합물 7.1(1.0g, 2.4mmol), N,N'-디페닐아민(0.62g, 3.7mmol), $Pd(dppf)Cl_2$(0.15g, 0.2mmol), 소디움 t-부톡시드(0.36g, 3.7mmol)의 혼합물을 탈기하고 110℃에서 밤새 가열하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응 혼합물을 DCM 100mL로 희석하고, 고형물을 여과하고, 용액을 25mL로 농축시킨 후, DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 컬럼 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 주황색 부분을 수집하고, 용매를 감압 하에 제거하여 주황색 고형물(0.65g, 53% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{32}H_{31}N_2O_4$(M+H)에 대해 산출 507; 실측: 507. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.58-8.49(m, 4H), 8.20(dd, J=8.6, 1.2Hz, 2H), 7.51(dd, J=8.5, 7.3Hz, 2H), 7.39(d, J=8.0Hz, 2H), 7.32-7.23(m, 8H), 7.13-7.07(m, 3H), 7.07-7.01(m, 8H), 4.30-4.22(m, 4H), 4.14(q, J=7.2Hz, 1H), 2.38(dd, J=8.0, 7.2Hz, 4H), 2.13-2.01(m, 5H), 1.28(t, J=7.1Hz, 2H).

[0264] **화합물 7.3:** DCM/TFA(10mL/10mL) 중의 화합물 7.2(0.65g)의 용액을 실온에서 밤새 교반한 후, 용매를 감압 하에 제거하였다. 얻어진 유성 고형물을 메탄올 20 mL에 재용해시킨 후, 교반하면서 물(100mL)에 상기 용액을 적하하였다. 얻어진 석출물을 여과하고 공기 중에서 건조시켜 주황색 고형물(0.45g, 78% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{28}H_{23}N_2O_4$(M+H)에 대해 산출: 451; 실측: 451. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.59-8.49(m, 2H), 8.21(dd, J=8.5, 1.1Hz, 1H), 7.52(dd, J=8.5, 7.2Hz, 1H), 7.40(d, J=8.0Hz, 1H), 7.33-7.24(m, 4H), 7.14-7.02(m, 6H), 4.30(t, J=6.9Hz, 2H), 2.51(t, J=7.4Hz, 2H), 2.14(p, J=7.1Hz, 2H).

[0265] **PLC-7:** DCM(5mL) 중의 화합물 7.3(50mg, 0.11mmol), 디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트)(64mg, 0.1mol), DMAP/p-TsOH 염(59mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 다음, DCM/에틸아세테이트(0% → 10% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 소망의 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 주황색 고형물(75mg, 70% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{65}H_{55}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1068; 실측: 1068. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.57-8.37(m, 2H), 8.15(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.48(dd, J=8.6, 7.3Hz, 1H), 7.38-7.28(m, 11H), 7.23(dd, J=8.4, 7.3Hz, 4H), 7.09-6.93(m, 8H), 5.23(s, 4H), 4.27(t, J=7.0Hz, 2H), 2.79(s, 6H), 2.69(t, J=7.3Hz, 2H), 2.17(t, J=7.1Hz, 2H), 2.07(s, 6H), 1.66(s, 6H).

[0266] **실시예 2.8: PLC-8**



[0267]

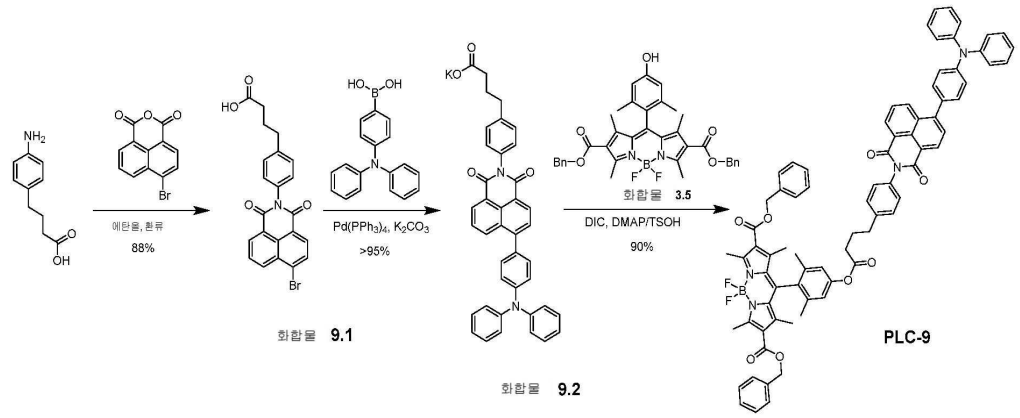
[0268] **화합물 8.1:** 디옥산/물(10mL/2mL) 중의 화합물 7.1(1.0g, 2.4mmol), (4-(디페닐아미노)페닐)보론산(0.69g, 2.4mmol), $Pd(PPh_3)_4$(115mg, 0.1mmol), K_2CO_3(0.48g, 3.5mmol)의 혼합물을 탈기시킨 후, 아르곤 하에 80℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 톨루엔 50mL로 희석하고, 식염수로 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 얻어진 유성 고형물을 10mL DCM에 용해시킨 후, 헥산/에틸아세테이트(0% → 15% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 소망의 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 황색-주황색 고형물(1.28g, 91.5% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{38}H_{35}N_2O_4$(M+H)에 대해 산출: 583; 실측: 583. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.62-8.54(m, 2H), 8.40(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.71(dt, J=7.3, 4.1Hz, 2H), 7.39-7.32(m, 2H), 7.32-7.25(m, 4H), 7.22-7.14(m, 6H), 7.11-7.02(m, 2H), 4.18(t, J=7.2Hz, 2H), 2.33(t, J=7.6Hz, 2H), 1.99(p, J=7.5Hz, 2H), 1.39(s, 9H).

[0269] **화합물 8.2:** DCM/TFA(1mL/1mL) 중의 화합물 8.1(50mg)의 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 용매를 제거한 후, 잔사 고형물을 메탄올 2mL에 용해시키고, 이어서 물(5mL)에 적하 첨가하였다. 석출물을 여과에 의해 수집하고, 물로 세척하고, 대기 중에서 건조시켰다(36mg, 78% 수율). LCMS(APCI): $C_{34}H_{27}N_2O_4$(M+H)에 대해 산출: 527; 실측: 527.

[0270] **PLC-8:** DCM(5mL) 중의 화합물 8.2(36mg, 0.068mmol), 화합물 3.5(38mg, 0.06mmol), DMAP/p-TsOH 염(59mg, 0.2mmol) 및 DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 소망의 부분을 수집하고, 감압 하에 농축시켰다. 고형물을 DCM/메탄올 중의 재석출에 의해 추가로 정제하여 주황색 고형물(50mg,

73% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{71}H_{60}BF_2N_4O_8$(M+H)에 대해 산출: 1145; 실측: 1145. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.56(dd, J=7.5, 3.2Hz, 2H), 8.38(d, J=8.5Hz, 1H), 7.67(dt, J=8.1, 4.1Hz, 2H), 7.33-7.21(m, 16H), 7.18-7.10(m, 6H), 7.04(q, J=8.1, 7.3Hz, 2H), 6.88(s, 2H), 5.18(s, 4H), 4.26(t, J=6.9Hz, 2H), 2.74(s, 6H), 2.66(t, J=7.2Hz, 2H), 2.22-2.10(m, 2H), 2.01(s, 6H), 1.60(s, 6H).

[0271] **실시예 2.9: PLC-9**



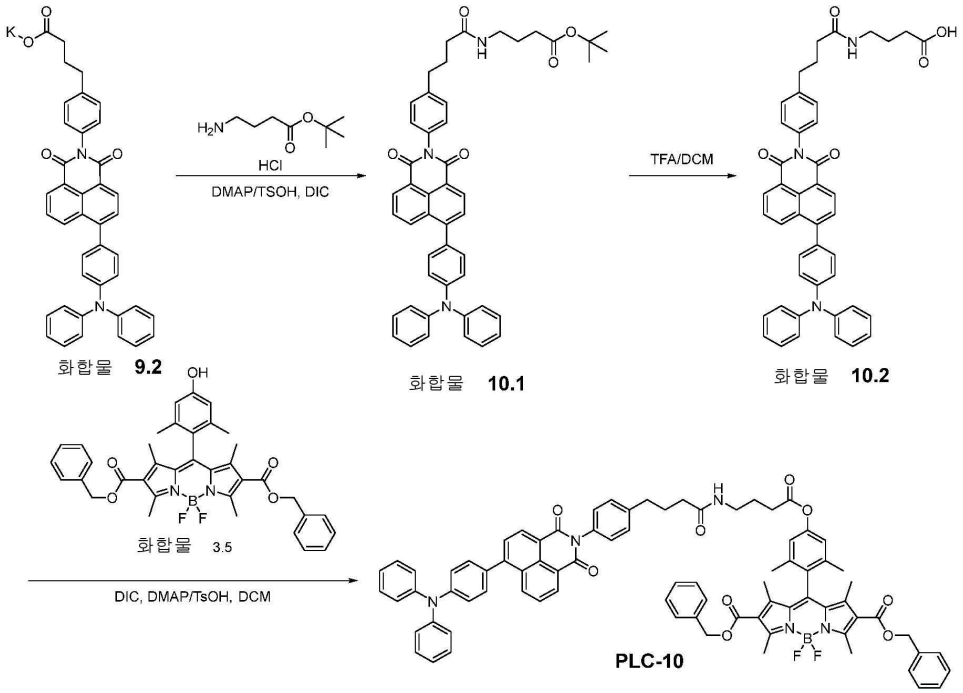
[0272]

[0273] **화합물 9.1:** 에탄올(80mL) 중의 4-(4-아미노페닐)부탄산(3.3g, 18mmol), 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(4.43g, 16mmol)의 혼합물을 밤새 가열 환류시켰다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 여과하고, 에탄올로 세척하고, 공기 중에 건조시켜 연황색 고형물(6.2g, 수율 88%)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{22}H_{17}BrNO_4$(M+M)에 대해 산출: 438; 실측: 438. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.70(dd, J=7.3, 1.2Hz, 1H), 8.63(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 8.45(d, J=7.9Hz, 1H), 8.08(d, J=7.9Hz, 1H), 7.88(dd, J=8.5, 7.3Hz, 1H), 7.42-7.34(m, 2H), 7.27-7.19(m, 2H), 2.78(t, J=7.6Hz, 2H), 2.44(t, J=7.3Hz, 2H), 2.11-1.99(m, 2H).

[0274] **화합물 9.2:** 에탄올/물(20mL/1mL) 중의 화합물 9.1(1.0g, 2.3mmol), (4-(디페닐아미노)페닐)보론산(0.69g, 2.4mmol), $Pd(PPh_3)_4$(115mg, 0.1mmol), K_2CO_3(0.48g, 3.5mmol)의 혼합물을 탈기시키고 80℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 여과하고 에탄올로 세척하고 공기 중에서 건조시켜 고형물(1.80g, 정량적 수율)을 얻었다. LCMS (APCI): $C_{40}H_{29}N_2O_4$(M-K)에 대해 산출: 602; 실측: 602. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.24(d, J=22.7Hz, 2H), 8.10(d, J=8.2Hz, 1H), 7.33(s, 3H), 7.25(d, J=7.8Hz, 3H), 7.20-7.07(m, 7H), 7.06-6.91(m, 17H), 2.61(bs, 2H), 2.19(bs, 2H), 1.89(bs, 2H).

[0275] **PLC-9:** DCM(5mL) 중의 화합물 9.2(72mg, 0.11mmol), 화합물 3.5(50mg, 0.079mmol), DAMP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 주요 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 주황색 고형물(88mg, 91% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{77}H_{63}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1220; 실측: 1220. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.60-8.53(m, 2H), 8.43(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.76-7.67(m, 2H), 7.38(d, J= 8.1Hz, 2H), 7.36-7.25(m, 14H), 7.25-7.19(m, 4H), 7.19-7.12(m, 6H), 7.04(t, J= 7.4Hz, 2H), 6.92(s, 2H), 5.19(s, 4H), 2.81(t, J=7.5Hz, 2H), 2.75(s, 6H), 2.61(t, J=7.4Hz, 2H), 2.10(t, J=7.5Hz, 2H), 2.05(s, 6H), 1.64(s, 6H).

[0276] **실시예 2.10: PLC-10**



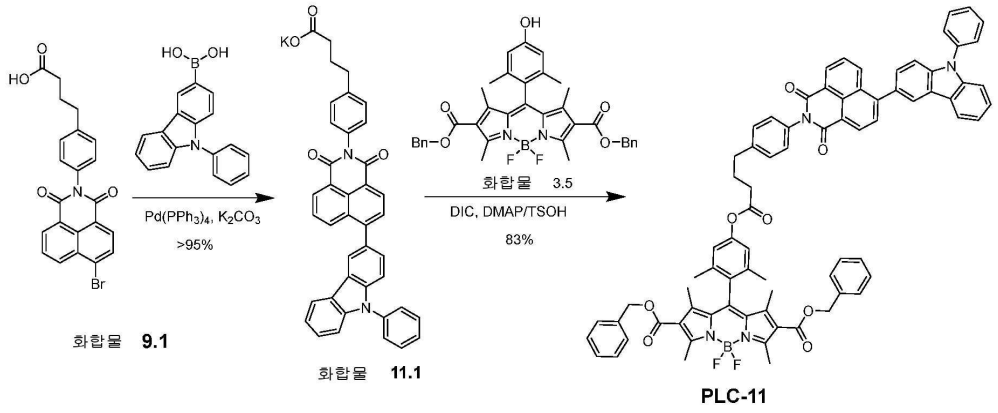
[0277]

[0278] **화합물 10.1**: DCM(20mL) 중의 화합물 9.2(0.64g, 1mmol), 감마-아미노부티르산 t-부틸에스테르 히드로클로라이드(0.196g, 1mmol), DIC(0.252g, 2mmol), DMAP/p-TsOH 염(0.44g, 1.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 50% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 소망의 화합물을 용매를 제거한 후, 주황색-황색 고형물(0.74g, 100% 수율)로서 얻었다. LCMS(APCI): $C_{48}H_{45}N_3O_5$(M+H)에 대해 산출: 744; 실측:744.

[0279] **화합물 10.2**: DCM(10ml) 중의 화합물 10.1(0.74g, 1mmol)의 용액에 TFA(10mL)를 가했다. 상기 용액을 실온에서 밤새 교반한 후, 감압 하에서 용매를 제거하였다. 잔사 고형물에, 메탄올 50mL를 첨가하고 10분 동안 교반하여 현탁액을 형성하였다. 혼합물을 여과하고 메탄올로 세척하여 황색 고형물(0.67g, 97% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{44}H_{38}N_{30}$(M+H)에 대해 산출: 688; 실측: 688, ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.60-8.52(m, 2H), 8.43(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.75-7.67(m, 2H), 7.32(dt, J=7.6, 2.9Hz, 4H), 7.26(dd, J=8.5, 7.2Hz, 4H), 7.21-7.10(m, 8H), 7.10-6.99(m, 2H), 3.25(q, J=6.2Hz, 2H), 2.71(t, J=7.2Hz, 2H), 2.34-2.26(m, 2H), 2.19(t, J=7.5Hz, 2H), 1.99(q, J=7.2Hz, 2H), 1.76(p, J=6.5Hz, 2H).

[0280] **PLC-10**: DCM(5mL) 중의 화합물 10.2(50mg, 0.073mmol), 화합물 3.5(40mg, 0.063mmol), DIC(63mg, 0.5mmol), DMAP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 30% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의한 정제에 제공하였다. 소망의 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 적색 고형물(60mg, 73% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{81}H_{70}BF_2N_5O_9$(M-)에 대해 산출: 1305; 실측: 1305. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 8.59-8.51(m, 2H), 8.46-8.39(m, 1H), 7.71(t, J=7.2Hz, 2H), 7.37-7.22(m, 18H), 7.21-7.12(m, 8H), 7.08-6.99(m, 2H), 6.90(s, 2H), 5.54(t, J=5.9Hz, 1H), 5.18(s, 4H), 3.30(q, J=6.6Hz, 2H), 2.74(s, 6H), 2.70(d, J=7.4Hz, 2H), 2.55(t, J=7.3Hz, 2H), 2.18(t, J=7.4Hz, 2H), 2.03(s, 6H), 1.98(t, J=7.5Hz, 2H), 1.88(p, J=6.9Hz, 2H), 1.63(s, 6H).

[0281] **실시예 2.11: PLC-11**

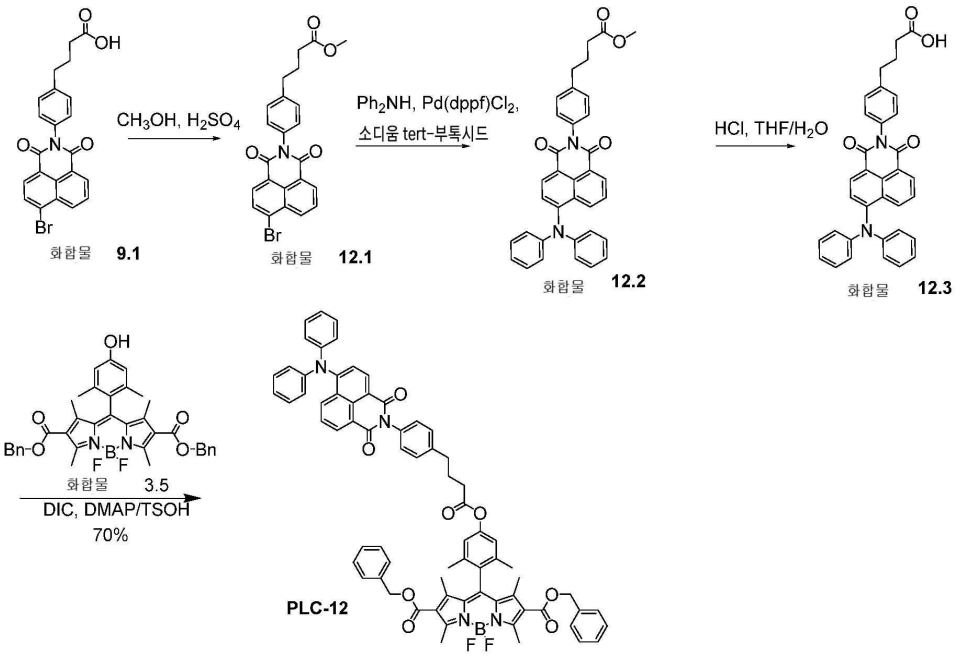


[0282]

[0283] **화합물 11.1** [포타슘 4-(4-(1,3-디옥소-6-9(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]: 에탄올/물(20mL/1mL) 중의 화합물 9.1(1.0g, 2.5mmol), (9-페닐-9H-카르바졸-3-일)보론산(0.69g, 2.4mmol), $Pd(PPh_3)_4$(0.15g, 0.1mmol) 및 포타슘카보네이트(0.48g, 3.5mmol)의 혼합물을 탈기시킨 후, 90℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 여과하고, 고형물을 메탄올로 세척한 다음, 공기 중에서 건조시켜 황색 고형물(1.5g, 정량적 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{40}H_{28}N_2O_4$(M-K+H)에 대해 산출: 600; 실측: 600.

[0284] **PLC-11:** DCM(5mL) 중의 화합물 11.1 [포타슘 4-(4-(1,3-디옥소-6-9(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트](70mg, 0.11mmol), 화합물 3.5(디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트(50mg, 0.079mmol), DAMP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)를 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 10% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 주요 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 주황색 고체(80mg, 83% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI): $C_{77}H_{61}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1218; 실측: 1218. ^{1}H NMR(400MHz, d_2-TCE) δ 8.66-8.56(m, 2H), 8.48-8.39(m, 1H), 8.24(d, J=1.4Hz, 1H), 8.12(d, J=7.7Hz, 1H), 7.83(d, J=7.5Hz, 1H), 7.75-7.66(m, 1H), 7.65-7.57(m, 4H), 7.57-7.52(m, 2H), 7.52-7.36(m, 5H), 7.34-7.21(m, 13H), 6.93(s, 2H), 5.19(s, 4H), 2.82(t, J=7.6Hz, 2H), 2.75(s, 6H), 2.62(t, J=7.5Hz, 2H), 2.15-2.07(m, 2H), 2.05(s, 6H), 1.65(s, 6H).

[0285] **실시예 2.12: PLC-12**



[0286]

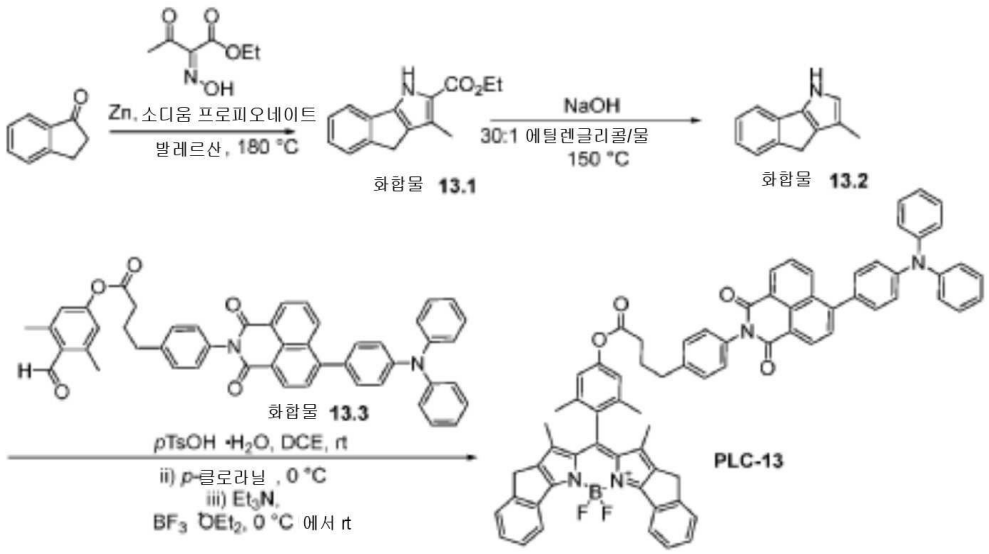
[0287] **화합물 12.1** [메틸 4-(4-(6-브로모-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]: 96% 황산 0.25mL와 무수 메탄올 10mL 중의 화합물 9.1(0.50g, 1.1mmol)의 용액을 80℃에서 6시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 여과하고 고형물을 메탄올로 세척하고 공기 중에서 건조시켜 백색 고형물(0.54g, 정량적 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.71(dd, J=7.3, 1.1Hz, 1H), 8.64(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 8.46(d, J=7.9Hz, 1H), 8.09(d, J=7.8Hz, 1H), 7.89(dd, J=8.5, 7.3Hz, 1H), 7.40-7.33(m, 2H), 7.26-7.19(m, 2H), 3.69(s, 3H), 2.79-2.71(m, 2H), 2.41(t, J=7.4Hz, 2H), 2.04(p, J=7.4Hz, 2H).

[0288] **화합물 12.2** [메틸 4-(4-(6-(디페닐아미노)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]: 무수 톨루엔(10ML) 중의 화합물 12.1 [메틸 4-(4-(6-브로모-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트](0.45g, 1mmol), 디페닐아민(0.27g, 1.6mmol), Pd(dppf)Cl_2(0.073g, 0.1mmol) 및 소디움 tert-부톡시드(0.31g, 3.1mmol)의 혼합물을 탈기한 후, 110℃에서 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 DCM 100mL에 붓고, 5분 동안 교반한 다음, 석출물을 여과하였고, 여과액을 5mL로 농축한 후, DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용하여 정제를 위한 실리카겔 컬럼에 로딩하였다. 소망의 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 고형물(100mg, 18.5%)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{35}H_{28}N_2O_4$(M+)에 대해 산출: 540; 실측: 540.

[0289] **화합물 12.3** [4-(4-(6-(디페닐아미노)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산]: THF 10mL 중의 화합물 12.2[메틸4-(4-(6-(디페닐아미노)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트](100mg, 0.18 mmol)의 용액에, 10N HCl 수용액 5mL를 첨가하였다. 혼합물을 90℃에서 1시간 동안 가열한 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 잔사는 메탄올/물에서 재석출되어 적색 고형물(35mg, 40% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{34}H_{27}N_2O_4$(M+M)에 대해 산출: 527; 실측: 527.

[0290] **PLC-12:** DCM(5mL) 중의 화합물 12.3[4-(4-(6-(디페닐아미노)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산](35mg, 0.066mmol), 화합물 3.5(디벤질5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1.3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트(35mg, 0.055mmol), DAMP/p-TsOH 염(40mg, 0.14mmol), DIC(50mg, 0.4mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 10% 에틸 아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피(실리카겔)에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고, 농축시키고, 메탄올로 석출시켜 주황색 고형물(44mg, 70% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{71}H_{59}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1144; 실측: 1144.

[0291] **실시예 2.13: PLC-13**

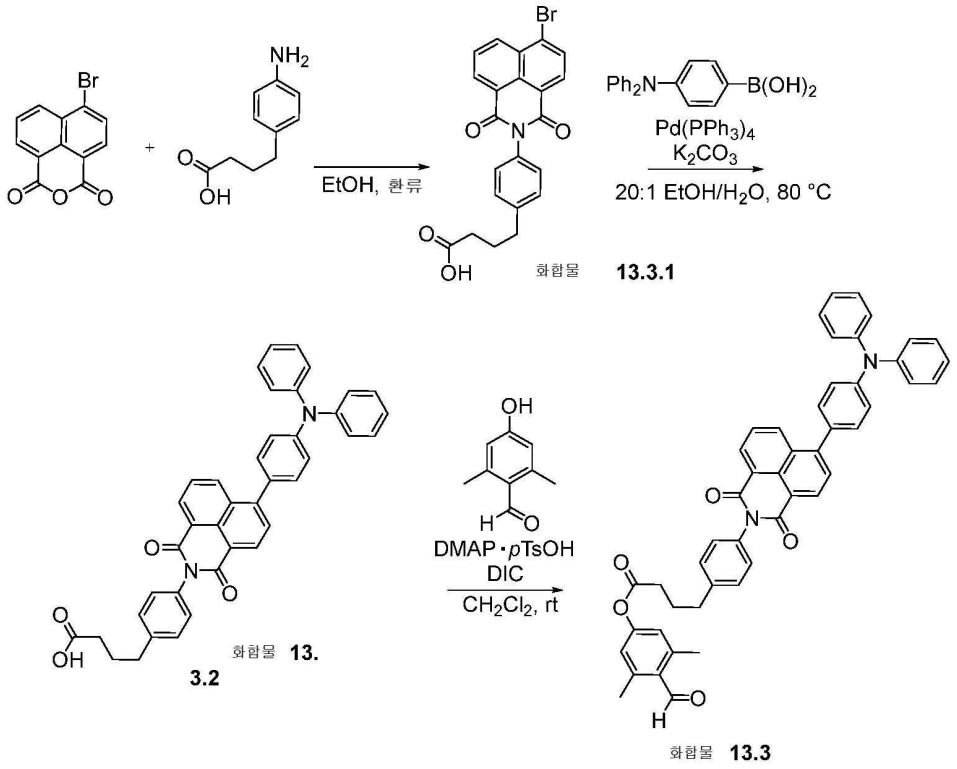


[0292]

[0293] **화합물 13.1[에틸 3-메틸-1,4-디히드로인데노[1,2-b]피롤-2-카르복실레이트]:** 180℃에서 발레르산(20.0mL) 중의 1-인다논(30.0mmol, 3.96g), Zn 과립-20메쉬(50.0mmol, 3.27g) 및 소디움 프로피오네이트(5.00mmol, 480mg)의 혼합물에, 발레르산(10.0mL) 중의 에틸 2-(히드록시이미노)-3-옥소부타노에이트(10.0mmol, 1.59g)를 시린지 펌프에 의해 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키기 전에 첨가가 완료된 후 추가로 15분 동안 교반하고, 6M HCl(100mL) 및 EtOAc(100mL) 사이에 분배하였다. 수층을 EtOAc(3×100mL)로 추출하였고, 합한 유기물을 1M 수성 NaOH(3×200mL)로 세척하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. EtOH로부터의 재석출은 505mg의 화합물 13.1(21% 수율)을 무색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 9.05(br s, 1H), 7.48(dt, J=7.5, 1.1Hz, 1H), 7.44(dt, J=7.5, 1.0Hz, 1H), 7.30(td, J=7.5, 1.0Hz, 1H), 7.19(td, J=7.5, 1.1Hz, 1H), 4.37(q, J=7.1Hz, 2H), 3.49(s, 2H), 2.42(s, 3H), 1.40(t, J=7.1Hz, 3H).

[0294] **화합물 13.2 [3-메틸-1,4-디히드로인데노[1,2-b]피롤]:** 에틸렌글리콜(16mL) 중의 **화합물 13.1**(0.1.61mmol, 388mg) 및 소디움 히드록시드(4.82mmol, 193mg)의 현탁액에 물(500μL)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 150℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 실온으로 냉각한 후, NH_4Cl(50.0mL)의 1.0M 수용액을 첨가하였다. 석출물을 진공 여과에 의해 분리하고, 공기-건조시켜 자색 고형물로서 264mg의 화합물 13.2(97% 수율)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 아세토니트릴-d_3) δ 9.17(br s, 1H), 7.42(d, J=7.4Hz, 1H), 7.35(d, J=7.5Hz, 1H), 7.22(dd, J=7.4, 7.5Hz, 1H), 7.03(ddd, J=7.5, 7.5, 1.2Hz, 1H), 6.61(dd, J=2.3, 1.1Hz, 1H), 3.38(s, 2H), 2.11(s, 3H).

[0295] **화합물 13.3 [4-포르밀-3,5-디메틸페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트] 합성:**



[0296]

[0297] **화합물 13.3.1 [4-(4-(6-브로모-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산]:** EtOH(200프루프, 80.0mL) 중의 6-브로모-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온(18.4mmol, 3.30g)의 용액에 4-(4-아미노페닐)부탄산(16.0mmol, 4.43g)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 16시간 동안 가열 환류시켰다. 이어서, 실온으로 냉각시키고, EtOH(200프루프, 50.0mL)로 희석하고, 여과하고, EtOH(200프루프, 100mL) 및 헥산 (100mL)으로 세척하여, 회백색 고형물로서 화합물 13.3.1(72% 수율) 5.02g을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, DMSO-d_6) δ 12.15(s, 1H), 8.63-8.55(m, 2H), 8.34(d, J=7.8Hz, 1H), 8.25(d, J=7.9Hz, 1H), 8.03(dd, J=8.5, 7.3Hz, 1H), 7.34(d, J=8.3Hz, 2H), 7.29(d, J=8.2Hz, 2H), 2.68(t, J=7.3Hz, 2H), 2.29(t, J=7.3Hz, 2H), 1.87(p, J=7.5Hz, 2H); ^{13}C NMR(101MHz, DMSO-d_6) δ 174.3, 163.3, 163.2, 141.8, 133.5, 132.7, 131.6, 131.4, 131.0, 130.0, 129.2, 128.9, 128.8, 128.8, 128.7, 123.4, 122.7, 34.1, 33.2, 26.3.

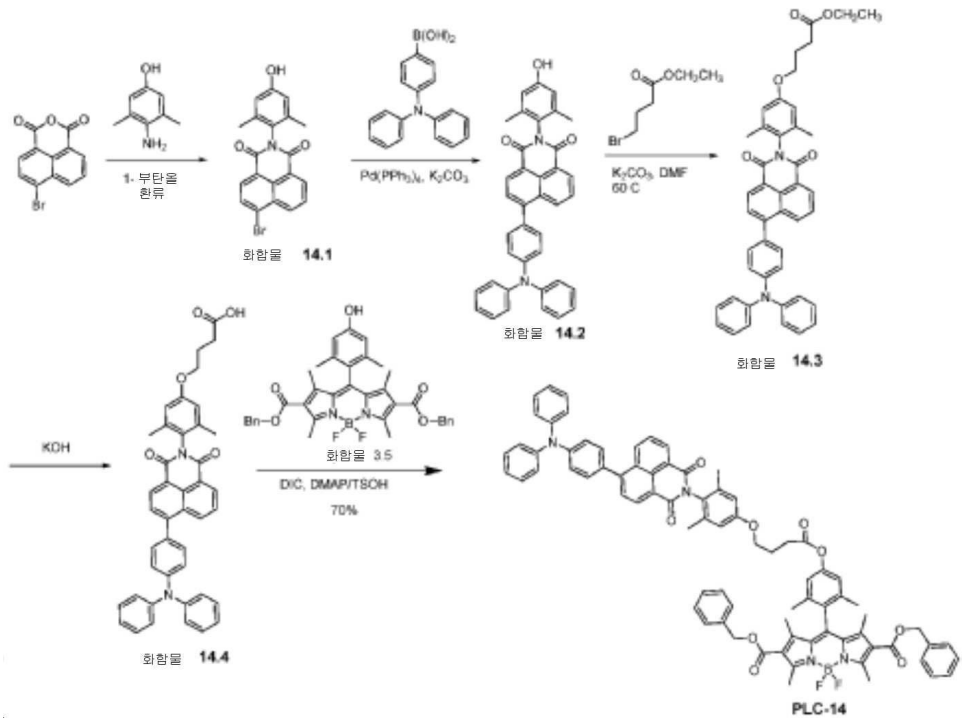
[0298] **화합물 13.3.2 [4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산]:** Ar 분위기 하에 20:1 EtOH/H_2O(115mL) 중의 화합물 13.3.1(11.2mmol, 4.93g) 및 K_2CO_3(16.8mmol, 2.32g)의 현탁액에 $Pd(PPh_3)_4$(0.562mmol, 649mg) 및 (4-(디페닐아미노)페닐)보론산(11.8mmol, 3.41g)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 80℃에서 16시간 동안 교반하였다. 이어서, 여과하고, EtOH(200프루프, 200mL)로 세척하였다. 필터 케이크를 1M HCl(300mL)와 CH_2Cl_2(300 mL) 사이에 분배하였고, 혼합물을 CH_2Cl_2(3×300mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켜 6.50g의 화합물 13.3.2(96% 수율)을 주황색/적색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.67(dd, J=7.5, 2.5Hz, 2H), 8.47(d, J=8.5Hz, 1H), 7.79-7.71(m, 2H), 7.42-7.36(m, 4H), 7.33(겉보기 t, J=7.8Hz, 4H), 7.28-7.19(m, 8H), 7.10(겉보기 t, J=7.3Hz, 2H), 2.79(t, J=7.6Hz, 2H), 2.46(t, J=7.3Hz, 2H), 2.06(겉보기 p, J=7.6Hz, 2H); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 177.9, 164.6, 148.4, 147.3, 147.1, 141.8, 133.3, 133.2, 131.8, 131.6, 131.3, 130.8, 130.2, 129.5, 129.5, 128.5, 127.7, 126.7, 125.0, 123.6, 123.0, 122.5, 34.8, 33.1, 26.0.

[0299] **화합물 13.3 [4-포르밀-3,5-디메틸페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]:** 무수 CH_2Cl_2(25.0mL) 중의 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(5.97mmol, 897mg), 화합물 13.3.2(4.98mmol, 3.00g) 및 DMAP·pTsOH 염(9.96mmol, 2.93g)의 용액에 DIC(29.9mmol, 4.68mL)을 첨가하였고, 반응물을 실온에서 80분 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하고 감압 하에

농축하였다. 플래시 크로마토그래피 (톨루엔 → 9:1, 톨루엔/EtOAc) 3.05g의 화합물 13.3(83% 수율)을 황색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 10.57(s, 1H), 8.70-8.64(m, 2H), 8.48(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.76(dd, J=9.1, 7.4Hz, 2H), 7.44-7.37(m, 4H), 7.37-7.26(m, 6H), 7.25-7.19(m, 6H), 7.14-7.08(m, 2H), 6.87(s, 2H), 2.85(t, J= 7.6Hz, 2H), 2.69-2.59(m, 8H), 2.16(p, J=7.5Hz, 2H); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 192.3, 171.4, 164.6, 164.4, 148.4, 147.3, 147.2, 143.6, 141.5, 133.5, 133.2, 131.8, 131.6, 131.3, 130.8, 130.2, 130.1, 129.5, 129.5, 129.2, 128.6, 127.7, 126.7, 125.0, 123.7, 123.0, 122.6, 122.4, 121.3, 34.7, 33.6, 26.1, 20.7.

[0300] **PLC-13 [4-(6,6-디플루오로-13,15-디메틸-12,16-디히드로-6H-5λ^{4},6λ^{4}-인데노[2',1':4,5]피롤로[1,2-c]인데노[2',1':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-14-일)-3,5-디메틸페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트:** 아르곤 분위기 하의 실온에서 무수 DCE(5.00 mL) 중의 화합물 13.2(0.473mmol, 80.0mg) 및 pTsOH·H_2O(0.005mmol, 1.00mg)의 용액에 화합물 13.3(0.215mmol, 158mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2.5시간 동안 교반한 다음, 0℃로 냉각시키고, p-클로라닐(0.215mmol, 53.0mg)을 일부분에 첨가하고, 교반을 15분 동안 계속하였다. 트리에틸아민(1.29mmol, 180 μL)를 첨가하고, 혼합물을 $BF_3 \cdot OEt_2$(1.94mmol, 239 μL)를 첨가하기 전에 0℃에서 5분 동안 교반하였고, 교반을 실온에서 추가로 15분 동안 계속하였다. 반응 혼합물을 EtOAc(30.0mL)로 희석하고, 1M HCl(3×30.0mL) 및 NaCl(30.0mL)의 포화 수용액으로 세척하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(7:3, 헥산/EtOAc)는 진한 자색 분말로서 PLC-13(53% 수율) 125mg을 제공하였다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.71-8.65(m, 2H), 8.48(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 8.39(d, J=7.8Hz, 2H), 777(dd, J=9.3, 7.5Hz, 2H), 7.50-7.27(m, 16H), 7.25-7.19(m, 6H), 7.14-7.08(m, 2H), 6.99(s, 2H), 3.53(s, 4H), 2.89(t, J=7.5Hz, 2H), 2.69(t, J=7.4Hz, 2H), 2.27(s, 6H), 2.20(tt, J=7.5, 7.4Hz, 2H), 1.52(s, 6H).

[0301] **실시예 2.14: PLC-14**



[0302]

[0303] **화합물 14.1** [6-브로모-2-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온]: 1-부탄올 10mL 중의 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(1.0g, 3.6mmol), 4-아미노-3,5-디메틸페놀(1.37g, 10mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 이어서, 150℃에서 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 공기 중에서 건조시켜 회백색 고형물(1.4g, 98% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{20}H_{15}BrNO_3$(M+M)에 대해 산출: 396; 실측: 396. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.71(d, J=8.0Hz, 1H), 8.47(d, J=9.1Hz, 1H), 8.23-8.06(m, 1H), 7.93(d, J=7.6Hz, 1H), 7.42-7.32(m, 1H), 6.74-6.67(m, 2H), 2.18-2.13(m, 1H), 2.12-2.02(s,

6H).

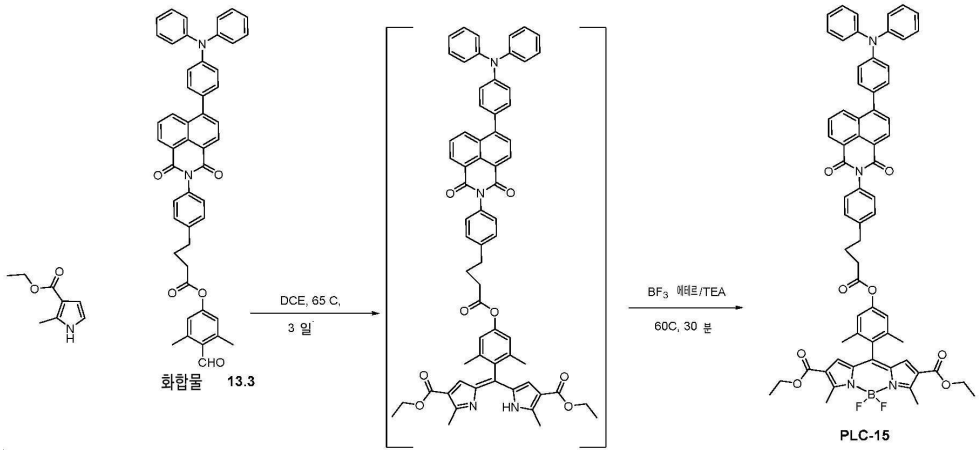
[0304] **화합물 14.2** [6-(4-(디페닐아미노)페닐)-2-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온]: 에탄올/물(20mL/2mL) 중의 화합물 14.1 [6-브로모-2-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온](0.98g, 2.47mmol), (4-(디페닐아미노)페닐)보론산(0.722g, 2.5mmol), $Pd(PPh_3)_4$(115mg, 0.1mmol), K_2CO_3(0.48g, 2.5mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 밤새 80℃에서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하고, 에탄올로 세척하고, 공기 중에서 건조시켜 주황색 고형물(1.4g, 정량적 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{38}H_{29}N_2O_3$(M+H)에 대해 산출: 561; 실측: 561. ^{1}H NMR(400MHz) δ 8.59-8.52(m, 2H), 8.40(dd, J=8.4, 1.2Hz, 1H), 7.69(t, J=7.8Hz, 2H), 7.34-7.19(m, 6H), 7.16-7.09(m, 6H), 7.00(t, J=7.3Hz, 2H), 6.60(s, 2H), 2.43(s, 1H), 1.95(s, 6H).

[0305] **화합물 14.3** [에틸 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)-3,5-디메틸페녹시)부타노에이트]: DMF(3mL) 중의 화합물 14.2 [6-(4-(디페닐아미노)페닐)-2-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온](3.9g, 0.7mmol), 에틸 4-브로모부타노에이트(0.156g, 0.8mmol) 및 포타슘카르보네이트(0.207g, 1.5 mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 이어서, 60℃에서 밤새 가열하였다. 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트/식염수로 워크업하였다. 유기상을 수집하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/에틸 아세테이트(0% → 40% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 황색 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 황색 고형물(0.22g, 47% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{44}H_{39}N_2O_5$에 대해 산출: 675; 실측: 675.

[0306] **화합물 14.4**
[4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)-3,5-디메틸페녹시)부탄산]: 1-부탄올/1,4-디옥산(10mL/5mL) 중의 화합물 14.3[에틸 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)-3,5-디메틸페녹시)부타노에이트](0.22g, 0.326mmol)의 용액에 0.2mL 5M KOH 수용액을 첨가하였다. 혼합물을 60℃에서 1시간 동안 가열한 후, 1mL로 농축하고, 물 10mL를 첨가하였다. 상기 혼합물에, 1mL의 6N HCl 용액을 첨가하였고, 석출물을 여과하고 공기 중에서 건조시켜 고형물(200mg, 95% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI) : $C_{42}H_{35}N_2O_5$(M+M)에 대해 산출: 647; 실측: 647.

[0307] **PLC-14:** DCM(4mL) 중의 화합물 14.4 [4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)-3,5-디메틸페녹시)부탄산](30mg, 0.046mmol), 화합물 3.5[디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](25mg, 0.04mmol), DAMP/p-TsOH 염(40mg, 0.14mmol), DIC(50mg, 0.4mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 10% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피(실리카겔)에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하고, 농축하고, 메탄올로 석출시켜 주황색 고형물(41mg, 81% 수율)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{79}H_{67}BF_2N_4O_9$(M-)에 대해 산출: 1264; 실측: 1264. ^{1}H NMR(400MHz, d_2-TCE) δ 8.59(dd, J=7.4, 4.5Hz, 2H), 8.43(d, J=8.5Hz, 1H), 7.71(t, J=7.8Hz, 2H), 7.36-7.22(m, 16H), 7.19-7.12(m, 6H), 7.04(t, J=7.3Hz, 2H), 6.94(s, 2H), 6.75(s, 2H), 5.19(s, 4H), 4.09(t, J=5.8Hz, 2H), 2.79(d, J=7.2Hz, 2H), 2.74(s, 6H), 2.29-2.13(m, 2H), 2.05(s, 6H), 2.03(s, 6H), 1.64(s, 6H).

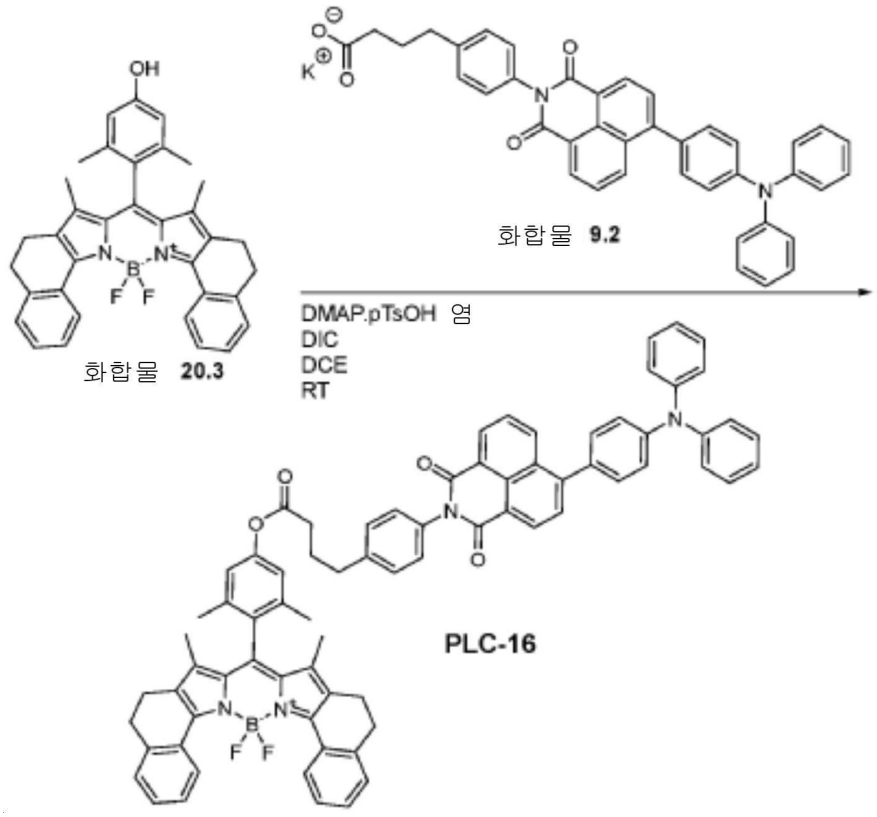
[0308] **실시예 2.15: PLC-15**



[0309]

[0310] **PLC-15:** 디클로로에탄(5mL) 중의 에틸 2-메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(61mg, 0.4mmol), 화합물 13.3[4-포르밀-3,5-디메틸페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트](100mg, 0.136mmol), $MgSO_4$(120mg, 1.0mmol)의 혼합물에 TFA를 3방울 첨가하고, 이어서 65℃에서 3일 동안 가열하였다. 얻어진 혼합물에, 트리에틸아민(0.13mL, 0.9mmol), BF_3-에테르에이트(0.09mL, 0.5mmol)를 첨가하고, 이어서 60℃에서 30분 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/에틸아세테이트(0% → 10% 에틸 아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 주요 부분을 수집하고, 용매를 제거하여 주황색-적색 고형물(40mg, 전체 수율 27%)을 얻었다. LCMS(APCI): $C_{65}H_{55}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출: 1068; 실측: 1068. ^{1}H NMR(400MHz, d_2-TCE) δ 8.60-8.53(m, 2H), 8.43(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.75-7.67(m, 2H), 7.39(d, J=8.3Hz, 2H), 7.36-7.30(m, 2H), 7.24(dt, J=13.8, 8.1Hz, 6H), 7.15(d, J=8.6Hz, 6H), 7.08-6.99(m, 4H), 6.91(s, 2H), 4.17(q, J=7.1Hz, 4H), 2.84(s, 6H), 2.80(m, 2H), 2.65(t, J=7.4Hz, 2H), 2.13(m, 2H), 2.08(s, 6H), 1.24(t, J=7.1Hz, 6H).

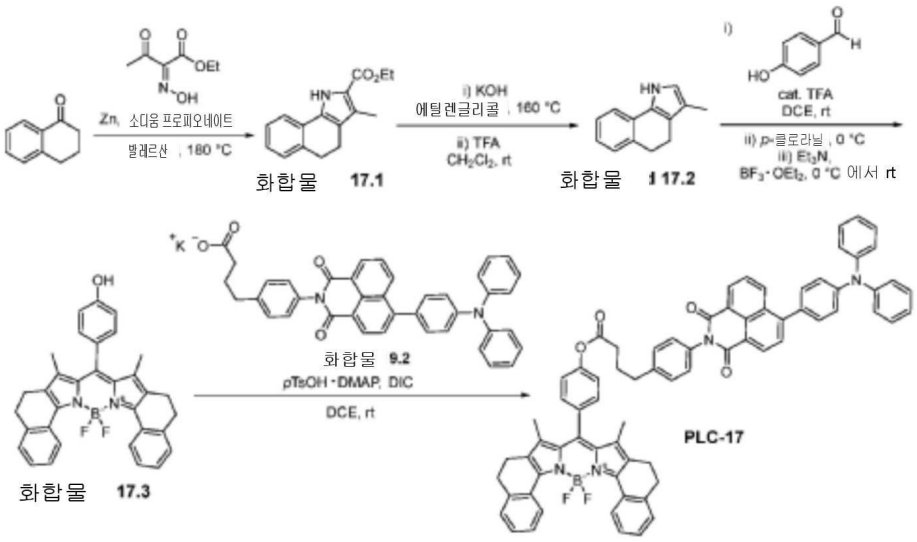
[0311] 실시예 2.16: PLC-16



[0312]

[0313] PLC-16 ((T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)(3,5-디메틸-4-((4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트)페닐메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론): DCM(5mL) 중의 화합물 9.2(0.120mmol, 77mg), 화합물 20.3(하기 참조)(0.100mmol, 54mg), DAMP/p-TsOH 염(60mg, 0.2mmol), DIC(63mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 혼합물을 DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피 정제에 제공하였다. 조 생성물을 실리카겔(100% 톨루엔(2CV) → 10% EtOAc/톨루엔(15CV)) 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물을 함유하는 부분을 건조로 증발시켜 100mg(89% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{75}H_{59}BF_2N_4O_4$(M-)에 대해 산출=1128; 실측: 1128. ^{1}H NMR(400MHz, 테트라클로로에탄-d_2) δ 8.77(d, J=8.1Hz, 2H), 8.66(dd, J=7.3, 1.2Hz, 1H), 8.65(d, J=7.6Hz, 1H), 8.52(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.81(t, J=7.2Hz, 1H), 7.79(d, J=7.3Hz, 1H), 7.52-7.46(m, 2H), 7.46-7.40(m, 4H), 7.34(tdd, J=8.5, 6.7, 4.7Hz, 10H), 7.27-7.22(m, 6H), 7.13(tt, J=7.3, 1.2Hz, 2H), 7.01(s, 2H), 2.92(t, J=7.2Hz,6H), 2.73(t, J=7.5Hz, 2H), 2.57(t, J=7.0Hz, 4H), 2.29-2.15(m, 8H), 1.42(s, 6H).

[0314] **실시예 2.17: PLC-17**



[0315]

[0316] **화합물 17.1[에틸 3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌-2-카르복실레이트]:** 180℃에서 발레르산(1.00mL) 중의 1-테트라론(3.00mmol, 403μL), Zn 과립-20메쉬(5.00mmol, 327mg) 및 소디움 프로피오네이트(0.50mmol, 48mg)의 혼합물에 시린지 펌프를 통해 발레르산(1.00mL) 중의 에틸 2-(히드록시이미노)-3-옥소부타노에이트(1.00mmol, 159mg)의 용액을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키기 전에 첨가가 완료된 후 추가로 15분 동안 교반하였고, 6M HCl(10.0mL) 및 EtOAc(10.0 mL) 사이에 분배하였다. 수성층을 EtOAc(3×10.0mL)로 추출하였고, 합한 유기물을 1m 수성 NaOH(3×20.0mL)로 세척하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(19:1, 헥산/EtOAc → 9:1, 헥산/EtOAc)는 134mg의 화합물 17.1(52% 수율)을 무색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.99(br s, 1H), 7.34-7.30(m, 1H), 7.25-7.20(m, 2H), 7.17-7.13(m, 1H), 4.35(q, J=7.1Hz, 2H), 2.94(t, J=7.5Hz, 2H), 2.69-2.62(m, 2H), 2.30(s, 3H), 1.39(t, J=7.1Hz, 3H).

[0317] **화합물 17.2 [3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌]:** 아르곤 분위기 하에 핀 응축기 및 가스 어댑터가 구비된 250mL 2구 플라스크의 에틸렌 글리콜(100 mL) 중의 화합물 17.1 [에틸 3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌-2-카르복실레이트](2.48g, 9.71mmol)의 용액에 KOH(9.71mL, 48.6mmol의 5.0M 수용액)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(500 mL)에 부어지기 전에 70분 동안 100℃로 가열한 후, 40분 동안 160℃로 가열하였다. 석출물을 진공 여과에 의해 수집하고, 물(100mL)로 세척하여 연청색 분말로서 화합물 17.2(352mg, 20%)를 얻었다.

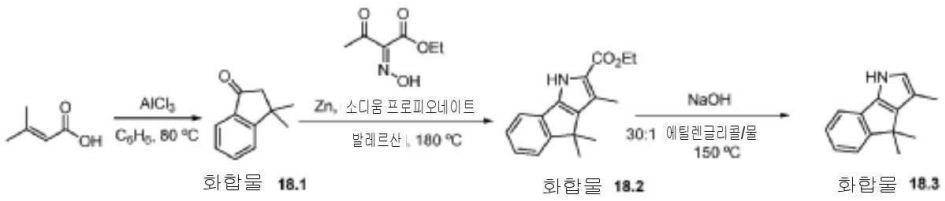
[0318] 여과액을 TFA로 pH=3으로 산성화시키고, 석출물을 진공 여과에 의해 수집하였고, 물(100mL)로 세척하고, 아르곤 분위기 하에서 CH_2Cl_2(100mL)에 용해시켰다. TFA(1.00mL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반하였다. 휘발성 물질을 감압 하에 제거하였고, 잔사를 MeOH(2.00mL)로 희석하였다. 석출을 물(100mL)의 첨가

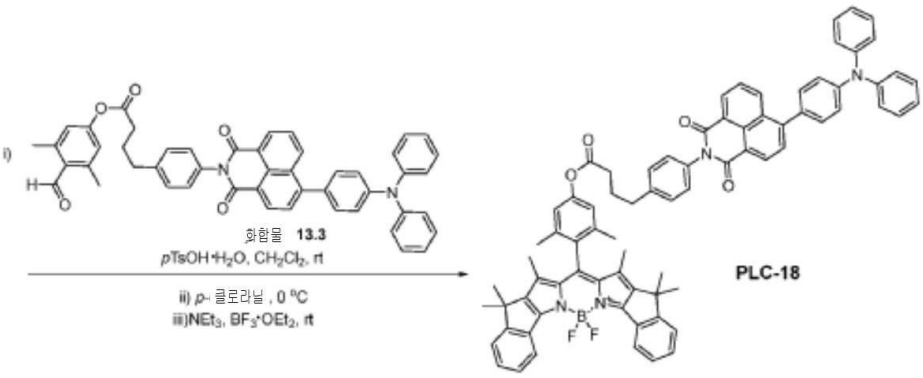
에 의해 유도하였고, 석출물을 진공 여과에 의해 수집하였고, 물(50.0mL)로 세척하여 청색 분말로서 화합물 17.2(306mg, 17%)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 아세토니트릴-d_3) δ 9.16(br s, 1H), 7.24(dd, J=7.5, 1.3Hz, 1H), 7.16(ddd, J=8.7, 7.4, 1.8Hz, 2H), 7.00(ddd, J=7.5, 7.4, 1.3Hz, 1H), 6.52(dd, J=2.5, 1.1Hz, 1H), 2.87(t, J=7.6Hz, 2H), 2.59(dd, J=8.5, 6.7Hz, 2H), 2.00(d, J=0.9Hz, 3H).

[0319] **화합물 17.3 [(T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)-(4'-히드록시페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론]:** 아르곤 분위기 하의 실온에서 무수 1,2-디클로로에탄(35.0mL) 중의 화합물 17.2 [3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌](652mg, 3.55mmol) 및 4-히드록시벤즈알데히드(216mg, 1.77mmol)의 용액에 TFA(35.0μL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 70분 동안 교반되었고, 0℃로 냉각되었고, p-클로라닐(435mg, 1.77mmol)이 일부분에 첨가되었고, 교반이 15분 동안 지속되었다. 트리에틸아민(1.48mL, 10.6mmol)을 첨가하였고, 혼합물을 BF_3-OEt_2(1.96mL, 15.9mmol)을 첨가하기 전에 10분에 걸쳐 실온까지 예열하였고, 교반을 75분 동안 계속하였다. 트리에틸아민(1.48mL, 10.6mmol) 및 BF_3-OEt_2(1.96mL, 15.9mmol)를 더 첨가하였고, 혼합물을 추가로 75분 동안 교반하였고, 모든 휘발성 물질을 감압 하에 제거하였다. 잔사를 EtOAc(100mL)로 희석하였고, 1M HCl(2×100mL) 및 6M HCl(100mL)로 세척하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(CH_2Cl_2)는 진한 청색/녹색 분말로서 화합물 17.3(130mg, 17%)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz), δ 8.65(d, J=8.0Hz, 2H), 7.34(겉보기 td, J=7.6, 1.7Hz, 2H), 7.28-7.16(m, 6H), 6.95-6.90(m, 2H), 4.96(d, J=1.2Hz, 1H), 2.80(dd, J=8.3, 5.9Hz, 4H), 2.47(dd, J=8.3, 5.9Hz, 4H), 1.35(s, 6H).

[0320] **PLC-17 [(T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)-(4'-(4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타녹시)페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론]:** 아르곤 분위기 하의 실온에서 무수 1,2-디클로로에탄(10.0mL) 중의 화합물 17.3[(T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)-(4'-히드록시페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론](52mg, 0.100mmol), 화합물 9.2[포타슘 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트](77mg, 0.120mmol) 및 DMAP·pTsOH 염(59mg, 0.200mmol)의 용액에 DIC(94.0μL, 0.600mmol)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 50℃에서 1시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각하고 1:1 헥산/톨루엔(10.0mL)으로 희석하였다. 얻어진 혼합물을 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 9:1 톨루엔/EtOAc)에 의해 정제하여 진한 자색 분말로서 PLC-17(103mg, 94%)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz), δ 8.67(d, J=8.1Hz, 2H), 8.58(dd, J=7.4, 4.9Hz, 2H), 8.44(d, J=8.5Hz, 1H), 7.72(겉보기 t, J=7.3Hz, 2H), 7.43-7.14(m, 27H), 7.04(겉보기 t, J=7.3Hz, 2H), 2.91-2.76(m, 6H), 2.68(t, J=7.4Hz, 2H), 2.48(t, J=6.9Hz, 4H), 2.15(겉보기 p, J=7.5Hz, 2H), 1.36(s, 6H).

[0321] **실시예 2.18: PLC-18**





[0322]

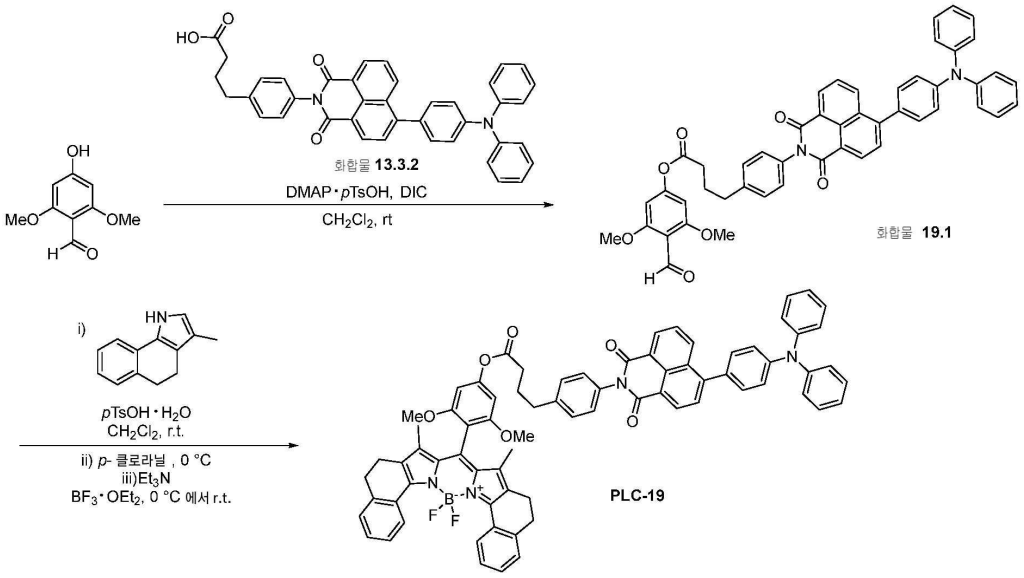
[0323] **화합물 18.1 [3,3-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-1-온]:** 벤젠(10.0mL) 중의 3-메틸크로톤산(19.0mmol, 1.90g)의 용액을 100mL의 둥근 바닥 플라스크 중의 $AlCl_3$(57.0mmol, 7.60g)에 서서히 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 5시간 동안 가열 환류시키고, 0℃로 냉각시키고, 1M HCl(50.0mL)로 켄칭하였고, EtOAc(3×50.0mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 $NaHCO_3$의 포화 수용액(3×100mL) 및 NaCl의 포화 수용액 (100mL)으로 세척하였고, 건조하였고($MgSO_4$), 감압 하에 농축하였다. 플래시 크로마토그래피(9:1, 헥산/EtOAc)는 주황색 오일로서 2.62g의 화합물 18.1(86% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.72-7.67(m, 1H), 7.65-7.57(m, 1H), 7.53-7.47(m, 1H), 7.39-7.32(m, 1H), 2.60-2.58(m, 2H), 1.47-1.36(m, 6H); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 205.7, 163.7, 135.1, 134.8, 127.2, 123.4, 123.2, 52.8, 38.4, 29.8.

[0324] **화합물 18.2 [에틸 3,4,4-트리메틸-1,4-디히드로인데노[1,2-b]피롤-2-카르복실레이트]:** 180℃에서 발레르산(2.00mL) 중의 화합물 18.1(3.00mmol, 481mg), Zn 과립-20메쉬(5.00mmol, 327mg) 및 소디움 프로피오네이트(0.50mmol, 48mg)의 혼합물에, 시린지 펌프에 의해 발레르산(1.00mL) 중의 에틸 2-(히드록시이미노)-3-옥소부타노에이트(1.00mmol, 159mg)의 용액을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키기 전에 첨가가 완료된 후 추가로 15분 동안 교반하고, 6M HCl(10.0 mL) 및 EtOAc(10.0mL) 사이에 분배하였다. 수성층을 EtOAc(3×10.0mL)로 추출하였고, 합한 유기물을 1m 수성 NaOH(3×20.0mL)로 세척하였고, 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(19:1, 헥산/EtOAc → 9:1, 헥산/EtOAc)는 무색 고형물로서 81mg의 화합물 18.2(31% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 9.19(s, 1H), 7.40-7.34(m, 2H), 7.27-7.18(m, 2H), 4.38(q, J=7.1Hz, 2H), 2.47(s, 3H), 1.51(s, 6H), 1.40(t, J=7.1Hz, 3H).

[0325] **화합물 18.3 [3,4,4-트리메틸-1,4-디히드로인데노[1,2-b]피롤]:** 에틸렌글리콜(1.50mL) 중의 화합물 18.2(0.149mmol, 42mg) 및 소디움 히드록시드(0.446mmol, 18.0mg)의 현탁액에 물(50.0 μL)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 150℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 실온으로 냉각하였고, NH_4Cl의 1.0M 수용액(5.00mL)을 첨가하였다. 혼합물을 CH_2Cl_2(3×10.0mL)로 추출하여 29mg의 화합물 18.3(99% 수율)을 자색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.97(br s, 1H), 7.30(dt, J=7.3, 0.9Hz, 1H), 7.21-7.14(m, 2H), 7.07(ddd, J=7.4, 5.4, 3.3Hz, 1H), 6.57(dd, J=2.2, 1.1Hz, 1H), 2.20(d, J=1.0Hz, 3H), 1.50(s, 6H).

[0326] **PLC-18 [4-(6,6-디플루오로-12,12,13,15,16,16-헥사메틸-12,16-디히드로-6H-5λ^4,6λ^4-인데노[2',1':4,5]피롤로[1,2-c]인데노[2',1':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-14-일)-3,5-디메틸페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]:** 아르곤 분위기 하의 실온에서 무수 CH_2Cl_2(0.60mL) 중의 화합물 18.3(0.061mmol, 12.0mg) 및 pTsOH·H_2O(1결정)의 용액에 화합물 13.3(0.033mmol, 25.0mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간에 걸쳐 교반한 후, 0℃로 냉각시키고, p-클로라닐(0.031mmol, 8.00mg)을 일부분에 첨가하였고, 교반을 15분 동안 계속하였다. 트리에틸아민(0.186mmol, 26.0 μL)을 첨가하였고, 혼합물을 BF_3·OEt_2(0.279mmol, 34.0 μL)가 첨가되기 전에, 10분에 걸쳐 실온까지 예열하였고, 교반을 추가로 30분 동안 계속하였다. 반응 혼합물을 EtOAc(5.00mL)로 희석하였고, 1M HCl(3×5.00mL) 및 NaCl(5.00mL)의 포화 수용액으로 세척하였고, 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축하였다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 진한 자색 분말로서 14.0mg의 PLC-18(39% 수율)을 얻었다. δ ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68(dd, J=7.4, 2.5Hz, 2H), 8.48(d, J=8.5Hz, 1H), 8.31(d, J=7.4Hz, 2H), 7.80-7.72(m, 2H), 7.47-7.28(m, 16H), 7.25-7.20(m, 6H), 7.11(겉보기 t, J=7.3Hz, 2H), 6.97(s, 2H), 2.88(t, J=7.5Hz, 2H), 2.69(t, J=7.4Hz, 2H), 2.28(s, 6H), 2.19(겉보기 p, J=7.5Hz, 2H), 1.54(s, 6H), 1.50(s, 12H).

[0327] **실시예 2.19: PLC-19**

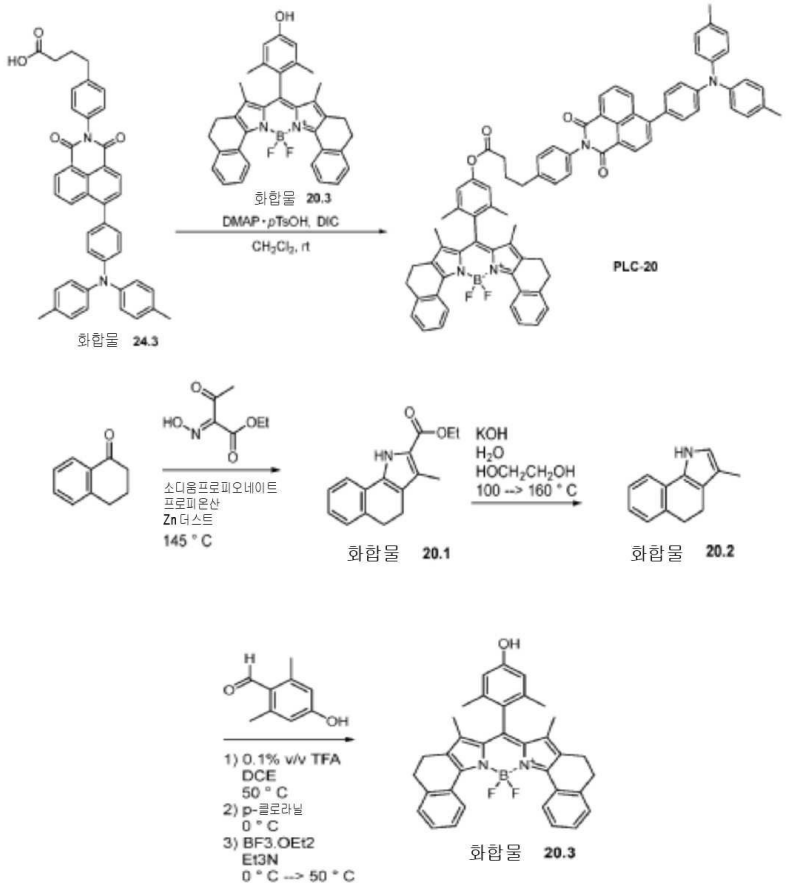


[0328]

[0329] 화합물 19.1 [4-포르밀-3,5-디메톡시페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트]: CH_2Cl_2(5.00mL) 중의 2,6-디메톡시-4-히드록시벤즈알데히드(1.00mmol, 182mg), 화합물 13.3.2(1.10mmol, 662mg) 및 DMAP·pTsOH 염(1.00mmol, 294mg)의 용액에 DIC(6.00mmol, 939μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 20시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트에 의해 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(4:1, 톨루엔/EtOAc)는 연주황색 고형물로서 643mg의 화합물 19.1(84% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 10.44(s, 1H), 8.71-8.64(m, 2H), 8.48(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.81-7.72(m, 2H), 7.44-7.37(m, 4H), 7.36-7.27(m, 6H), 7.25-7.20(m, 6H), 7.13-7.08(m, 2H), 6.39(s, 2H), 3.90(s, 6H), 2.85(t, J=7.5Hz, 2H), 2.67(t, J=7.6Hz, 2H), 2.17(겉보기 p, J=7.6Hz, 2H).

[0330] **PLC-19 [(T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)-(2',6'-디메톡시-4'-(4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄옥시)페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론:** CH_2Cl_2(2.10mL) 중의 3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌(0.210mmol, 39mg) 및 화합물 19.1(0.100mmol, 77mg)의 용액에 pTsOH-H_2O(0.010 mmol, 1.20mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 0℃로 냉각시키고, p-클로라닐(0.100mmol, 25mg)을 첨가하였고, 혼합물을 0℃에서 15분 동안 교반하였다. 트리에틸아민(0.600mmol, 83μL)을 첨가하였고, 혼합물을 BF_3·OEt_2(0.900mmol, 111μL)를 첨가하기 전에 0℃에서 15분 동안 교반하고, 그 혼합물을 실온에서 45분 동안 교반하였다. 추가의 트리에틸아민(0.600mmol, 83μL)과, 실온에서 5분 교반 후, BF_3-OEt_2(0.900mmol, 111μL)를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(10.0mL)로 희석하였고, 3M HCl(3×10.0mL)로 세척하였고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 진한 청색/자색 고형물로서 97mg의 PLC-19(수율 84%)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.83(d, J=8.1Hz, 2H), 8.71-8.66(m, 2H), 8.49(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.80-7.74(m, 2H), 7.47-7.27(m, 13H), 7.25-7.19(m, 9H), 7.11(겉보기 td, J=7.3, 1.2Hz, 2H), 6.52(s, 2H), 3.77(s, 6H), 2.94-2.84(m, 6H), 2.71(t, J=7.5Hz, 2H), 2.59-2.50(m, 4H), 2.21(겉보기 p, J=7.6Hz, 2H), 1.55(s, 6H).

[0331] **실시예 2.20: PLC-20**



[0332]

[0333] **화합물 20.1(에틸 3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌-2-카르복실레이트):** 250mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 스티어 바를 넣고, 히트 블록(heat block)에 위치시켰다. 상기 플라스크에 1-테트라론(100.0mmol, 14.620g) 및 소디움 프로피오네이트(100.0mmol, 9.610g)를 첨가하였고, 이어서 아세트산(50mL)을 첨가하였다. 반응물을 공기 중에서 교반하면서 145℃로 가열하였다. 40mL 스크류 캡 바이알이 에틸 2-(히드록시이미노)-3-옥소부타노에이트(2.50mmol, 398 mg) 및 Zn(더스트, <10㎛)(12.5mmol, 818mg)로 채워졌다. 이들 물질을 아세트산(12.5mL)에서 슬러리화하고, 약 5분에 걸쳐 케톤을 부분적으로 함유하는 교반된 반응물에 첨가하였다. 이 공정을 총 10.0mmol의 2-(히드록시이미노)-3-옥소부타노에이트 및 50.0mmol Zn 더스트에 대해 3회 반복하였다. 상기 반응물을 145℃에서 2.5시간 동안 교반한 후, 실온으로 냉각시켰다. 반응물을 교반하면서 물(600 mL)에 붓고 켄칭하였다. 부피를 물로 900mL까지 되게 한 후, 디클로로메탄(4×160mL)으로 추출하였다. 합한 유기층을 물(100mL), 식염수(100mL)로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과하고, 증발로 건조시켰다. 과량의 1-테트라론의 대부분은 가열에 의해 고진공에서 제거되었다. 조 생성물을 실리카겔(5% EtOAc/헥산(1CV) → 20% EtOAc/헥산(10CV) 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물을 함유하는 부분을 증발로 건조시켜서 1.417g(55% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식 $C_{16}H_{17}NO_2$(M+H)에 대해 산출=256; 실측: 256. ^{1}H NMR(400MHz) δ 8.98(s, 1H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.27-7.21(m, 2H), 7.20-7.15(m, 1H), 4.34(q, J=7.1Hz, 2H), 2.99-2.92(m, 2H), 2.70-2.64(m, 2H), 2.31(s, 3H), 1.39(t, J=7.1Hz, 3H).

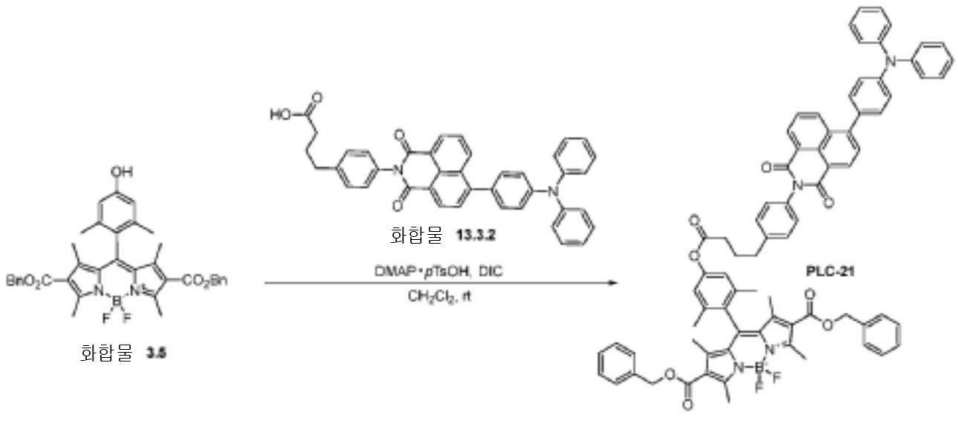
[0334] 화합물 20.2(3-메틸-4,5-디히드로-1H-벤조[g]인돌): 250mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 스티어 바를 넣고, 핀 응축기 및 가스 어댑터를 장착하였다. 플라스크를 아르곤으로 플러싱하고, 화합물 20.1(5.01mmol, 1.278g)을 플라스크에 가하고, 이어서 에틸렌글리콜(50mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물에 KOH(H_2O 중 5.0M, 25.03mmol, 5.01mL)를 첨가하였다. 반응을 마개로 막고 아르곤 하에서 90분 동안 100℃의 히트 블록에서 가열하였다. 용액은 가열에 의해 균질해진다. 온도를 30분 동안 160℃로 증가시키고, 이어서 100℃로 냉각시켰다. 반응물을 교반수

(300mL)에 붓고 켄칭하였다. 이것은 물로 총부피가 500mL가 되게 하였고, 이어서 2.5M 아세트산/2.5M NaOAc(20mL)의 용액으로 산성화되었다. pH를 TFA로 ~3.5로 감소시켰다. 얻어진 자색 고형물을 여과하고, 건조시키고, 실리카겔(5% EtOAc/헥산(1CV) → 20% EtOAc/헥산(10CV)) 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물을 함유하는 부분을 증발로 건조시켜 767mg(84% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{13}H_{13}N$(M+H)에 대해 산출=184 실측: 184. ^{1}H NMR(400MHz, 아세토니트릴-d_3) δ 9.15(s, 1H), 7.24(d, J=7.5Hz, 1H), 7.20-7.13(m, 2H), 7.00(td, J=7.4, 1.4Hz, 1H), 6.52(dd, J=2.3, 0.9Hz, 1H), 2.90-2.83(m, 2H), 2.62-2.55(m, 2H), 2.00(s, 3H).

[0335] **화합물 20.3 ((T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-κN]디플루오로보론):** 화합물 3.2와 유사한 방식으로 화합물 20.2(3.97mmol, 728mg) 및 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(2.02mmol, 304mg)로부터 화합물 9.3을 합성하였다. 조 생성물을 실리카겔(100% 톨루엔(2CV) → 10% EtOAc/톨루엔(10CV)) 상에서 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성물을 함유하는 부분을 증발시켜 563mg(피롤로부터 3단계 대해 52% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{35}H_{31}BF_2N_2O$(M+H)에 대해 산출=544 실측: 544. ^{1}H NMR(400MHz, DMSO-d_6) δ 9.61(s, 1H), 8.62(d, J=7.9Hz, 2H), 7.45-7.38(m, 2H), 7.38-7.34(m, 4H), 6.68(s, 2H), 2.91-2.83(m, 4H), 2.58-2.52(m, 4H), 2.04(s, 6H), 1.41(s, 6H).

[0336] **PLC-20 [(T-4)-[2-[(4,5-디히드로-3-메틸-2H-벤즈[g]인돌-2-일리덴-κN)-(2',6'-디메틸-4'-(4-(4-(6-(4-(디-p-톨릴아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄옥시)페닐)메틸]-4,5-디히드로-3-메틸-1H-벤즈[g]인돌라토-kN]디플루오로보론]:** CH_2Cl_2(0.30mL) 중의 화합물 20.3(0.032mmol, 17mg), 화합물 24.3(하기 참조, 0.033mmol, 21mg) 및 DMAP·pTsOH 염(0.032mmol, 9mg)의 용액에 DIC(0.192mmol, 30μL)를 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하였고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)에 이어 톨루엔/헥산으로부터 재석출시켜 13mg의 PLC-20(35% 수율)을 청색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 디클로로메탄-d_2) δ 8.80-8.71(m, 2H), 8.65-8.60(m, 2H), 8.50(d, J=8.7Hz, 1H), 7.80-7.73(m, 2H), 7.48-7.25(m, 13H), 7.19-7.05(m, 9H), 7.01(s, 2H), 2.98-2.86(m, 6H), 2.71(t, J=7.4Hz, 2H), 2.57(s, 4H), 2.34(br s, 6H), 2.24(s, 6H), 2.23-2.17(m, 2H), 1.42(s, 6H).

[0337] **실시예 2.21: PLC-21**

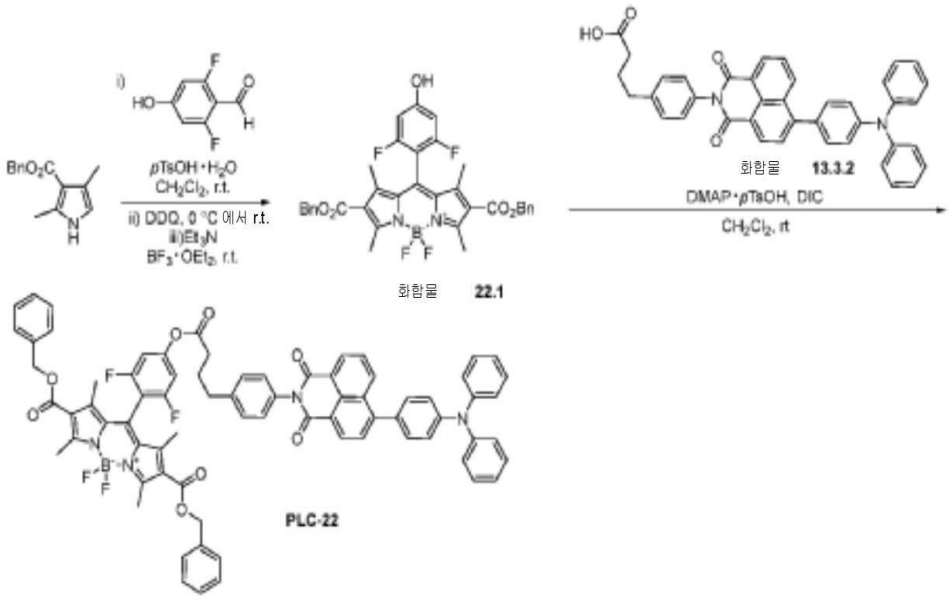


[0338]

[0339] **PLC-21 디벤질 10-(4-(4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일)옥시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트(1575-46):** 무수 CH_2Cl_2(6.00mL) 중의 화합물 3.5 [디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](1.18mmol, 750mg), 화합물 13.3.2(1.30mmol, 780mg) 및 DMAP·pTsOH 염(2.36mmol, 694mg)의 용액에 DIC(7.08mmol, 1.11mL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 16시간 동

안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(7:3, 헥산/EtOAc → 3:2, 헥산/EtOAc)는 주황색 고체로서 1.10g의 PLC-21(76% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68(dd, J=7.2, 2.4Hz, 2H), 8.48(d, J=8.5Hz, 1H), 777(dd, J=9.3, 7.4Hz, 2H), 7.44-7.27(m, 20H), 7.24-7.20(m, 6H), 7.11(t, J=7.3Hz, 2H), 6.97(s, 2H), 5.27(s, 4H), 2.85(d, J=13.9Hz, 8H), 2.67(t, J=7.4Hz, 2H), 2.22-2.06(m, 8H), 1.72(s, 6H); ^{19}F NMR(376MHz, 클로로포름-d) δ -142.72 - -143.09(m); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 171.5, 164.0, 159.9, 148.4, 147.3, 147.2, 146.9, 136.7, 135.8, 131.6, 131.3, 130.8, 129.5, 128.6, 128.4, 128.3, 127.8, 126.7, 125.1, 123.7, 122.5, 121.8, 121.3, 66.2, 34.8, 33.6, 26.1, 19.7, 15.1, 12.6.

[0340] **실시예 2.22: PLC-22**



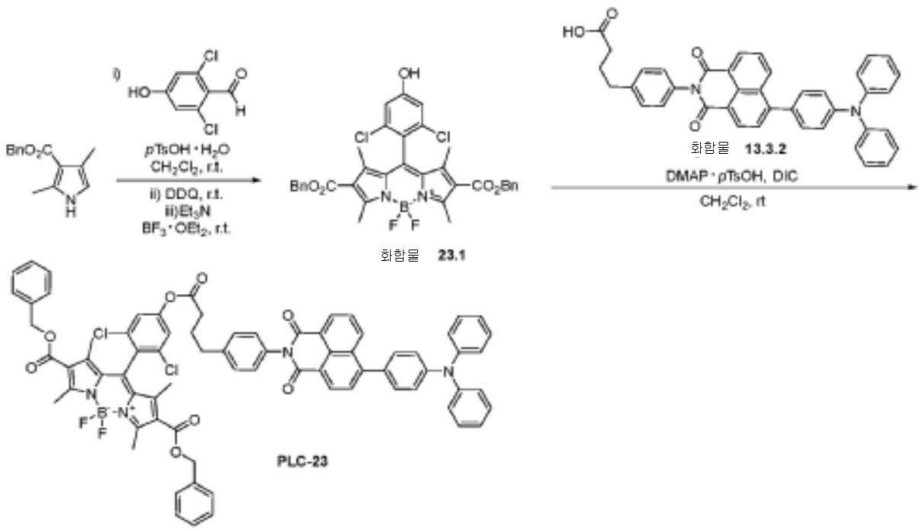
[0341]

[0342] **화합물 22.1 [디벤질 10-(2,6-디플루오로-4-히드록시페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^{4},5λ^{4}-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트]:** CH_2Cl_2(10.0mL) 중의 벤질 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(1.05mmol, 241mg) 및 2,6-디플루오로-4-히드록시벤즈알데히드(0.500mmol, 79mg)의 용액에 pTsOH · H_2O(0.050mmol, 6mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 45분 동안 교반하였다. 이어서, 0℃로 냉각시키고, DDQ(0.600mmol, 136mg)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 트리에틸아민(3.00mmol, 417μL)을 첨가하였고, BF_3 · OEt_2(4.50mmol, 555μL)를 첨가하기 전에 그 혼합물을 0℃에서 10분 동안 교반하였고, 그 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 추가의 트리에틸아민(3.00mmol, 417μL) 및, 실온에서 5분 교반 후, BF_3 · OEt_2(4.50mmol, 555μL)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(30.0mL)로 희석시키고, 3M HCl(3×30.0mL)로 세척하고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(9:1, 톨루엔/EtOAc)는 주황색 고형물로서 175mg의 화합물 22.1(54% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.41-7.30(m, 10H), 6.59-6.53(m, 2H), 5.30(s, 4H), 2.82(s, 6H), 1.92(s, 6H).

[0343] **PLC-22 [디벤질 10-(4-((4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일)옥시)-2,6-디플루오로페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^{4},5λ^{4}-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트]:** CH_2Cl_2(0.50mL) 중의 화합물 22.1(0.078mmol, 50mg), 화합물 13.3.2(0.085mmol, 51mg) 및 DMAP · pTsOH 염(0.078mmol, 23mg)의 용액에 DIC(0.468mmol, 73μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(19:1, 톨루엔/EtOAc)는 적갈색 고형물로서 78mg의 PLC-22(수율 82%)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68(dd, J=7.4, 2.5Hz, 2H), 8.48(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 7.76(dd, J=9.1,

7.6Hz, 2H), 7.44-7.27(m, 20H), 7.25-7.19(m, 6H), 7.11(겉보기 t, J=7.4Hz, 2H), 6.98(d, J=7.6Hz, 2H), 5.28(s, 4H), 2.89-2.81(m, 8H), 2.68(t, J=7.4Hz, 2H), 2.18(겉보기 p, J=7.5Hz, 2H), 1.92(s, 6H).

[0344] **실시예 2.23: PLC-23**

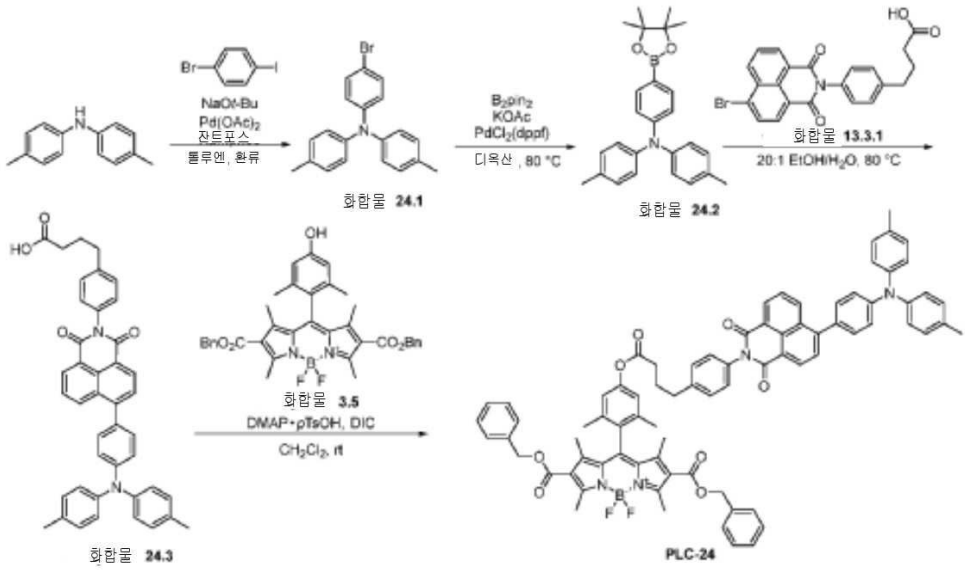


[0345]

[0346] **화합물 23.1 [디벤질 10-(2,6-디클로로-4-히드록시페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트]:** CH_2Cl_2(10.0mL) 중의 벤질 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(1.05mmol, 241mg) 및 2,6-디플루오로-4-히드록시벤즈알데히드(0.500mmol, 96mg)의 용액에 pTsOH·H_2O(0.050mmol, 6mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1.5시간 동안 교반하였다. DDQ(0.600mmol, 136mg)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 트리에틸아민(3.00mmol, 417μL)을 첨가하였고, $BF_3 \cdot OEt_2$(4.50mmol, 555μL)를 첨가하기 전에 혼합물을 30분 동안 실온에서 교반하였고, 상기 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(30.0mL)로 희석하였고, 3M HCl(3×30.0mL)로 세척하고, 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 주황색 고형물로서 211mg의 화합물 23.1(62% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.42-7.30(m, 10H), 6.98(s, 2H), 5.29(s, 4H), 2.83(s, 6H), 1.84(s, 6H).

[0347] **PLC-23 [디벤질 10-(4-((4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일)옥시)-2,6-디플루오로페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트]:** CH_2Cl_2(0.40mL) 중의 화합물 23.1(0.074mmol, 50mg), 화합물 13.3.2(0.081mmol, 49mg) 및 DMAP·pTsOH 염(0.074mmol, 22mg)의 용액에 DIC(0.296mmol, 46μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하였고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 주황색/적색 고형물로서 70mg의 PLC-23(75% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.71-8.65(m, 2H), 8.48(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.76(dd, J=9.1, 7.4Hz, 2H), 7.44-7.27(m, 21H), 7.25-7.18(m, 6H), 7.15-7.08(m, 2H), 5.28(s, 4H), 2.89-2.78(m, 8H), 2.68(t, J=7.4Hz, 2H), 2.17(겉보기 p, J=7.5Hz, 2H), 1.84(s, 6H); ^{19}F NMR(376MHz, 클로로포름-d) δ -142.60 - -142.96(m).

[0348] **실시예 2.24: PLC-24**



[0349]

[0350] **화합물 24.1 [4-브로모-N,N-디-p-톨릴아닐린]:** 톨루엔(1.50mL) 중의 디-p톨릴아민(1.00mmol, 197mg), 1-브로모-4-요오도벤젠(1.10mmol, 311mg), $Pd(OAc)_2$(0.010mmol, 2.24mg) 및 잔트포스(0.010mmol, 5.78mg)의 용액에 소디움 tert-부톡시드(1.20mmol, 115mg)를 첨가하고, 반응 혼합물을 24시간 동안 가열 환류시켰다. 반응물을 물(10.0mL)로 켄칭하고, 그 혼합물을 CH_2Cl_2(3×10.0mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 건조시켰고($MgSO_4$) 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(19:1, 헥산/EtOAc)는 무색 고형물로서, 114mg의 화합물 24.1(32% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.27(dd, J=7.6, 1.5Hz, 1H), 7.06(d, J=8.3Hz, 2H), 6.99-6.94(m, 2H), 6.91-6.86(m, 1H), 2.31(s, 3H); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 147.4, 144.9, 132.9, 131.9, 130.0, 124.7, 123.9, 113.6, 20.8.

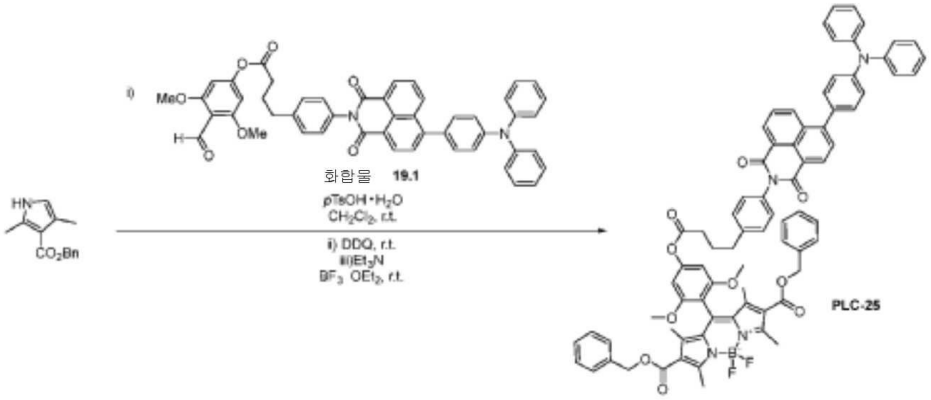
[0351] **화합물 24.2 [4-메틸-N-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보롤란-2-일)페닐)-N-(p-톨릴)아닐린]:** 디옥산(2.00mL) 중의 화합물 24.1(0.207mmol, 73mg), 비스(피나콜라토)디보론(0.228mmol, 58mg) 및 포타슘 아세테이트(0.621mmol, 61mg)의 용액에 $PdCl_2$(dppf)(0.006mmol, 5.00mg)을 첨가하였고, 반응 혼합물을 80℃에서 3시간 동안 교반한 후, 실온에서 14시간 동안 교반하였다. 반응물을 1.0M 수성 NH_4Cl(10.0mL)로 켄칭하였고, 혼합물을 CH_2Cl_2(3×10.0mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 건조하였고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(19:1, 헥산/EtOAc)는 무색 오일로서, 57mg의 화합물 24.2(69% 수율)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 7.68-7.61(m, 2H), 7.08(dd, J=8.4, 2.3Hz, 4H), 7.00(ddd, J=14.1, 8.4, 2.8Hz, 6H), 2.33(s, 6H), 1.34(s, 12H).

[0352] **화합물 24.3 [4-(4-(6-(4-(디-p-톨릴아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산]:** 20:1 v/v EtOH/H_2O(1.50mL) 중의 화합물 24.2(0.143mmol, 57mg), 화합물 13.3.1(0.136mmol, 60mg) 및 K_2CO_3(0.204mmol, 28mg)의 용액에 $Pd(PPh_3)_4$(0.007mmol, 8mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 80℃에서 16시간 동안 교반하였다. 이어서, 1M HCl(20.0mL) 및 CH_2Cl_2(20.0mL) 사이에 그를 분배하였고, CH_2Cl_2(3×20.0mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 건조시켰고($MgSO_4$) 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(1:1, 헥산/EtOAc → EtOAc)는 주황색 고형물로서, 62mg의 화합물 24.3(72% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.66(dd, J=7.4, 3.7Hz, 2H), 8.47(d, J=8.5Hz, 1H), 7.78-7.71(m, 2H), 7.37(dd, J=10.4, 8.3Hz, 4H), 7.26(d, J=8.1Hz, 5H), 7.19-7.06(m, 10H), 2.79(t, J=7.6Hz, 2H), 2.46(t, J=7.3Hz, 2H), 2.35(s, 6H), 2.12-2.01(m, 4H).

[0353] **PLC-24 디벤질 10-(4-((4-(4-(6-(4-(디-p-톨릴아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일)옥시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-**

f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트: CH_2Cl_2(0.52mL) 중의 화합물 3.5[디벤질 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트](0.052mmol, 33mg), 화합물 24.3(0.048mmol, 30mg) 및 DMAP·pTsOH 염(0.096mmol, 28mg)의 용액에 DIC(0.288mmol, 45μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하였고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)에 이어서, 톨루엔/헥산으로부터 재석출은 주황색 고형물로서 24mg의 PLC-24(40% 수율)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.70-8.63(m, 2H), 8.49(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.79-7.72(m, 2H), 7.46-7.26(m, 16H), 7.19-7.09(m, 10H), 6.97(s, 2H), 5.27(s, 4H), 2.92-2.78(m, 8H), 2.67(t, J=7.4Hz, 2H), 2.35(s, 6H), 2.22-2.08(m, 8H), 1.72(s, 6H).

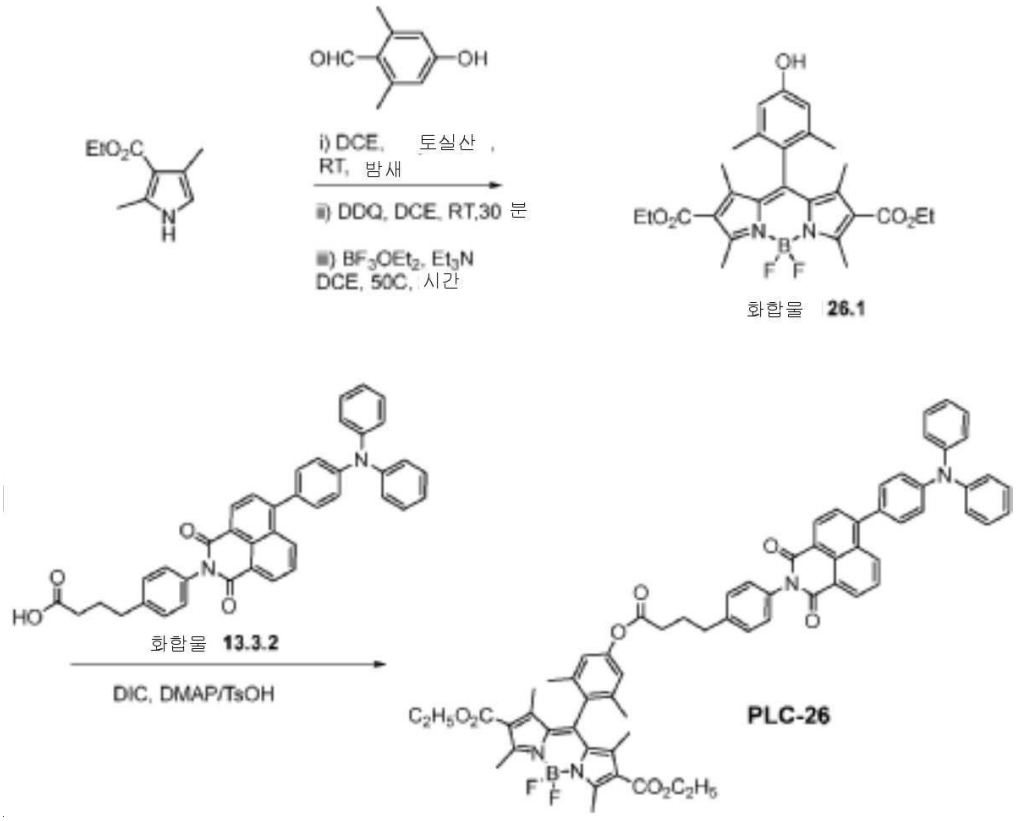
[0354] **실시예 2.25: PLC-25**



[0355]

[0356] **PLC-25 [디벤질 10-(4-((4-4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일)옥시)-2,6-디메톡시페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4λ⁴,5λ⁴-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트]:** CH_2Cl_2(2.10mL) 중의 벤질 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(0.210mmol, 48mg) 및 화합물 19.1(0.100mmol, 77mg)의 용액에 pTsOH·H_2O(0.010mmol, 1.20mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, DDQ(0.120mmol, 27mg)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 트리에틸아민(0.600mmol, 83μL)를 첨가하였고, 혼합물을 BF_3·OEt_2(0.900mmol, 111μL)를 첨가하기 전에 30분 동안 실온에서 교반하였고, 그 혼합물을 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 추가의 트리에틸아민(0.300mmol, 42μL) 및, 실온에서 10분 교반 후, BF_3·OEt_2(0.450mmol, 55μL)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 추가로 3시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(15.0mL)로 희석하였고, 3M HCl(3×15.0mL)로 세척하였고, 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 주황색 고형물로서 60mg의 PLC-25(48% 수율)를 제공하였다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68(dd, J=7.4, 2.6Hz, 2H), 8.48(d, J=8.5Hz, 1H), 7.77(dd, J=9.3, 7.4Hz, 2H), 7.45-7.28(m, 19H), 7.25-7.18(m, 6H), 7.11(겉보기 t, J=7.3Hz, 2H), 6.49(s, 2H), 5.27(s, 4H), 3.71(s, 6H), 2.87(t, J=7.5Hz, 2H), 2.81(s, 6H), 2.68(t, J=7.5Hz, 2H), 2.18(겉보기 p, J=7.5Hz, 2H), 1.87(s, 6H); ^{19}F NMR(376MHz, 클로로포름-d) δ -142.70 - -143.10(m).

[0357] **실시예 2.26: PLC-26**



[0358]

[0359] **화합물 26.1:**

[0360] 1번째 단계: DCE 50mL 중의 에틸 2,4-디메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(1.0g, 6.0mmol), 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(0.449g, 3.0mmol) 및 p-TsOH(50mg, 0.29mmol)의 혼합물을 탈기시켰고 실온에서 밤새 교반하였다. LCMS 분석은 m/e^+=467의 주 피크로 반응이 완료되었음을 나타낸다.

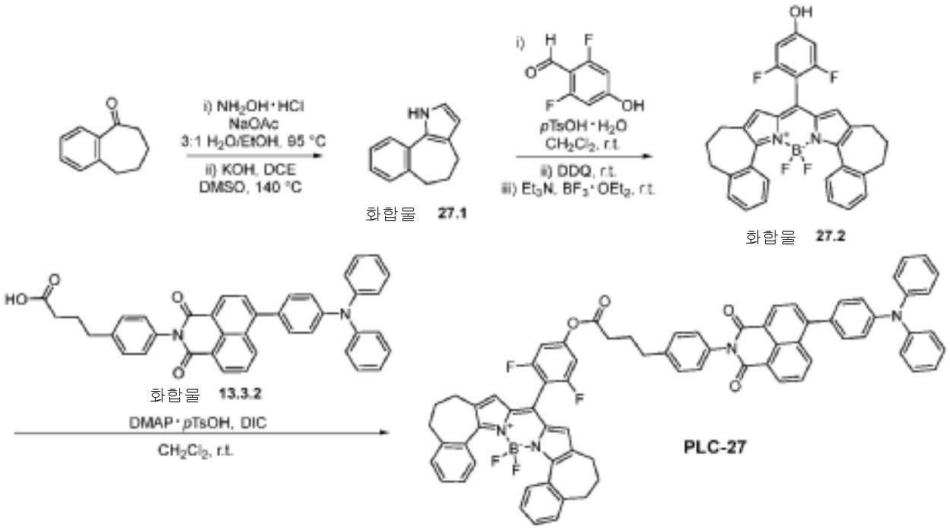
[0361] 2번째 단계: 상기에서 얻은 혼합물에, DDQ(0.817g, 3.6mmol)를 첨가하였고, 전체를 실온에서 30분 동안 교반하였다. LCMS 분석은 m/e^+=465의 주 피크로 반응이 완료되었음을 나타낸다.

[0362] 3번째 단계: 빙욕 냉각으로, 상기 얻어진 혼합물에 트리에틸아민(1.7mL, 19mmol) 및 BF_3-디에틸에테르(2.2mL, 18mmol)를 첨가하였고, 얻어진 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 추가로 1mL 트리에틸아민 및 1mL BF_3-디에틸에테르를 첨가하였고, 전체를 추가로 1시간 동안 가열하였다. LCMS 분석은 모든 디피롤메탄 출발 물질이 m/e^+=513인 BODIPY 생성물로 전환되었음을 나타낸다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 실리카겔에 제공하였고, 헥산/에틸아세테이트(0% → 30% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소망의 부분을 수집하였다. 용매를 제거한 후, 소망의 생성물을 주황색 고형물로서 얻었다(1.0g, 65% 수율). ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 6.68(s, 2H), 4.29(q, J=7.1Hz, 4H), 2.84(s, 6H), 2.05(s, 6H), 1.34(t, J=7.1Hz, 6H). LCMS(APCI+): $C_{27}H_{32}BF_2N_2O_5$(M+H)에 대해 산출=513.2; 실측: 513.

[0363] **PLC-26:** DCM(6mL) 중의 화합물 26.1(100mg, 0.195mmol), 화합물 13.3.2[4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산](132mg, 0.22mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol) 및 DMAP/p-TsOH(118mg, 0.4mmol)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 실리카겔에 로딩하였고, DCM/에틸아세테이트(0% → 5% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래피로 정제하였다. 소망의 주요 주황색 부분이 수집되었다. 용매를 제거한 후, 얻어진 고형물은 DCM/MeOH에서 재석출되었다. 소망의 생성물 PLC-26을 여과 후, 공기 중에서 건조시켜 주황색 고형물로서 얻었다(145mg, 68% 수율). ^{1}H NMR(400MHz, d2-TCE) δ 8.56(dd, J=7.4, 4.7Hz, 2H), 8.43(d, J=8.3Hz, 1H), 7.79-7.64(m, 2H), 7.41- 7.18(m, 10H), 7.18-7.12(m, 6H), 7.03(t, J=7.3Hz, 2H), 6.93(s, 2H), 4.19(q, J=7.1Hz, 4H), 2.81(t, J=7.6Hz, 2H), 2.75(s, 6H),

2.62(t, J=7.4Hz, 2H), 2.11(t, J=7.5Hz, 2H), 2.06(s, 6H), 1.65(s, 6H), 1.25(t, J=7.1Hz, 6H). LCMS (APCI-): $C_{67}H_{59}BF_2N_4O_8$(M-)에 대해 산출=1096.4; 실측: 1096.

[0364] **실시예 2.27: PLC-27**



[0365]

[0366] **1,4,5,6-테트라히드로벤조[6,7]시클로헵타[1,2-b]피롤(화합물 27.1)**

[0367] 실온에서 3:1, H_2O/EtOH(32.5mL) 중의 1-벤조수베론(10.0mmol, 1.46mL)의 용액에 $NH_2OH \cdot HCl$(15.0mmol, 1.04g) 및 소디움아세테이트(25.0mmol, 2.05g)을 첨가하고, 반응 혼합물을 95℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 물(150mL)로 세척하였고, 16시간 동안 동결 건조시켜 1.64g의 6,7,8,9-테트라히드로-5H-벤조[7]아눌렌-5-온 옥심(94% 수율)을 무색 고형물로서 얻고, 이를 추가 정제없이 후속 합성 단계에 사용하였다.

[0368] 실온에서 DMSO(9.00mL) 중의 6,7,8,9-테트라히드로-5H-벤조[7]아눌렌-5-온 옥심(5.71mmol, 1.00g)의 용액에 KOH(17.1mmol, 959mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 DMSO(2.00mL) 중의 1,2-디클로로에탄(11.4mmol, 897μL)을 시린지 펌프를 통해 3시간에 걸쳐 첨가하기 전에 140℃로 가열하였다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 1M NH_4Cl 수용액(30.0 mL)으로 켄칭하였고, CH_2Cl_2(3×30.0mL)로 추출하였다. 합한 유기물을 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(헥산 → 9:1, 헥산/EtOAc)는 262mg의 화합물 27.1(25% 수율)을 황색 고형물로서 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.18(br s, 1H), 7.34(dd, J=7.8, 1.3Hz, 1H), 7.25-7.19(m, 1H), 7.16(dd, J=7.6, 1.6Hz, 1H), 7.13-7.07(m, 1H), 6.84(t, J=2.8Hz, 1H), 6.17(t, J=2.8Hz, 1H), 2.91(t, J=6.8Hz, 2H), 2.86-2.80(m, 2H), 2.07-1.98(m, 2H); ^{13}C NMR(101MHz, 클로로포름-d) δ 140.4, 131.8, 129.3, 126.8, 125.9, 125.2, 123.2, 121.8, 118.3, 111.1, 34.9, 27.8, 26.7.

[0369] **4-(19,19-디플루오로-6,7,11,12,13,19-헥사히드로-5H-18λ^4,19λ^4-벤조[[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[1,2-c]벤조[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-9-일)-3,5-디플루오로페놀[화합물 27.2]**

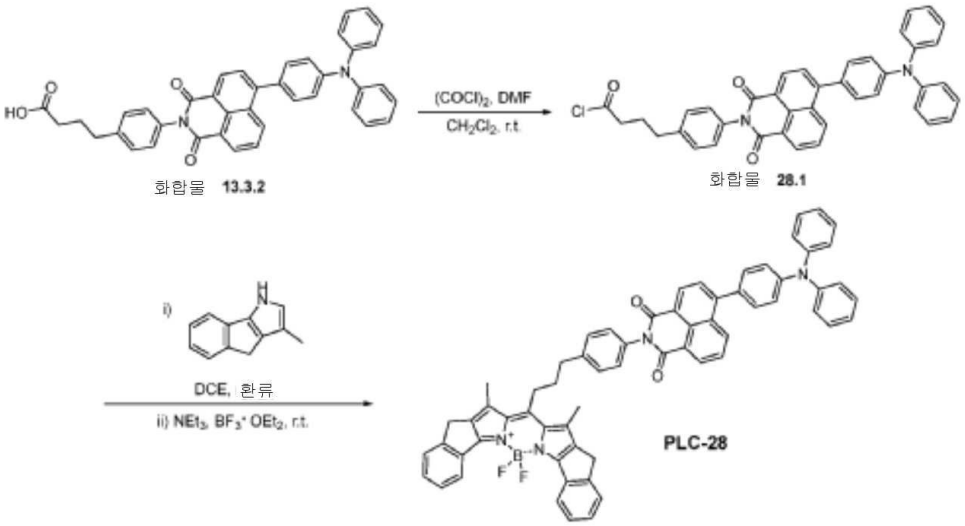
[0370] CH_2Cl_2(13.5mL) 중의 화합물 27.1(1.36mmol, 250mg) 및 2,6-디플루오로-4-히드록시벤즈알데히드(0.650mmol, 103mg)의 용액에 $pTsOH \cdot H_2O$(0.065mmol, 8mg)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, DDQ(0.780mmol, 177mg)를 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다, 트리에틸아민(3.90mmol, 542μL)을 첨가하였고, 혼합물을 $BF_3 \cdot OEt_2$(5.85mmol, 722μL)를 첨가하기 전에 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 그 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 추가의 트리에틸아민(3.90mmol, 542μL) 및 실온에서 30분 교반 후, $BF_3 \cdot OEt_2$(5.85mmol, 722μL)을 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(30.0mL)로 희석시키고, 3M HCl(3×30.0mL)로 세척하였고, 건조시켰고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔 → 19:1, 톨루엔/EtOAc)는 청색 고형물로서 149mg의 화합물(42%, 수

율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, DMSO-d_6) δ 7.73(d, J=7.4Hz, 1H), 7.31-7.14(m, 4H), 6.71(s, 1H), 6.62(d, J=10.0Hz, 1H), 2.47-2.40(m, 2H), 2.28-2.04(m, 2H), 1.90-1.83(m, 3H).

[0371] **4-(19,19-디플루오로-6,7,11,12,13,19-헥사히드로-5H-18λ^{4},19λ^{4}-벤조[3'4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[1,2-c]벤조[3'4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-9-일)-3,5-디플루오로페닐 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트(PLC-27)**

[0372] CH_2Cl_2(0.50mL) 중의 화합물 27.2(0.091mmol, 50mg), 화합물 13.3.2(0.099mmol, 60mg) 및 DMAP-pTsOH 염(0.091mmol, 27mg)의 용액에 DIC(0.364mmol, 57μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 셀라이트를 통해 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(톨루엔)는 진한 자색 고형물로서 78mg의 PLC-27(76% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 8.68-8.57(m, 2H), 8.41(dd, J=8.5, 1.2Hz, 1H), 8.08-7.88(m, 2H), 7.72-7.64(m, 2H), 7.39-7.30(m, 4H), 7.29-7.22(m, 8H), 7.18-7.13(m, 6H), 7.06-7.01(m, 2H), 6.89(d, J=7.9Hz, 2H), 6.51(s, 2H), 2.85-2.77(m, 2H), 2.65(t, J=7.4Hz, 2H), 2.56(t, J=6.8Hz, 4H), 2.35-2.18(m, 4H), 2.18-2.09(m, 2H), 2.01-1.91(m, 4H), 1.22-1.13(m, 4H).

[0373] **실시예 2.28: PLC-28**



[0374]

[0375] **4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노일 클로라이드(화합물 28.1)**

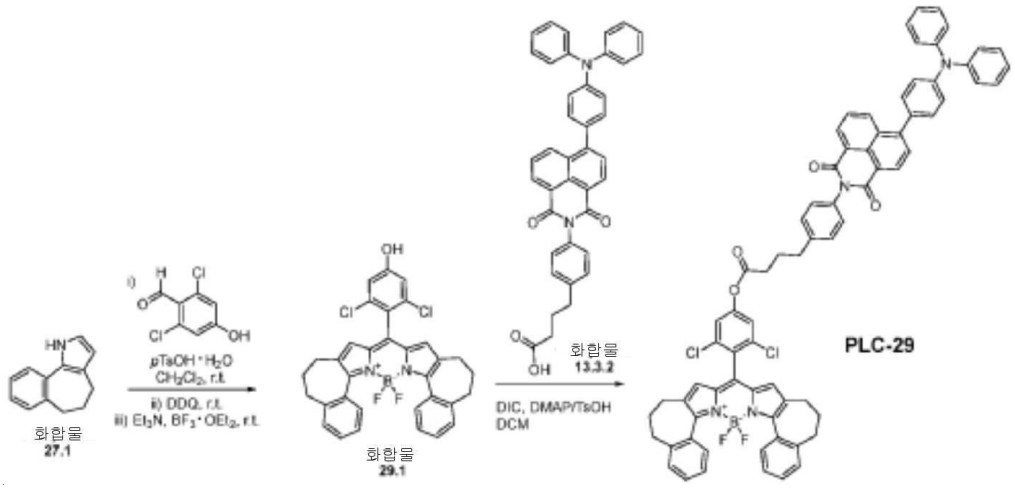
[0376] CH_2Cl_2(2.50mL) 중의 화합물 13.3.2(0.500mmol, 300mg)의 현탁액에 DMF(1방울) 및 옥살릴 클로라이드(1.00mmol, 86μL)를 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 2.5시간 동안 교반하였다. 모든 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하여 315mg의 화합물 28.1(>99% 수율)을 황색/갈색 고형물로서 얻었다. 상기 물질은 후속 합성 단계에서 직접 사용하기에 충분한 순도를 가졌다. ^{1}H NMR(400MHz, 메틸렌 클로라이드-d_2) δ 8.63(dd, J=7.5, 1.6Hz, 2H), 8.49(dd, J=8.6, 1.2Hz, 1H), 7.80-7.73(m, 2H), 7.45-7.29(m, 9H), 7.29-7.16(m, 9H), 7.13-7.06(m, 2H), 3.03(t, J=7.2Hz, 2H), 2.84-2.76(m, 3H), 2.17-2.09(m, 3H), 2.17-2.09(m, 2H); ^{13}C NMR(101MHz, 메틸렌 클로라이드-d_2) δ 174.3, 165.0, 164.8, 149.0, 148.0, 147.7, 141.7, 134.7, 133.7, 132.6, 131.8, 131.5, 131.4, 130.8, 130.0, 129.9, 129.8, 129.4, 129.3, 128.3, 127.3, 125.6, 124.2, 123.7, 123.1, 122.0, 47.0, 34.6, 27.1.

[0377] **2-(4-(3-(6,6-디플루오로-13,15-디메틸-12,16-디히드로-6H-5λ^{4},6λ^{4}-인데노[2',1':4,5]피롤로[1,2-c]인데노[2',1':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-14-일)프로필)페닐)-6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1H-벤조[데]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온(PLC-28)**

[0378] 실온에서 DCE(2.20mL) 중의 화합물 28.1(0.200mmol, 124mg)의 용액에, DCE(2.20mL) 중의 3-메틸-1,4-디히드로인데노[1,2-b]피롤(0.440mmol, 74mg)의 용액을 첨가하였고, 반응 혼합물을 16시간 동안 가열 환류시킨 후 실온

으로 냉각시켰다. 트리에틸아민(1.20mmol, 166μL)을 첨가하였고, 혼합물을 $BF_3 \cdot OEt_2$(1.80mmol, 222μL)를 첨가하기 전에 실온에서 1시간 동안 교반하였고, 그 혼합물을 실온에서 3.5시간 동안 교반하였다. 이어서, EtOAc(30.0mL)로 희석하였고, 3M HCl(3×30.0mL)로 세척하였고, 건조시키고($MgSO_4$), 감압 하에 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(3:2 헥산/EtOAc, 그 후 1:1 톨루엔/CF_2C_2)는 자색 고형물로서 13mg의 **PLC-28**(7% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, 메틸렌클로라이드-d_2) δ 8.6(d, J=7.5Hz, 2H), 8.5(d, J=8.5Hz, 1H), 8.3(d, J=7.7Hz, 2H), 7.8-7.7(m, 2H), 7.5(d, J=7.6Hz, 2H), 7.5-7.4(m, 6H), 7.4-7.3(m, 10H), 7.2-7.2(m, 6H), 7.1-7.1(m, 2H), 3.6(s, 2H), 3.2-3.1(m, 2H), 3.0(t, J=7.2Hz, 2H), 2.4(s, 6H), 2.2-2.1(m, 2H).

[0379] **실시예 2.29: PLC-29**



[0380]

[0381] **3,5-디클로로-4-(19,19-디플루오로-6,7,11,12,13,19-헥사히드로-5H-18 | 4,19 | 4-벤조[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[1,2-c]벤조[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-9-일)페놀(화합물 29.1):**

[0382] 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 공기 응축기와 스티어 바가 장착되었다. 플라스크에, 화합물 1,4,5,6-테트라히드로벤조[6,7]시클로헵타[1,2-b]피롤(화합물 27.1, 220mg, 1.20mmol) 및 4-히드록시-2,6-디클로로벤즈알데히드(115mg, 0.61mmol)를 첨가하였고, 이어서 무수 디클로로에탄(15ml)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 아르곤으로 스파징한 후, 트리플루오르아세트산(TFA)(3방울)을 첨가하였다. 반응 용액을 밤새 40℃까지 가열하였다. 반응물을 빙욕에서 0℃까지 냉각시킨 후, p-클로라닐(200mg, 0.81mmol)을 첨가하였다. 반응물을 0℃에서 20분 동안 유지하였다. 이어서, $BF_3 \cdot OEt_2$(0.8mL, 6.5mmol) 및 Et_3N(0.5mL, 3.6mmol)을 0℃에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 50℃까지 가열하였다. 반응 혼합물을 실리카겔로 로딩하고, 용리액으로서 DCM 중의 헥산(0-70%)을 사용하여 플래시 크로마토그래피에 의해 정제하여, 순수한 BODIPY 화합물 29.1을 갈색 금빛의 고형물로서 115mg, 33% 수율로 제공하였다. MS(APCI): $C_{33}H_{24}BCl_2F_2N_2O$([M-H])에 대해 산출=584; 실측: 584. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$) 8.09(dd, J=4.0Hz, 2.0Hz, 2H), 7.32(dddd, J=13.2Hz, 7.2Hz, 7.2Hz, 2.0Hz, 4H), 7.22(dd, J=6.4Hz, 2.0Hz, 2H), 6.99(s, 2H), 6.43(s, 2H)c, 5.77(bs, 1H), 2.63(dd, J=6.8Hz, 4H), 2.32(bs, 4H), 2.03(ddd, J=14.0Hz, 6.8Hz, 6.8Hz, 4H).

[0383] **PLC-29** 무수 디클로로메탄(5mL) 중의 3,5-디클로로-4-(19,19-디플루오로-6,7,11,12,13,19-헥사히드로-5H-18 | 4,19 | 4-벤조[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[1,2-c]벤조[3',4']시클로헵타[1',2':4,5]피롤로[2,1-f][1,3,2]디아자보리닌-9-일)페놀(화합물 29.1, 29mg, 0.0495mmol), 4-(4-(6-(4-(디페닐아미노)페닐)-1,3-디옥소-1H-벤조[데]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산(화합물 13.3.2, 48mg, 0.08mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol), DMAP/TsOH 염(29mg, 0.1mmol)의 혼합물을 실온에서 48시간 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고 헥산/디클로로메탄(40 % → 100% 디클로로메탄)의 용리액을 사용한 플래시 크로마토그래로 정제하였다. 소망의 부분을 수집하였다. 용매를 제거하고 메탄올로 세척한 후, 여과 후 공기 중에서 건조시킨 후, 진한 적색 고형물이 얻어졌다(PLC-29, 43mg, 74% 수율). LCMS(APCI): $C_{73}H_{53}BCl_2F_2N_4O_4$에 대해 산출: 1168.3; 실측: 1168. ^{1}H NMR(400MHz, TCE-d2) δ 8.60-8.53(m, 2H), 8.43(dd, J=8.6, 1.1Hz, 1H), 7.97(t, J=4.6Hz, 2H), 7.76-

7.68(m, 2H), 7.39(d, J=8.2Hz, 2H), 7.36-7.19(m, 16H), 7.15(d, J=8.0Hz, 6H), 7.03(t, J=7.3Hz, 2H), 6.40(s, 2H), 2.83(t, J=7.5Hz, 2H), 2.68(t, J=7.4Hz, 2H), 2.60-2.50(m, 4H), 2.24(bs, 4H), 2.14(q, J=7.6Hz, 2H), 1.96(t, J=7.1Hz, 4H).

[0384] **실시예 3: 색변환 필름의 제조**

[0385] 유리 기판은 실질적으로 다음과 같은 방식으로 제조되었다. 1인치×1인치인 1.1mm 두께의 유리 기판을 절단하여 사이징하였다. 이어서, 유리 기판을 세제 및 탈이온화(DI) 수로 세척하고, 신선한 DI수로 린싱하고, 약 1시간 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 유리를 이소프로판올(IPA)에 침지시키고 약 1시간 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 유리 기판을 아세톤에 침지시키고 약 1시간 동안 초음파 처리하였다. 이어서, 유리를 아세톤 욕으로부터 제거하고, 실온에서 질소 가스로 건조시켰다.

[0386] 시클로펜타논(99.9% 순수)의 20wt% 용액의 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)(MilliporeSigma, Burlington, MA, USA의 GPC에 의한 평균 M.W. 120,000) 코폴리머를 제조하였다. 제조된 코폴리머를 40℃에서 밤새 교반하였다. [PMMA] CAS: 9011-14-7;[시클로펜타논] CAS: 120-92-3

[0387] 상기에서 제조된 20% PMMA 용액(4g)이 상기와 같이 제조된 3mg의 광발광 복합체를 밀봉 용기에 첨가하였고, 약 30분 동안 혼합하였다. 이어서, PMMA/루미포어 용액을 20초 동안 1000RPM 및 5초 동안 500RPM으로 준비된 유리 기판에 스핀 코팅하였다. 얻어진 습식 코팅은 약 10㎛의 두께를 가졌다. 샘플은 광에 노출되지 않도록 보호하기 위해 스핀 코팅 전에 알루미늄 호일로 커버되었다. 발광/FWHM 및 양자 수율 각각에 대해 세 개의 각각의 샘플을 이 방식으로 준비하였다. 스핀 코팅된 샘플을 80℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 베이킹하여 잔류 용매를 증발시켰다.

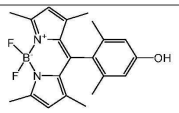
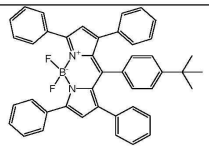
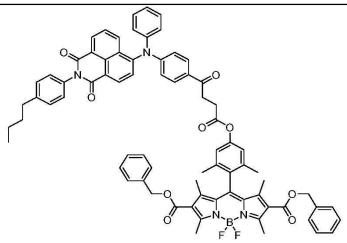
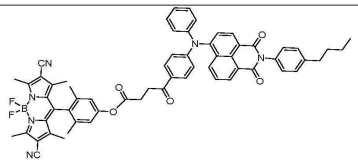
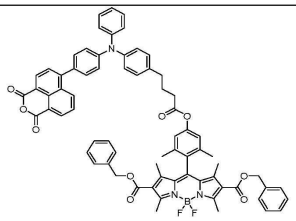
[0388] 1인치×1인치 샘플을 시마즈, UV-3600, UV-VIS-NIR 분광 광도계(Shimadzu Instruments, Inc., Columbia, MD, USA)에 삽입하였다. 모든 장치 작동은 질소-충전된 글로브-박스 내에서 행해졌다. PC-8에 대해 얻어진 흡광/발광 스펙트럼은 도 1에 나타내어졌고, PC-33에 대해 얻어진 흡광/발광 스펙트럼은 도 2에 나타내어진다.

[0389] 상기와 같이 제조된 1인치×1인치 필름 샘플의 형광 스펙트럼은 각각의 최대 흡광 파장으로 설정된 여기 파장을 갖는 플루오로로그 분광계(Horiba Scientific, Edison, NJ, USA)를 사용하여 측정하였다. 최대 발광 및 FWHM을 표 1에 나타내었다.

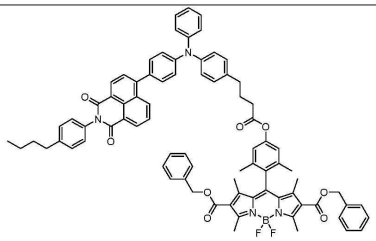
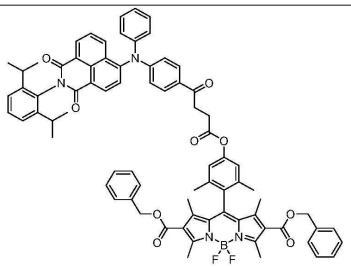
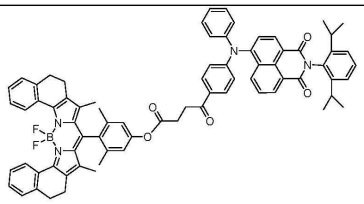
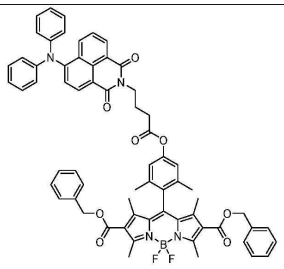
[0390] 상기와 같이 제조된 1인치×1인치 샘플의 양자 수율은 Quantarus-QY 분광광도계(Hamamatsu Inc., Campbell CA, USA)를 사용하여 측정하였고 각각의 최대 흡광 파장에서 여기되었다. 그 결과를 표 1에 보고하였다.

[0391] 필름 특성화의 결과(흡광도 피크 파장, FWHM, 및 양자 수율)를 하기 표 1에 나타내었다.

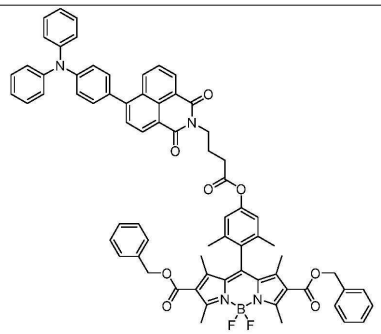
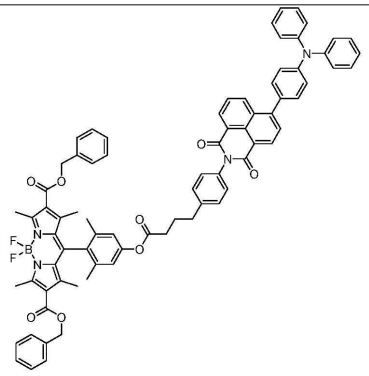
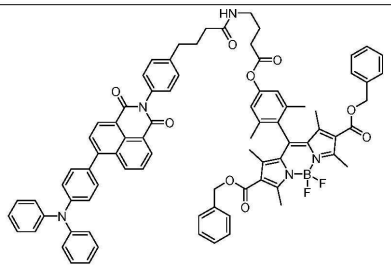
표 1

화합물	구조	발광 (nm)	FWHM (nm)	Φ@450nm 여기
CE-1		512	24	<1%
CE-2		592	37	<1%
PLC-1		514	23	74%
PLC-2		514	23	70%
PLC-3		514	23	74%

[0392]

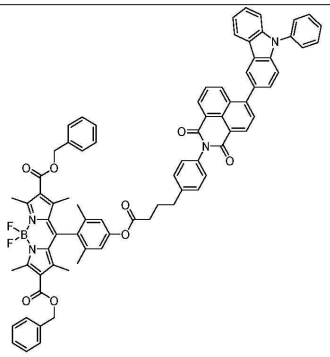
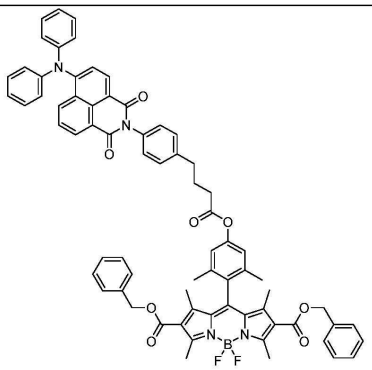
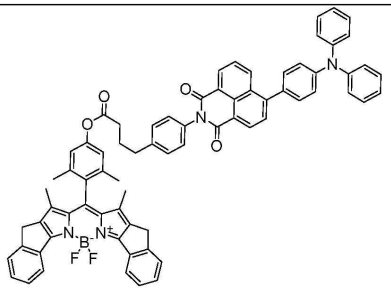
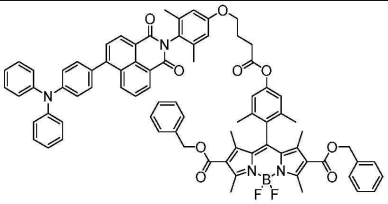
PLC-4		514	23	54%
PLC-5		514	23	87%
PLC-6		627	26	81%
PLC-7		515	23	70%

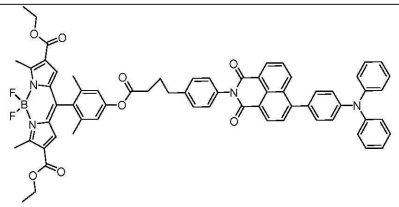
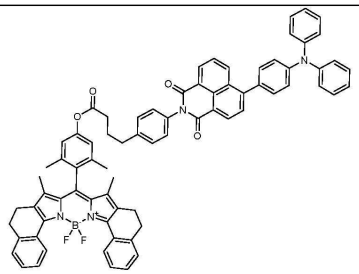
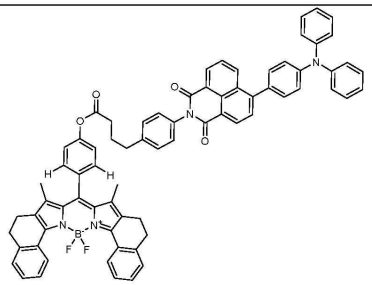
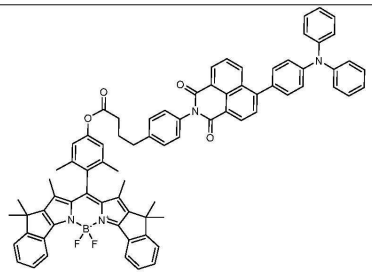
[0393]

PLC-8		516	23	40%
PLC-9		514	23	85%
PLC-10		514	23	74%

[0394]

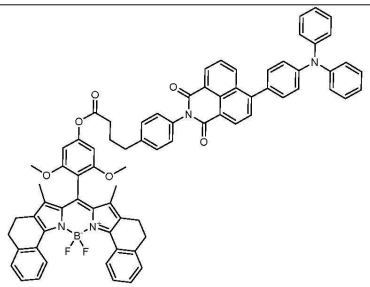
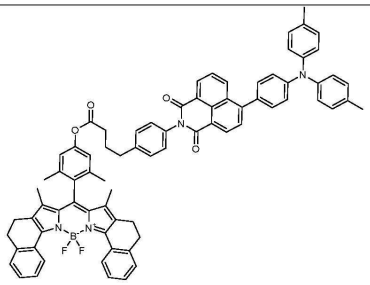
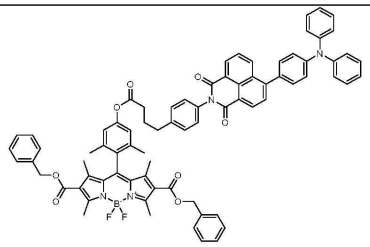
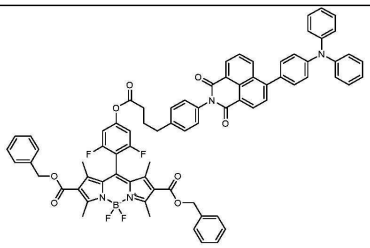
[0395]

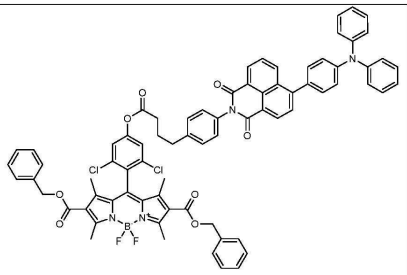
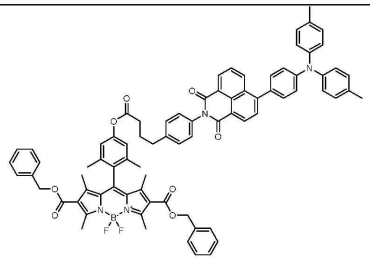
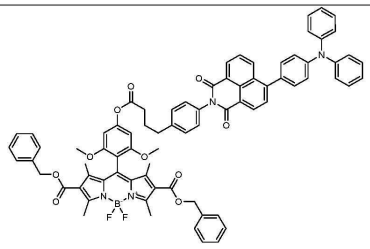
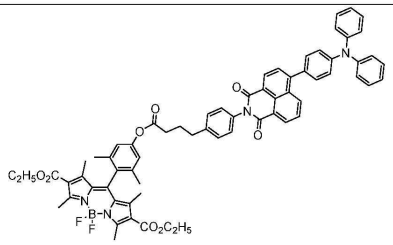
PLC-11		515	29	97%
PLC-12		515	23	77%
PLC-13		619	22	90%
PLC-14		515	23	84%

PLC-15		523	22	78%
PLC-16		627	25	85%
PLC-17		627	27	80%
PLC-18		623	21	86%

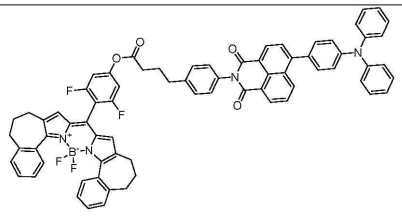
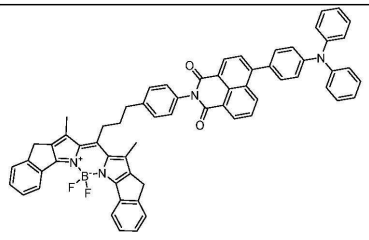
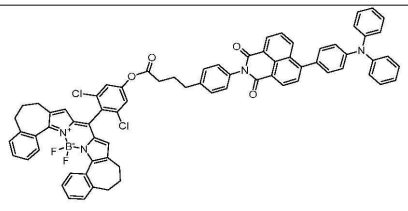
[0396]

[0397]

PLC-19		633	26	84%
PLC-20		628	26	85%
PLC-21		515	23	86%
PLC-22		527	27	79%

PLC-23		526	25	81%
PLC-24		515	23	79%
PLC-25		520	24	87%
PLC-26		515	24	88.4%

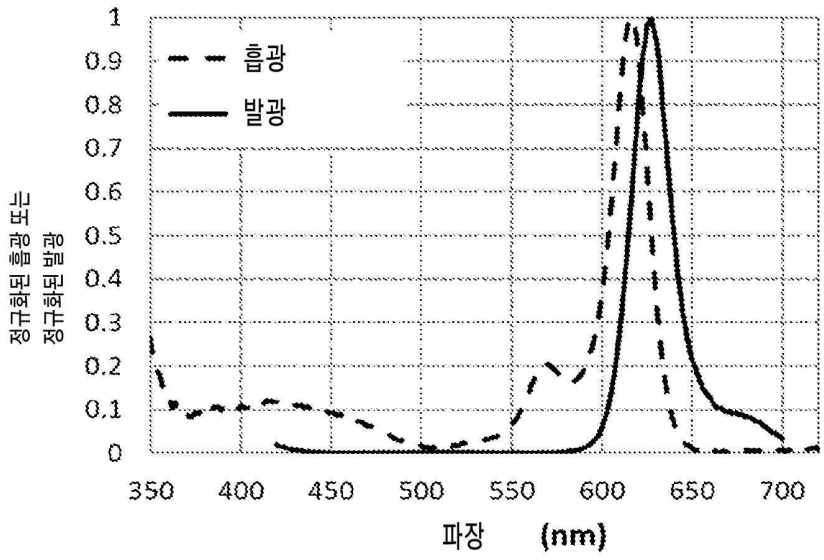
[0398]

PLC-27		615	35	75.5%
PLC-28		612	25	84.4%
PLC-29		615	34	89%

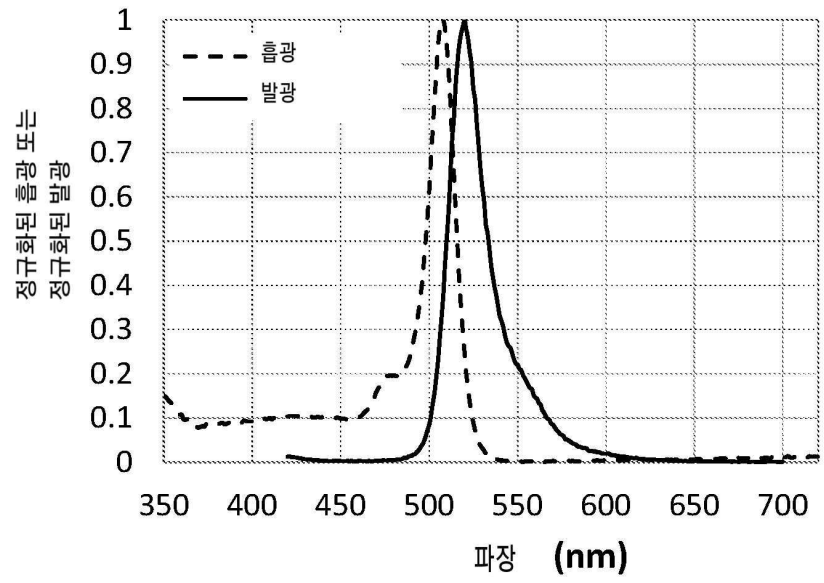
[0399]

도면

도면1


흡광
발광
정규화된 흡광 또는
정규화된 발광
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
350
400
450
500
550
600
650
700
파장 (nm)

도면2


흡광
발광
정규화된 흡광 또는
정규화된 발광
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
350
400
450
500
550
600
650
700
파장 (nm)