(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-508644
(P2025-508644A)
(43)公表日　令和7年4月10日(2025.4.10)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C07D 491/052 (2006.01)		C07D	491/052		2H148
C07F 5/02 (2006.01)		C07F	5/02	D	4H048
C09K 11/06 (2006.01)		C09K	11/06	660	
G02B 5/20 (2006.01)		G02B	5/20		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全94頁）

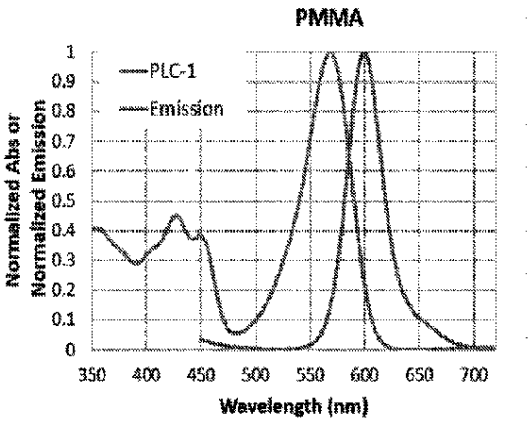
(21)出願番号　特願2024-537570(P2024-537570)
(86)(22)出願日　令和5年2月13日(2023.2.13)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月20日(2024.6.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/062461
(87)国際公開番号　WO2023/158976
(87)国際公開日　令和5年8月24日(2023.8.24)
(31)優先権主張番号　63/311,579
(32)優先日　令和4年2月18日(2022.2.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/379,583
(32)優先日　令和4年10月14日(2022.10.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ
最終頁に続く

(71)出願人　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　110003845
弁理士法人籾井特許事務所
(72)発明者　チェン、シジュン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１２９、サン ディエゴ、オレンジ ヘイブン プレイス ８３９０
(72)発明者　ハンメーカー、ジェフリー、アール.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１２６、サン ディエゴ、ケイシャ テラス ７４１７
(72)発明者　カイ、ジェ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２
最終頁に続く

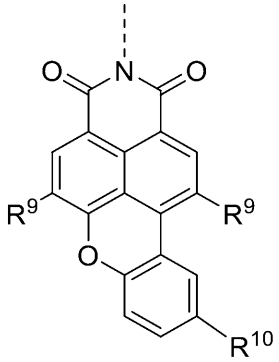
(54)【発明の名称】　含ホウ素環式放出性化合物及びそれを含む色変換フィルム

(57)【要約】
本開示は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体に共有結合したＢＯＤＩＰＹ部分を含む新規なフォトルミネッセンス錯体、該フォトルミネッセンス錯体を含む色変換フィルム、及びそれを使用するバックライトユニットに関する。
【選択図】図１

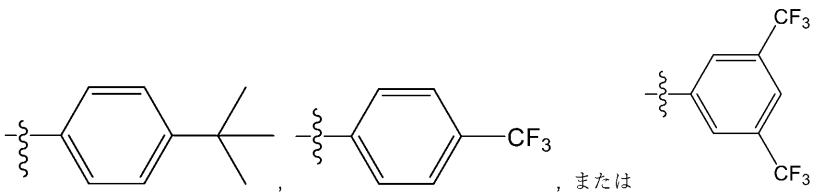
FIG. 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
フォトルミネッセンス錯体であって、
青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、
非置換エステル又は置換エステルであるリンカー複合体と、
ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分と、
を含み、
前記リンカー複合体が、前記キサンテノイソキノリン誘導体と前記ＢＯＤＩＰＹ部分とを共有結合させ、前記キサンテノイソキノリン誘導体が、第１の励起波長の光エネルギーを吸収し、エネルギーを前記ＢＯＤＩＰＹ部分に移動させ、前記ＢＯＤＩＰＹ部分が、前記キサンテノイソキノリン誘導体からの前記エネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出し、前記フォトルミネッセンス錯体が、８０％を超える放出量子収率を有する、フォトルミネッセンス錯体。
【請求項２】
前記キサンテノイソキノリン誘導体が一般式：
【化１】

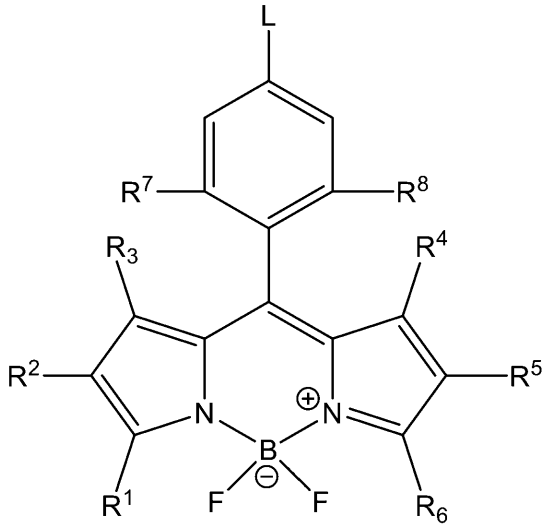


（式中、R^9は、Ｈ又は任意に置換されたアリール基であり、R^{10}は、Ｈ、C_1～C_4アルキル基又は任意に置換されたアリール基である）のものである、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項３】
前記任意に置換されたアリール基が、
【化２】



を含む、請求項２に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項４】
前記ＢＯＤＩＰＹ部分が、一般式：

【化３】



（式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}は、独立して、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{3}$アルキル、アリール、エステル、又はエーテルであり、
Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、独立して、Ｈ又はメチル基（－ＣＨ$_{3}$）であり、
Ｌは、非置換エステル又は置換エステルを含むリンカー複合体である）を有する、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。

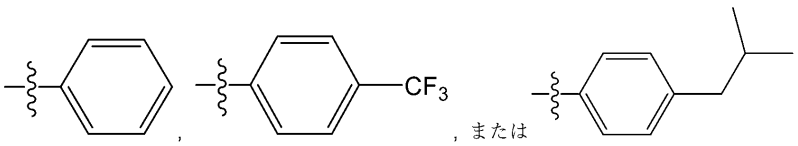
【請求項５】

Ｒ^{3}及びＲ^{4}が、独立して、Ｈ、メチル、又は任意に置換されたアリール基である、請求項４に記載のフォトルミネッセンス錯体。

【請求項６】

前記任意に置換されたアリール基が、

【化４】



を含む、請求項５に記載のフォトルミネッセンス錯体。

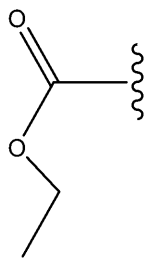
【請求項７】

Ｒ^{2}及びＲ^{5}が、エステルである、請求項４に記載のフォトルミネッセンス錯体。

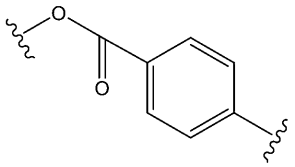
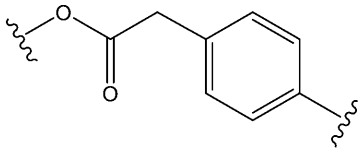
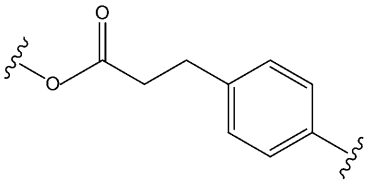
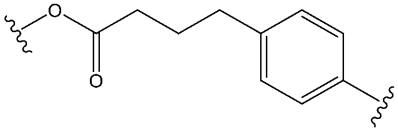
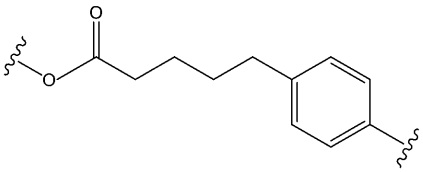
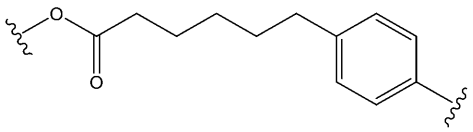
【請求項８】

前記エステルが、

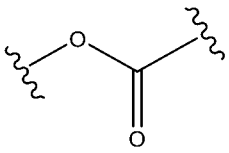
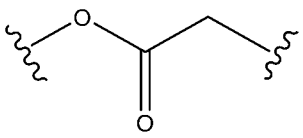
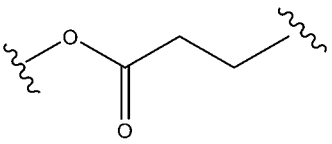
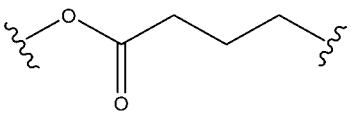
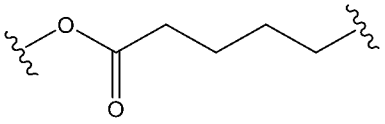
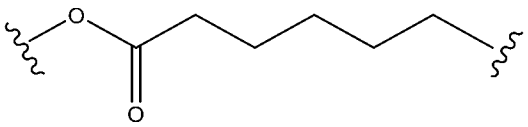
【化５】



である、請求項７に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項９】
前記リンカー複合体が、置換エステルであり、
【化６】

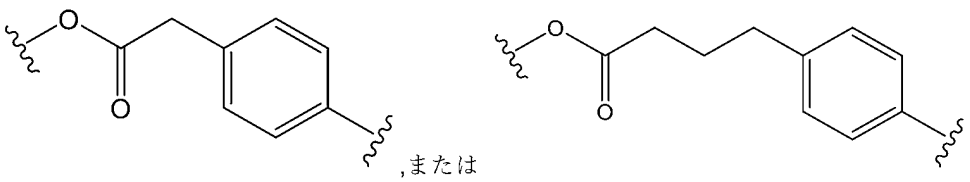

、

、

、

、

、ま た は

.

を含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項１０】
前記リンカー複合体が、非置換エステルであり、
【化７】


、

、

、

、

、ま た は


を含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項１１】
前記リンカー複合体の前記置換エステルが、

【化８】

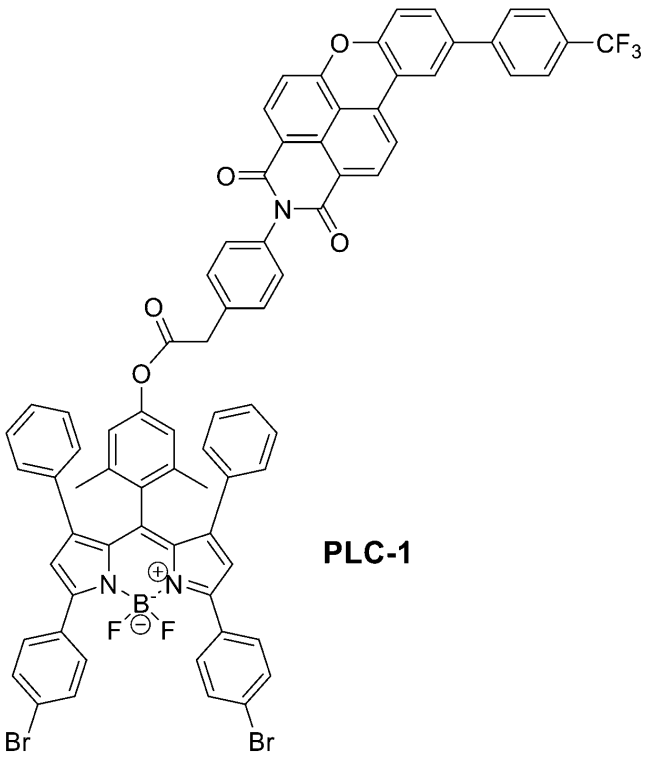

,または

である、請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０に記載のフォトルミネッセンス錯体。

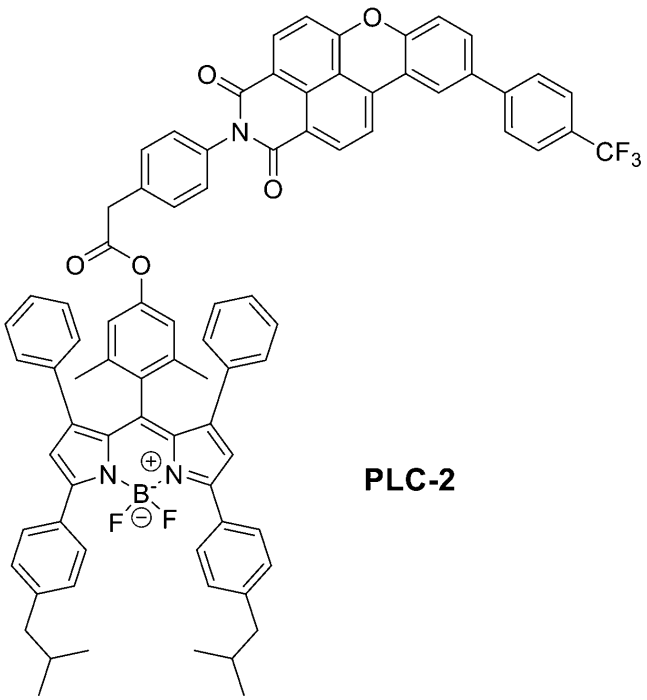
【請求項１２】

前記フォトルミネッセンス錯体が、

【化９】

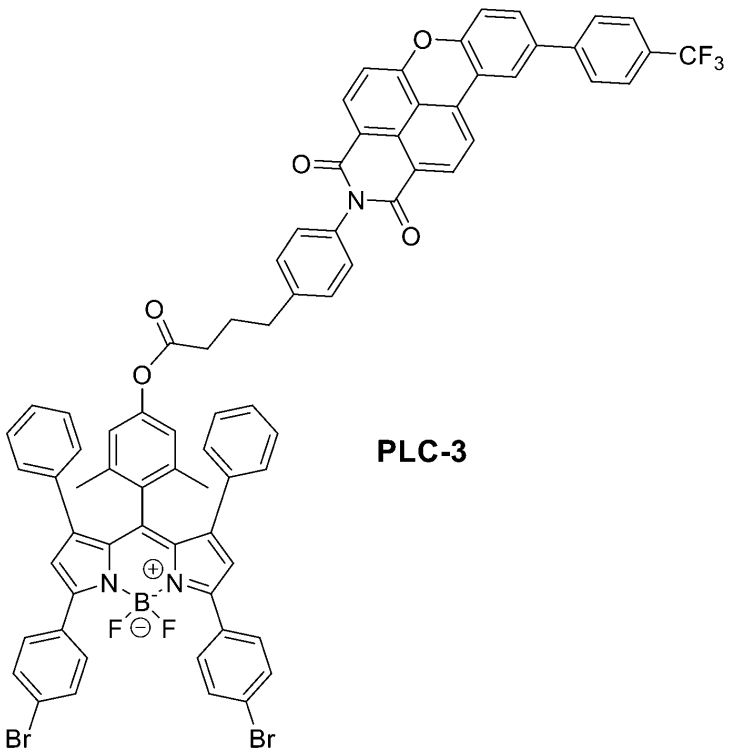


PLC-1

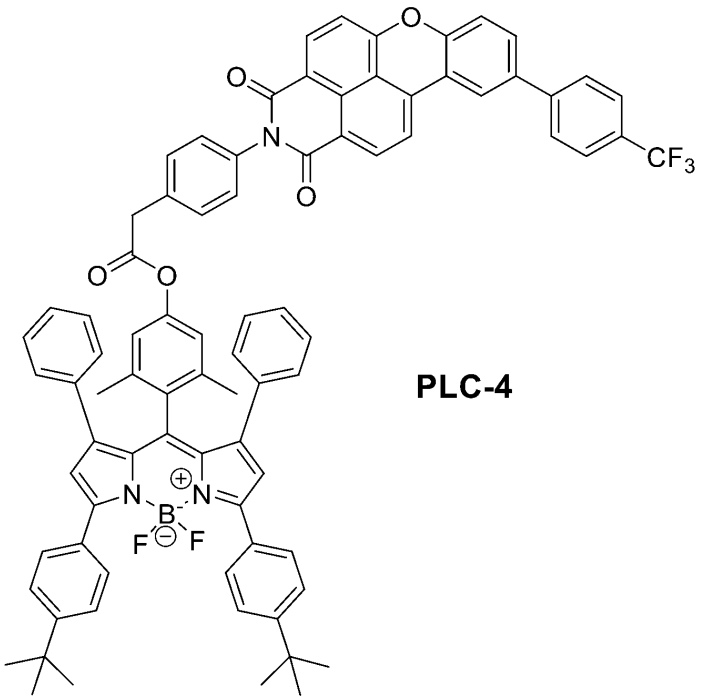


PLC-2

【化１０】

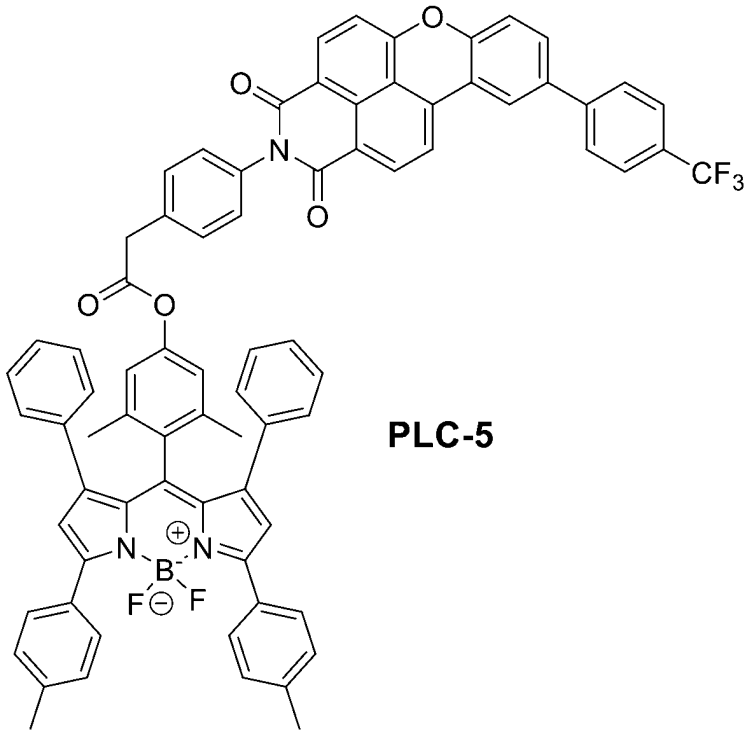


PLC-3

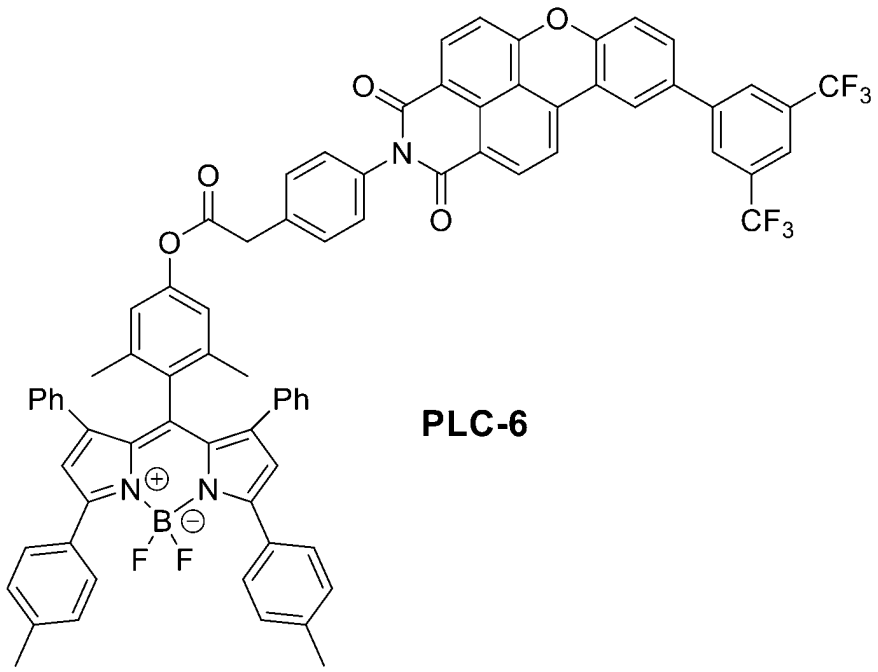


PLC-4

【化１１】

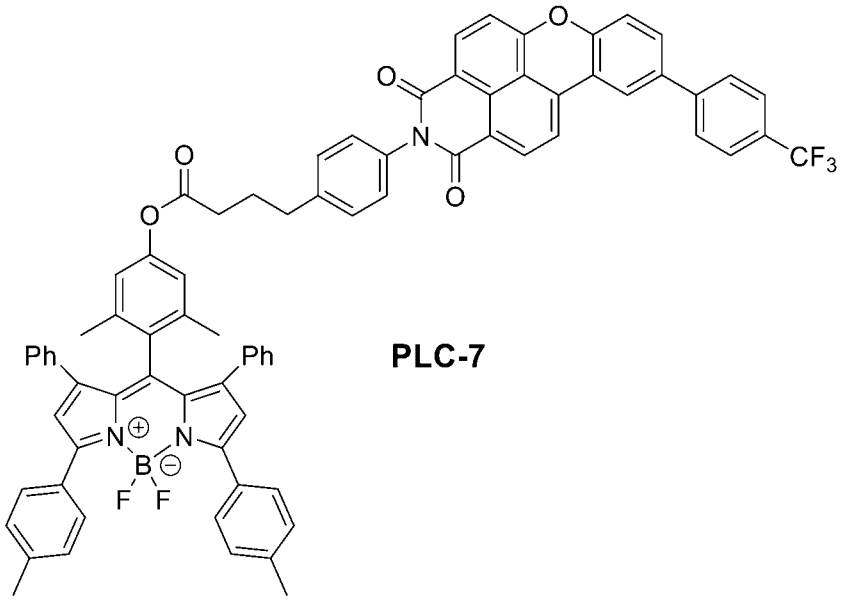


PLC-5

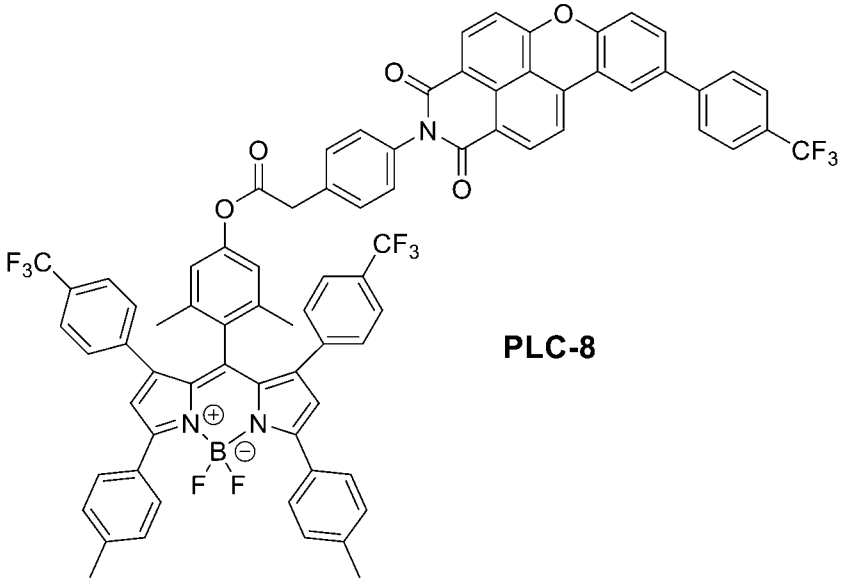


PLC-6

【化１２】

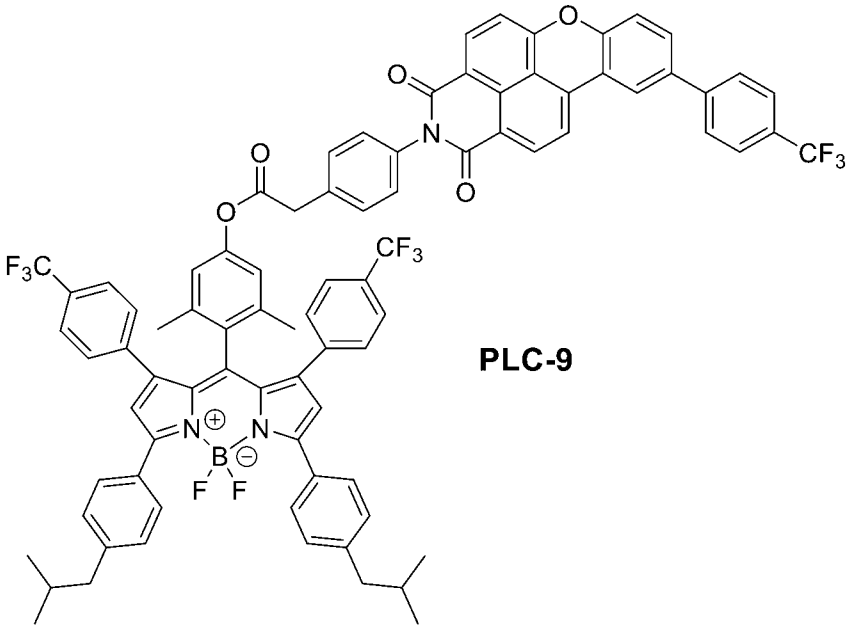


PLC-7

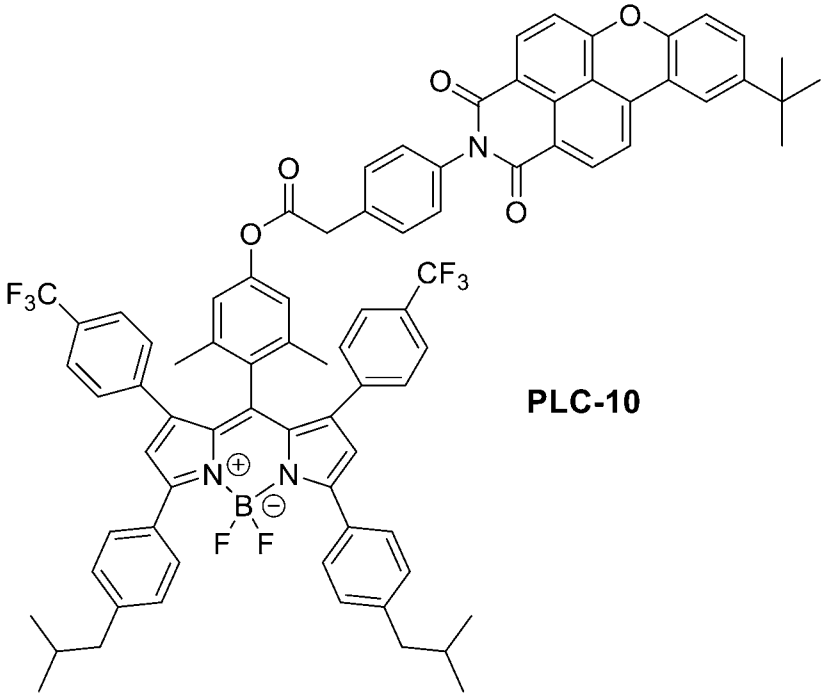


PLC-8

【化１３】

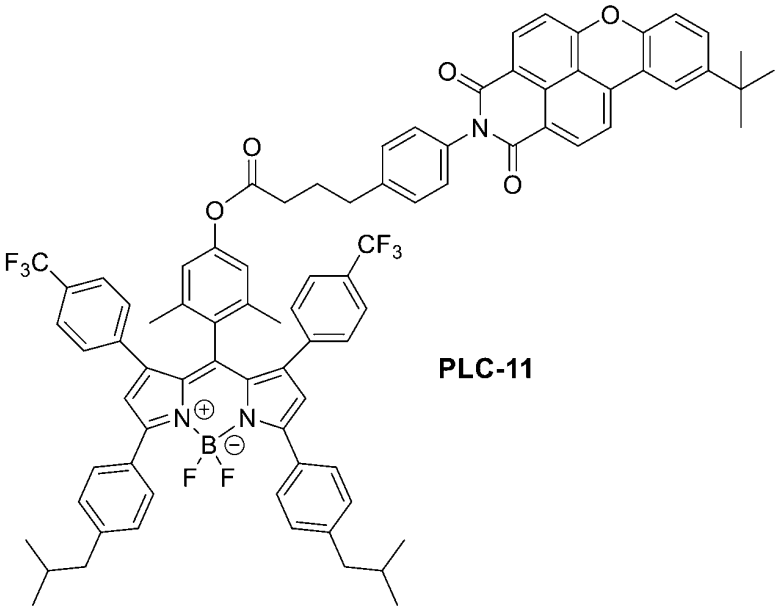


PLC-9

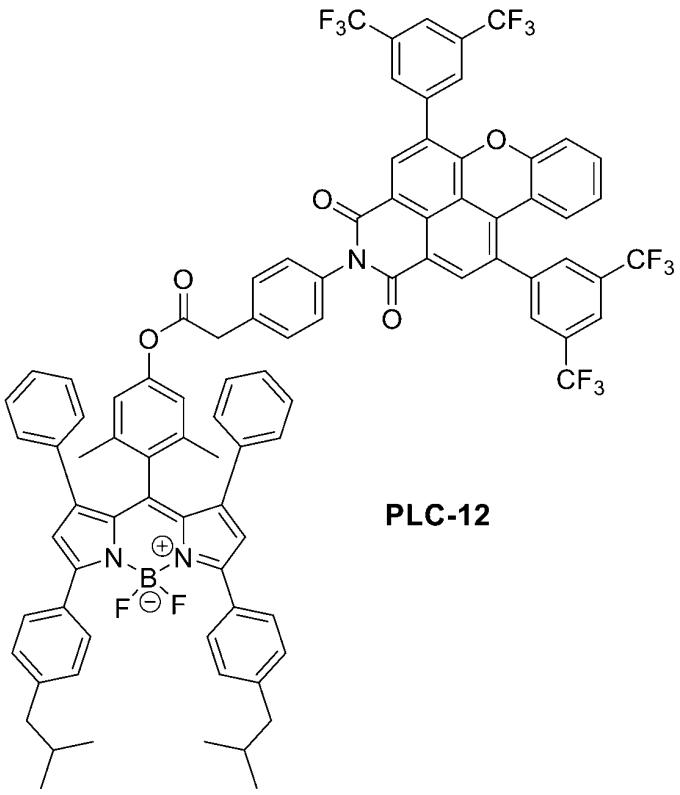


PLC-10

【化１４】

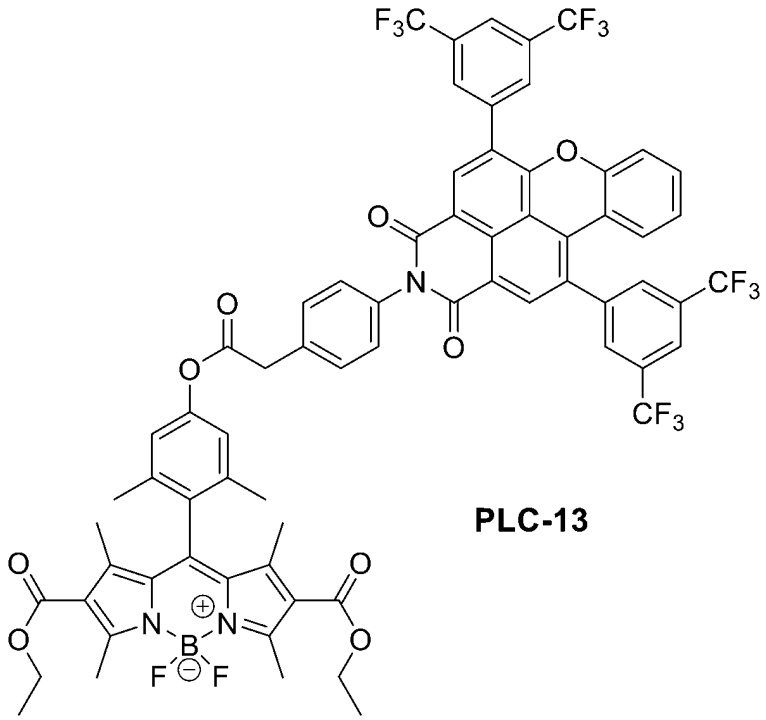


PLC-11

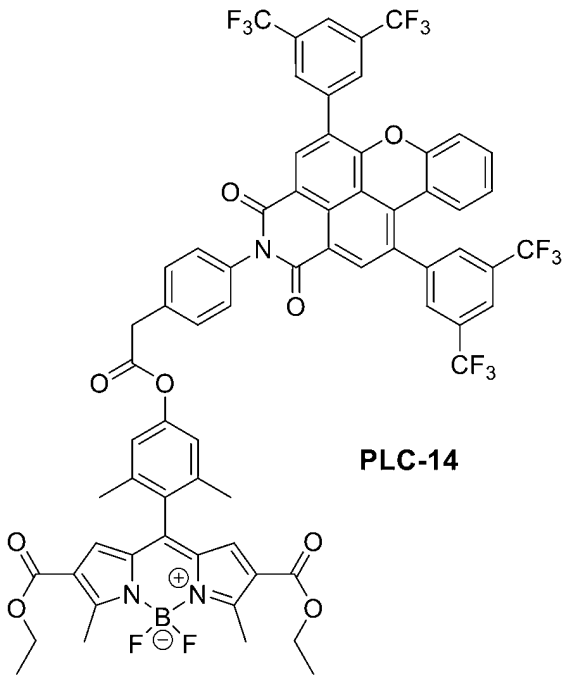


PLC-12

【化１５】



PLC-13



PLC-14

又はそれらの組み合わせを含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。

【請求項１３】

色変換フィルムであって、

透明基材層と、

樹脂マトリックスを含む色変換層と、

前記樹脂マトリックス内に分散された請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、又は１２に記載のフォトルミネッセンス化合物を含む、フォトルミネッセンス錯体と、

を含む、色変換フィルム。

【請求項１４】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（メチルメタクリレート）を含む、請求項１３に記載の色変換フィルム。
【請求項１５】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（ブチルアクリレート）を含む、請求項１３に記載の色変換フィルム。
【請求項１６】
前記フィルムが、１０μｍから２００μｍの間の厚さを有する、請求項１３に記載の色変換フィルム。
【請求項１７】
前記フィルムが、約４００ｎｍ～約４８０ｎｍの波長範囲の光を吸収し、５７５ｎｍ～約６４５ｎｍの波長範囲の光を放出する、請求項１３に記載の色変換フィルム。
【請求項１８】
色変換フィルムを作製する方法であって、
請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、又は１２に記載のフォトルミネッセンス錯体及びバインダー樹脂を溶媒に溶解することと、
透明基材の対置表面の一方に前記混合物を塗布することと、
を含む、方法。
【請求項１９】
前記バインダー樹脂が、ポリ（ブチルアクリレート）を含む、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
請求項１３、１４、１５、１６、又は１７に記載の色変換フィルムを備えるバックライトユニット。
【請求項２１】
請求項２０に記載のバックライトユニットを備えるディスプレイデバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
［関連出願の相互参照］
本出願は、２０２２年２月１８日に出願された米国仮特許出願第６３／３１１，５７９号及び２０２２年１０月１４日に出願された米国仮特許出願第６３／３７９，５８３号に対する優先権を主張し、これら開示全体が引用することにより本明細書の一部をなす。
【０００２】
本開示は、色変換フィルムにおいて使用される化合物、並びに該色変換フィルムを備えるバックライトユニット及びディスプレイ装置に関する。
【背景技術】
【０００３】
本開示に別段の指示がない限り、本開示に記載される材料は、本出願の特許請求の範囲に対する先行技術ではなく、このセクションに含めることによって先行技術であるとは認めるものではない。
【０００４】
色再現において、ガマット、すなわち色域は、テレビ又はモニター等のデバイスにおいて利用可能な色の或る特定の完全なサブセットである。例えば、純粋なスペクトル原色を使用することにより実現される広色域の色空間であるＡｄｏｂｅ（商標）Ｒｅｄ　Ｇｒｅｅｎ　Ｂｌｕｅ（ＲＧＢ）は、より広い色域を提供し、ディスプレイを通して見た可視色のより現実的な表現をもたらすのに開発された。より広いガマットを提供し得るデバイスにより、ディスプレイがより鮮やかな色を描写することが可能となり得ると考えられている。
【０００５】

高精細度大画面ディスプレイが一般的になるにつれ、より高性能で、より薄く高機能なディスプレイに対する需要が高まっている。現在の発光ダイオード（ＬＥＤ）は、青色光源が緑色蛍光体、赤色蛍光体、又は黄色蛍光体を励起して白色光源を得ることによって得られる。しかしながら、現在の緑色蛍光体及び赤色蛍光体の放出ピークの半値全幅（ＦＷＨＭ）は非常に大きく、通常４０ｎｍを超えることから、緑色スペクトルと赤色スペクトルとが重なり、互いに完全に区別することができない演色がもたらされる。この重なりは低い演色性及び色域の低下につながる。

【０００６】

色域の低下を補正するために、量子ドットを含むフィルムをＬＥＤと組み合わせて使用する方法が開発された。しかしながら、量子ドットには、毒性、低効率、高価なカプセル化プロセス、及びサイズの均一性を含む、様々な欠点がある。

【０００７】

したがって、色変換フィルム、バックライトユニット、及びディスプレイデバイスにおける性能を改善する必要性が存在する。

【発明の概要】

【０００８】

本明細書において記載されるフォトルミネッセンス錯体を使用して、テレビ、コンピューターモニター、スマートデバイス、及びカラーディスプレイを利用するあらゆる他のデバイスにおける識別可能な色間のコントラストを改善することができる。本開示のフォトルミネッセンス錯体は、良好な青色光吸収及び狭い放出帯域幅を有し、４０ｎｍ未満の放出帯域の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する新規な色変換色素を提供する。幾つかの実施の形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、第１の波長の光を吸収して、第１の波長よりも長い第２の波長の光を放出する。本明細書において開示されるフォトルミネッセンス錯体は、発光装置において使用される色変換フィルムで利用され得る。本開示の色変換フィルムは、色スペクトル内の重なりを減らすことによって色の劣化を減らすことから、高品質の演色性がもたらされる。

【０００９】

幾つかの実施の形態には、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、非置換エステル又は置換エステルを含むリンカー複合体と、ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分とを含むフォトルミネッセンス錯体が含まれる。幾つかの実施の形態においては、リンカー複合体は、キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分とを共有結合させることができる。幾つかの実施の形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、第１の励起波長の光エネルギーを吸収し、エネルギーをＢＯＤＩＰＹ部分に移動させる。幾つかの実施の形態においては、ＢＯＤＩＰＹ部分は、キサンテノイソキノリン誘導体からエネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出する。幾つかの実施の形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、８０％を超える放出量子収率を有する。

【００１０】

幾つかの実施の形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、最大４０ｎｍの半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する放出帯域を有し得る。

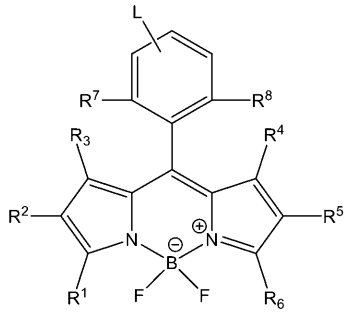
【００１１】

幾つかの実施の形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、青色光吸収部分の励起ピークとＢＯＤＩＰＹ部分の放出ピークとの間の差であるストークスシフトが４５ｎｍ以上であり得る。

【００１２】

幾つかの実施の形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、式：

【化１】

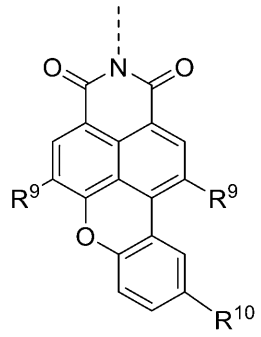


を有し得る。

【００１３】

幾つかの実施の形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、以下の一般式：

【化２】



（式中、R^9は、Ｈ、C_1～C_4アルキル基、又は任意に置換されたアリール基であり、置換された官能基は、任意に置換されたC_1～C_3メチル基、例えば、トリフルオロメチル（－CF_3）であり得る）であり得る。

【００１４】

幾つかの実施の形態には、透明基材層と、色変換層と、少なくとも１つのフォトルミネッセンス錯体とを含む、色変換フィルムが含まれる。幾つかの実施の形態においては、色変換層は、樹脂マトリックスを含み得る。幾つかの実施の形態においては、少なくとも１つのフォトルミネッセンス錯体は、樹脂マトリックス内に分散される。幾つかの実施の形態においては、樹脂マトリックスは、ポリ（アクリル酸ブチル）を含み得る。幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、１０μｍから約２００μｍの間の厚さを有し得る。幾つかの実施の形態においては、本開示の色変換フィルムは、４００ｎｍ～約４８０ｎｍの範囲の青色光を吸収し、５１０ｎｍ～約５６０ｎｍの波長範囲の光を放出することができる。別の実施の形態には、４００ｎｍ～約４８０ｎｍの範囲の青色光を吸収し、５７５ｎｍ～約６４５ｎｍの波長範囲の光を放出することができる色変換フィルムが含まれる。幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、透明基材層を更に備え得る。幾つかの実施の形態においては、透明基材層は２つの対置表面を備え、色変換層は対置表面の一方に配置される。

【００１５】

幾つかの実施の形態には、色変換フィルムを作製する方法が含まれ、該方法は、フォトルミネッセンス錯体及びバインダー樹脂を溶媒中に溶解することと、混合物を透明基材の対置表面の一方に塗布することとを含む。

【００１６】

幾つかの実施の形態には、本明細書に記載の色変換フィルムを備えるバックライトユニットが含まれる。

【００１７】

幾つかの実施の形態には、本明細書に記載のバックライトユニットを備えるディスプレイデバイスが含まれる。

【００１８】

本出願は、優れた色域及び発光特性を有するフォトルミネッセンス錯体、該フォトルミネッセンス錯体を含む色変換フィルムを製造する方法、並びに該色変換フィルムを備えるバックライトユニットを提供する。これらの実施形態及びその他の実施形態を、以下により詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】フォトルミネッセンス錯体の一実施形態（ＰＬＣ－１）の吸収スペクトル及び放出スペクトルを示すグラフである。

【図２】フォトルミネッセンス錯体の一実施形態（ＰＬＣ－２）の吸収スペクトル及び放出スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本開示は、フォトルミネッセンス含ホウ素環式放出性錯体、並びに色変換フィルム、バックライトユニット、及びディスプレイデバイスにおけるそれらの使用に関する。これらの錯体は、しばしば、より単純にフォトルミネッセンス錯体と呼ばれる。フォトルミネッセンス錯体は、色変換フィルム内の１つ以上の所望の放出帯域幅の透過率を改善及び増強するために使用され得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、所望の第１の放出帯域幅の透過率を高めるとともに、第２の放出帯域幅の透過率を減少させ得る。例えば、色変換フィルムは、２つ以上の色の間のコントラスト又は強度を増強し、互いの区別を高め得る。本開示はまた、本明細書に記載される色変換フィルムを作製する方法を含む。

【００２１】

本明細書において使用される場合に、化合物又は化学構造物が「置換された」又は「任意に置換された」と言及される場合に、これは１つ以上の置換基を含むことができる。置換された基は、非置換の親構造物から誘導され、その際、親構造物上の１つ以上の水素原子は、独立して１つ以上の置換基によって置き換えられている。１つ以上の形態においては、置換基は、独立して、任意に置換されたアルキル、アルケニル、又はC_3～C_7ヘテロアルキルから選択され得る。

【００２２】

本明細書において使用される場合に、「アルキル」基という用語は、脂肪族炭化水素基を指す。アルキル基は、「飽和アルキル」基であってもよく、これは、いかなるアルケン部分又はアルキン部分も含まないことを意味する。アルキル部分はまた、「不飽和アルキル」部分であってもよく、これは、少なくとも１つのアルケン部分又はアルキン部分を含むことを意味する。「アルケン」部分は、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する基（－Ｃ＝Ｃ－）を指し、「アルキン」部分は、少なくとも１つの炭素－炭素三重結合を有する基（－Ｃ≡Ｃ－）を指す。アルキル部分は、飽和又は不飽和にかかわらず、分枝鎖、直鎖、又は環状であってもよい。

【００２３】

アルキル部分は、１個～６個の炭素原子を有していてもよく（本明細書中に示されるかどうかにかかわらず）、「１～６」等の数値範囲は、所与の範囲内の各整数を指し、例えば、「１個～６個の炭素原子」は、アルキル基が、最大で６個の炭素原子を含む、１個の炭素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子等を有し得ることを意味するが、本定義は、数値範囲が指定されていない「アルキル」という用語の場合も含む。本明細書で指定される化合物のアルキル基は、「C_1～C_6アルキル」又は同様の呼称として指定され得る。単なる一例として、「$C_{1～6}$アルキル」は、アルキル鎖中に１個～６個の炭素原子があることを示し、すなわち、アルキル鎖は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、又はｔ－ブチルである。したがって、C_1～C

６アルキルは、Ｃ１～Ｃ２アルキル、Ｃ１～Ｃ３アルキル、Ｃ１～Ｃ４アルキル、Ｃ１～Ｃ５アルキルを含む。アルキル基は、置換又は非置換であり得る。典型的なアルキル基としては、決して限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三級ブチル、ペンチル、ヘキシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

【００２４】

本明細書において使用される場合に、「ヘテロアルキル」という用語は、本明細書において定義される、１つ以上の構成炭素原子が窒素、酸素、又は硫黄によって置き換えられたアルキル基を指す。例としては、限定するものではないが、－ＣＨ２－Ｏ－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＣＨ２－Ｏ－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＮＨ－ＣＨ３、－ＣＨ２－Ｎ（ＣＨ３）－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＣＨ２－ＮＨ－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＣＨ２－Ｎ（ＣＨ３）－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＣＨ２－Ｓ－ＣＨ２－ＣＨ３、－ＣＨ２－ＣＨ２－Ｓ（Ｏ）－ＣＨ３が挙げられる。また、最大２個のヘテロ原子は連続していてもよく、例としては－ＣＨ２－ＮＨ－Ｏ－ＣＨ３等がある。

【００２５】

「芳香族」という用語は、４ｎ＋２（ここで、ｎは整数である）個のπ電子を含む非局在化π電子系を有する平面環を指す。芳香族環は、５個、６個、７個、８個、９個、又は１０個以上の原子から形成され得る。芳香族は、任意に置換されている場合がある。「芳香族」という用語は、炭素環式アリール（例えば、フェニル）及び複素環式アリール（すなわち「ヘテロアリール」又は「複素芳香族」）基（例えば、ピリジン）の両方を含む。この用語は、単環式基又は縮合環多環式（すなわち、隣接する炭素原子の対を共有する環）基を含む。

【００２６】

本明細書において使用される場合に、「アリール」という用語は、環を形成する原子のそれぞれが炭素原子である芳香族環を意味する。アリール環は、５個、６個、７個、８個、又は９個以上の炭素原子によって形成され得る。アリール基は、置換又は非置換であり得る。アリール基の例としては、限定されるものではないが、フェニル、ナフタレニル、フェナントレニル等が挙げられる。

【００２７】

「アラルキル」という用語は、本明細書において定義される、アリールで置換された、本明細書において定義される、アルキルラジカルを指す。非限定的なアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。

【００２８】

本明細書において使用される「ハロゲン」という用語は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素を意味する。

【００２９】

本明細書において使用される「結合」、「結合された」、「直接結合」、又は「単結合」という用語は、結合によってつなぎ合わされた原子がより大きな構造の一部であると見なされる場合の２つの原子間の又は２つの部分に対する化学結合を意味する。

【００３０】

本明細書において使用される「部分」という用語は、分子の特定のセグメント又は官能基を指す。化学的部分はしばしば、分子内に埋め込まれた、又は分子に追加された化学成分と認識される。

【００３１】

「エステル」という用語は、式－ＣＯＯＲ（式中、Ｒは、アルキル、シクロアルキル、アリール、（環炭素を介して結合された）ヘテロアリール、及び（環炭素を介して結合された）複素環式部である）を有する化学的部分を指す。本明細書において記載される化合物上のあらゆるヒドロキシ側鎖又はカルボキシル側鎖はエステル化されている場合がある。本開示のエステルを調製するために、任意の適切な方法が使用され得る。

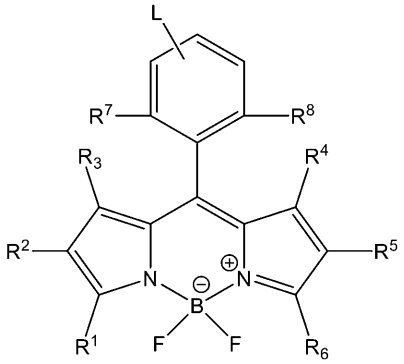
【００３２】

「し得る」又は「あり得る」という用語は、「である」若しくは「ではない」、代替的には「する」若しくは「しない」又は「することになる」若しくは「しないことになる」等の省略形として解釈されるべきである。例えば、「色変換フィルムは、透明基材層を含み得る」という記述は、例えば、「幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、透明基材層を含む」、又は「幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、透明基材層を含まない」と解釈されるべきである。

【００３３】

本明細書において使用される場合に、「ＢＯＤＩＰＹ」という用語は、式：

【化３】

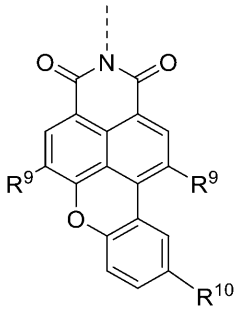


を有する化学的部分を指し、二置換ホウ素原子、典型的にはBF_2単位と錯形成されたジピロメテンを含む。ＢＯＤＩＰＹコアのＩＵＰＡＣ名は４，４－ジフルオロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセンである。幾つかの実施形態においては、Ｌは、リンカー複合体である。

【００３４】

本明細書において使用される場合に、「キサンテノイソキノリン」又は「キサンテノイソキノリン誘導体」又は「ＸＩ」という用語は、式：

【化４】



を有する化学的部分を指す。

【００３５】

キサンテノイソキノリンコアのＩＵＰＡＣ名は、１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－１，３（２Ｈ）－ジオンである。

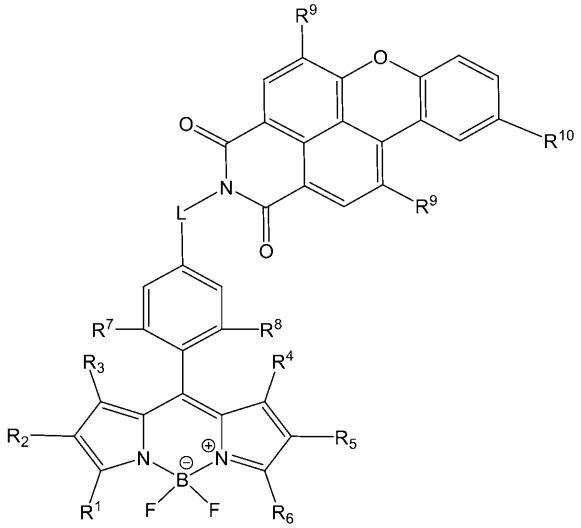
【００３６】

本開示は、第１の波長の光エネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出するフォトルミネッセンス錯体に関する。本開示のフォトルミネッセンス錯体は、リンカーを介して結合された吸収発光部分と放出発光部分を含み、それらの距離が、吸収発光部分がそのエネルギーをアクセプター発光部分に移動させるように最適化され、アクセプター発光部分は、次いで、吸収された第１の波長よりも大きい第２の波長でエネルギーを放出する。

【００３７】

幾つかの実施形態には、フォトルミネッセンス錯体が含まれる。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、リンカー複合体と、ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分とを含む。幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、キサンテノイソキノリン誘導体をＢＯＤＩＰＹ部分に共有結合させ得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、式Ｂ－Ｌ－Ｘで表される場合があり、式中、ＢはＢＯＤＩＰＹ部分であり、ＬはリンカーＬ複合体であり、Ｘはキサンテノイソキノリン誘導体である。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、以下の化学式：

【化５】



で表される場合がある。

【００３８】

幾つかの実施形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、第１の励起波長の光を吸収し、ＢＯＤＩＰＹ部分にエネルギーを移動させ、次いで、ＢＯＤＩＰＹ部分は、第１の波長よりも長い第２の波長の光エネルギーを放出する。励起されたキサンテノイソキノリン誘導体からＢＯＤＩＰＹ部分へのエネルギー移動は、フェルスター共鳴エネルギー移動（ＦＲＥＴ）を介して発生すると考えられる。この考えは、フォトルミネッセンス錯体の吸収／放出スペクトルによるものであり、１つは青色光吸収帯域（キサンテノイソキノリン誘導体）、もう１つはＢＯＤＩＰＹ吸収帯域にある２つの主要な吸収帯域があり、ＢＯＤＩＰＹ部分の放出波長に放出帯域が１つだけある（図１及び図２を参照されたい）。

【００３９】

一実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、高い放出量子収率を有し得る。幾つかの実施形態においては、放出量子収率は、約５０％、約５５％、約６０％、約６５％、又は約７０％、約７５％、約８０％、約８５％、約９０％、又は約９０％を超え得る。放出量子収率は、放出された光子の数を吸収された光子の数で割ることによって測定することができ、これは発光部分の放出効率に等しい。幾つかの実施形態においては、吸収発光部分は、８０％を超える放出量子収率を有し得る。幾つかの実施形態においては、量子収率は、０．８（８０％）、０．８１（８１％）、０．８２（８２％）、０．８３（８３％）、０．８４（８４％）、０．８５（８５％）、０．８６（８６％）、０．８７（８７％）、０．８８（８８％）、０．８９（８９％）、０．９（９０％）、０．９１（９１％）、０．９２（９２％）、０．９３（９３％）、０．９４（９４％）、０．９５（９５％）超である場合があり、又は最大（１００％）近くであり得る。フィルムにおける量子収率測定は、分光光度計、例えば、Ｑｕａｎｔａｕｒｕｓ－ＱＹ分光光度計（Ｈａｍａｍａｔｓｕ，Ｉｎｃ.、米国カリフォルニア州、キャンベル）によって実施され得る。

【００４０】
幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、４０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有し得る放出帯域を有する。ＦＷＨＭは、帯域についての最大放出強度の半分である放出強度でのナノメートル単位の放出帯域の幅である。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、約３５ｎｍ以下、約３０ｎｍ以下、約２５ｎｍ以下、約２０ｎｍ以下の放出帯域のＦＷＨＭ値を有する。幾つかの実施形態においては、ＦＷＨＭは、約２０ｎｍ～約２５ｎｍ、約２５ｎｍ～３０ｎｍ、約３０ｎｍ～３５ｎｍ、又は約３５ｎｍ～４０ｎｍである。

【００４１】
幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、４５ｎｍ以上のストークスシフトを有し得る。本明細書において使用される場合に、「ストークスシフト」という用語は、フォトルミネッセンス錯体（又はその部分）の励起ピークとフォトルミネッセンス錯体（又はその部分）の放出ピークとの間の距離を意味する。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のストークスシフトは、約４５ｎｍ～５０ｎｍ、約５０ｎｍ～５５ｎｍ、約５５ｎｍ～６０ｎｍ、約６０ｎｍ～６５ｎｍ、約６５ｎｍ～７０ｎｍ、約７０ｎｍ～７５ｎｍ、約７５ｎｍ～８０ｎｍ、約８０ｎｍ～８５ｎｍ、約８５ｎｍ～９０ｎｍ、約９０ｎｍ～９５ｎｍ、約９５ｎｍ～１００ｎｍ、若しくは約１００ｎｍを超えてもよく、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の数であってもよい。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のストークスシフトは、１００ｎｍを超える、１２０ｎｍを超える、１３０ｎｍを超える、１４０ｎｍを超える、１５０ｎｍを超える、又は１７０ｎｍを超える場合がある。例えば、青色光吸収部分とＢＯＤＩＰＹ部分の放出ピークとの間のストークスシフトは、本明細書に開示される任意の数又は範囲であり得る。

【００４２】
幾つかの実施形態においては、本開示のフォトルミネッセンス錯体は、調整可能な（又は調節可能な）放出波長を有してもよい。幾つかの実施形態においては、ＢＯＤＩＰＹ部分上の異なる置換基を利用することにより、放出波長を約６１０ｎｍ～約６４５ｎｍに調節してもよい。幾つかの例では、フォトルミネッセンス錯体は、約６１０ｎｍ～約６４５ｎｍ、約６１０ｎｍ～６１５ｎｍ、約６１５ｎｍ～６２０ｎｍ、約６２０ｎｍ～６２５ｎｍ、約６２５ｎｍ～６３０ｎｍ、約６３０ｎｍ～６３５ｎｍ、約６３５ｎｍ～６４０ｎｍ、約６４０ｎｍ～６４５ｎｍの間の放出ピーク波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。

【００４３】
幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、１つ以上の波長で光エネルギーを吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のキサンテノイソキノリン部分は光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分は光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分及びフォトルミネッセンス錯体のキサンテノイソキノリン部分の両方が光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体の青色光吸収キサンテノイソキノリン部分は、約４００ｎｍ～約４７０ｎｍの間のピーク吸収極大波長を有し得る。幾つかの実施形態においては、ピーク吸収は、約４００ｎｍ～約４０５ｎｍ、約４０５ｎｍ～４１０ｎｍ、約４１０ｎｍ～４１５ｎｍ、約４１５ｎｍ～４２０ｎｍ、約４２０ｎｍ～４２５ｎｍ、約４２５ｎｍ～４３０ｎｍ、約４３０ｎｍ～４３５ｎｍ、約４３５ｎｍ～４４０ｎｍ、約４４０ｎｍ～４４５ｎｍ、約４４５ｎｍ～４５０ｎｍ、約４５０ｎｍ～４５５ｎｍ、約４５５ｎｍ～４６０ｎｍ、約４６０ｎｍ～４６５ｎｍ、約４６５ｎｍ～４７０ｎｍの間、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長であってもよい。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分は、約５００ｎｍ～約６００ｎｍ、約５００ｎｍ～５１０ｎｍ、約５１０ｎｍ～５２０ｎｍ、約５２０ｎｍ～５３０ｎｍ、約５３０ｎｍ～５４０ｎｍ、約５４０ｎｍ～５５０ｎｍ、約５５０ｎｍ～５５５ｎｍ、約５５５ｎｍ～５６０ｎ

ｍ、約５６０ｎｍ～５６５ｎｍ、約５６５ｎｍ～５７０ｎｍ、約５７０ｎｍ～５７５ｎｍ、約５７５ｎｍ～５８５ｎｍ、約５８５ｎｍ～５９０ｎｍ、約５９０ｎｍ～６００ｎｍの間のピーク吸収最大波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、約４００ｎｍ～約４０５ｎｍ、約４０５ｎｍ～４１０ｎｍ、約４１０ｎｍ～４１５ｎｍ、約４１５ｎｍ～４２０ｎｍ、約４２０ｎｍ～４２５ｎｍ、約４２５ｎｍ～４３０ｎｍ、約４３０ｎｍ～４３５ｎｍ、約４３５ｎｍ～４４０ｎｍ、約４４０ｎｍ～４４５ｎｍ、約４４５ｎｍ～４５０ｎｍ、約４５０ｎｍ～４５５ｎｍ、約４５５ｎｍ～４６０ｎｍ、約４６０ｎｍ～４６５ｎｍ、約４６５ｎｍ～４７０ｎｍ、約５００ｎｍ～６００ｎｍ、約５００ｎｍ～５１０ｎｍ、約５１０ｎｍ～５２０ｎｍ、約５２０ｎｍ～５３０ｎｍ、約５３０ｎｍ～５４０ｎｍ、約５４０ｎｍ～５５０ｎｍ、約５５０ｎｍ～５５５ｎｍ、約５５５ｎｍ～５６０ｎｍ、約５６０ｎｍ～５６５ｎｍ、約５６５ｎｍ～５７０ｎｍ、約５７０ｎｍ～５７５ｎｍ、約５７５ｎｍ～５８５ｎｍ、約５８５ｎｍ～５９０ｎｍ、約５９０ｎｍ～６００ｎｍの間の吸収波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。

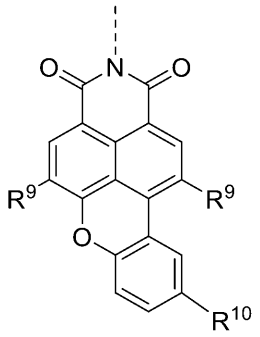
【００４４】

他の実施形態には、フォトルミネッセンス錯体が含まれ、青色光吸収キサンテノイソキンリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との空間距離は、ＢＯＤＩＰＹ部分への青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体のエネルギーの移動を改善するために、リンカー複合体を介して調節される。幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分とを共有結合させる。幾つかの実施形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、第１の励起波長の光エネルギーを吸収し、エネルギーをＢＯＤＩＰＹ部分に移動させ、ＢＯＤＩＰＹ部分は、キサンテノイソキノリン誘導体からのエネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出する。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、８０％を超える放出量子収率を有する。

【００４５】

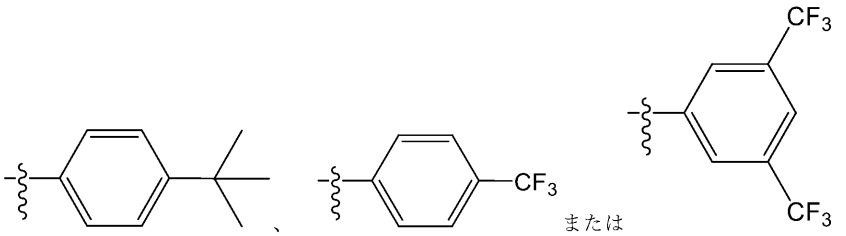
幾つかの実施形態には、青色光吸収キサンテノイソキノリン酸誘導体（ＸＩ誘導体）が含まれ、青色光吸収キサンテノイソキノリン酸誘導体は、以下の一般式：

【化６】



（式中、R^9は、独立して、Ｈ、メチル、又は任意に置換されたアリール基であってもよく、R^{10}は、独立して、Ｈ、$C_{1\sim4}$アルキル基、又は任意に置換されたアリール基であってもよい）のものであり得る。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアリール基は、置換されたフェニル基又はベンジル基であり得る。幾つかの実施形態においては、アリール基は、トリフルオロメチル部分で置換され得る。幾つかの実施形態においては、置換アリール基は、

【化７】



であり得る。

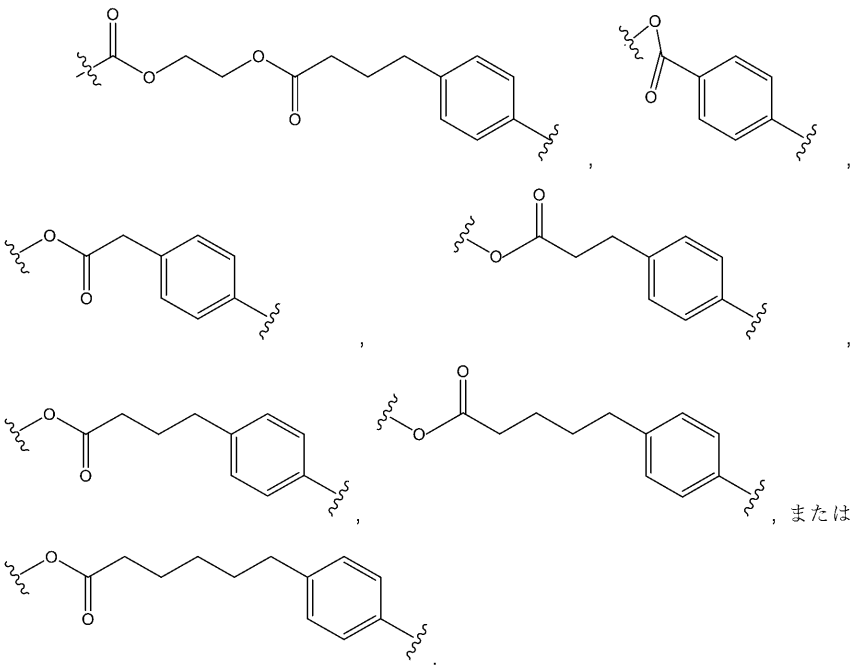
【００４６】

リンカー複合体Ｌは、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体をＢＯＤＩＰＹ部分と共有結合させる。リンカー複合体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との間の空間距離を最適化するように調節され得る。キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との間の空間距離を調節することにより、量子収率を改善し得る。幾つかの実施形態においては、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分とを隔てる距離は、約８Å以上であり得る。リンカー複合体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との間の距離を維持し得る。他の実施形態においては、リンカー複合体は、キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との間の単結合を含み得る。

【００４７】

幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、任意に置換されたC_1～C_6エステル基を含み得る。リンカー複合体が置換エステル基を含む場合、リンカー複合体は以下の構造：

【化８】

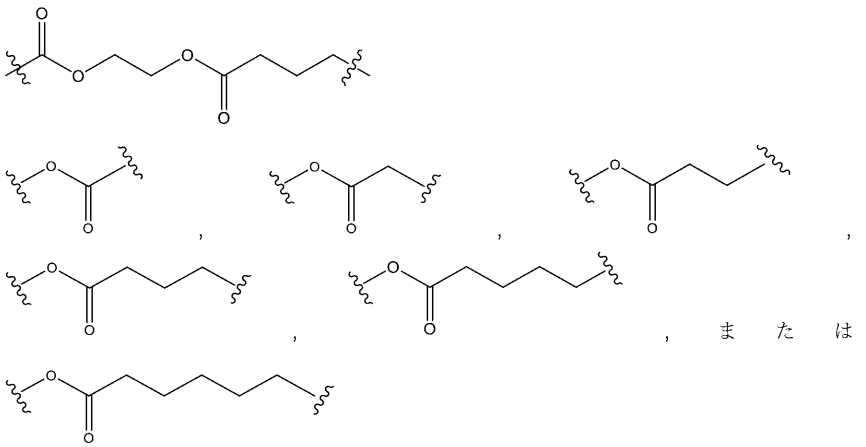


のうちの１つを含み得る。

【００４８】

幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、非置換のエステル基を含み得る。リンカー複合体が非置換のエステル基を含む場合、リンカー複合体は以下の構造：

【化９】

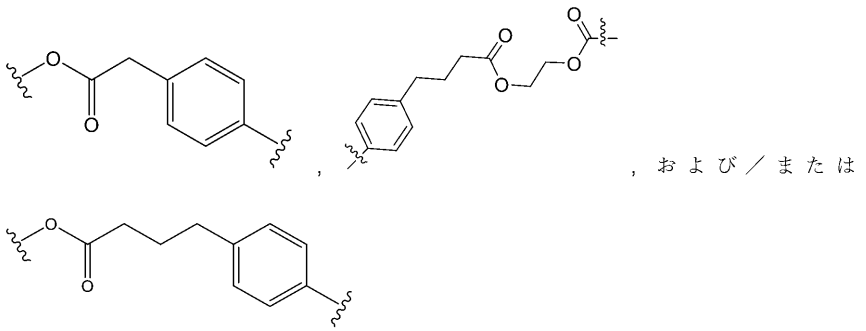


のうちの１つを含み得る。

【００４９】

幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、置換エステルリンカーを含み得る。置換エステルリンカーは、以下の構造：

【化１０】

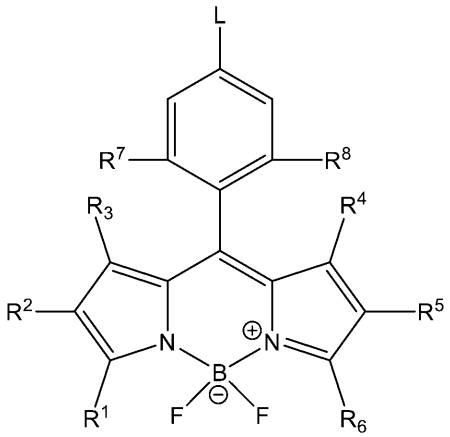


のうちの１つを含み得る。

【００５０】

本開示のフォトルミネッセンス錯体は、ＢＯＤＩＰＹ部分を含み得る。ＢＯＤＩＰＹ部分は以下の一般式：

【化１１】

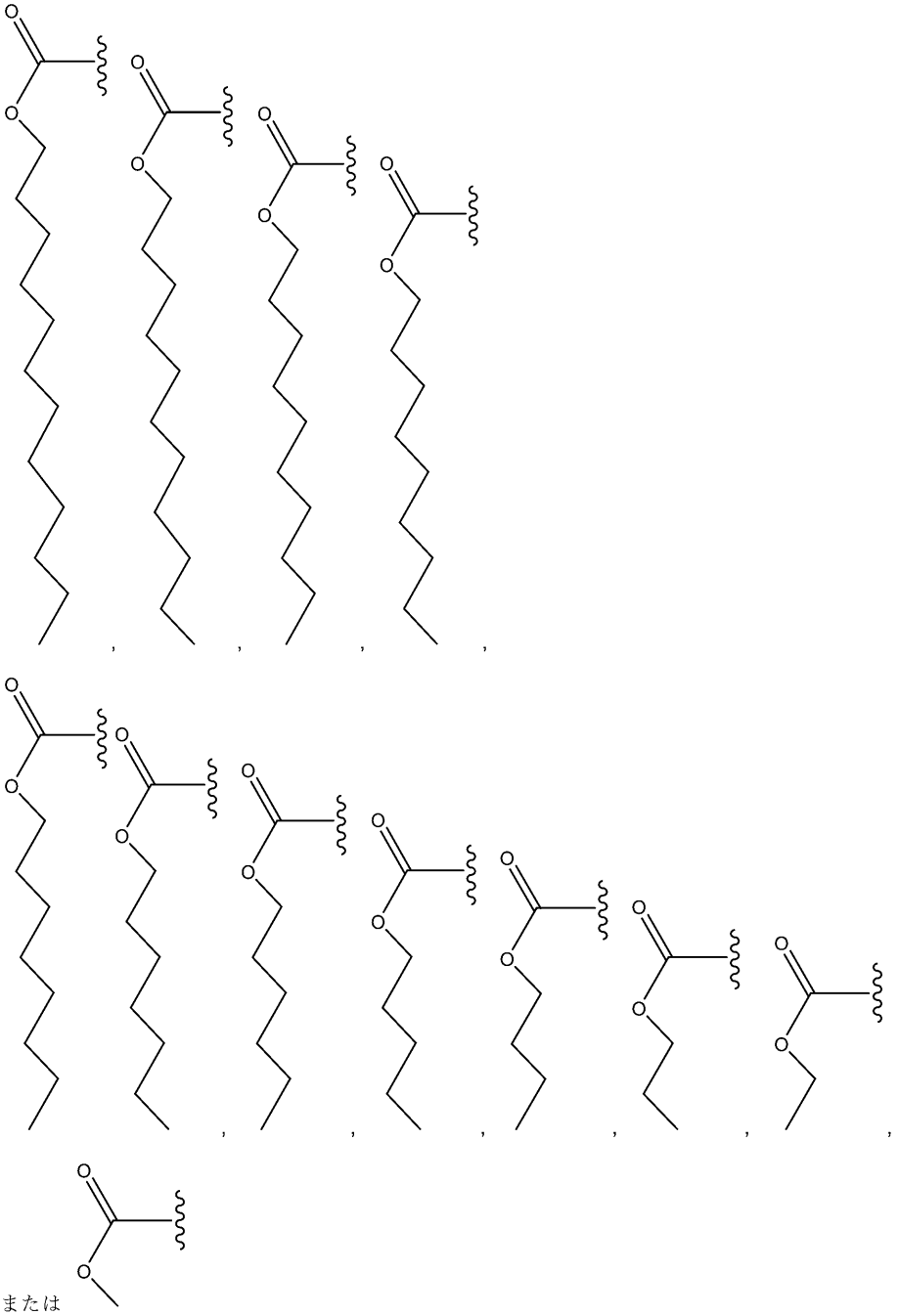


を有し得る。

【００５１】

幾つかの実施形態においては、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6は、独立して、H、C_1～C_3アルキル、アリール、エステル、又はエーテルから選択され得る。幾つかの実施形態においては、R^7及びR^8は、独立して、H又はメチル基（－CH_3）から選択され得る。幾つかの実施形態においては、R^2及びR^5は、独立して、H又はC_1～C_{12}エステルから選択され得る。幾つかの実施形態においては、R^2及び／又はR^5は、以下の構造：

【化１２】

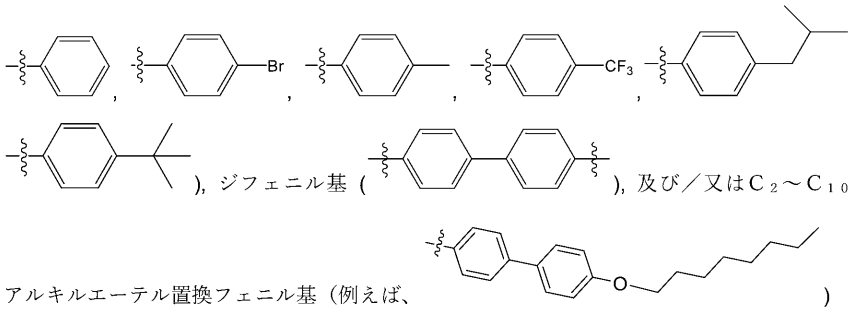


のうちの１つを含み得る。

【００５２】

本開示のＢＯＤＩＰＹ部分は、R^3及びR^4が、各々、任意に置換されたアリール基、例えば、フェニル基であってもよく、R^1、R^2、R^5及びR^6が、独立して、H、置換アリール基（例えば、任意に置換されたフェニル基、例えば、

【化１３】



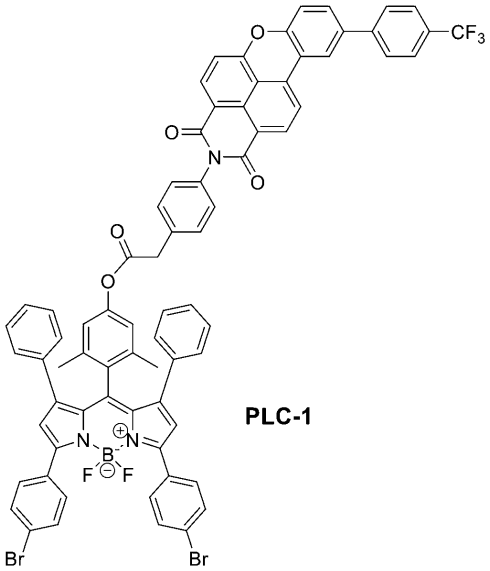
), ジフェニル基 (), 及び／又はＣ$_2$～Ｃ$_{10}$アルキルエーテル置換フェニル基（例えば、）

であってもよい、ＢＯＤＩＰＹ部分であり得る。

【００５３】

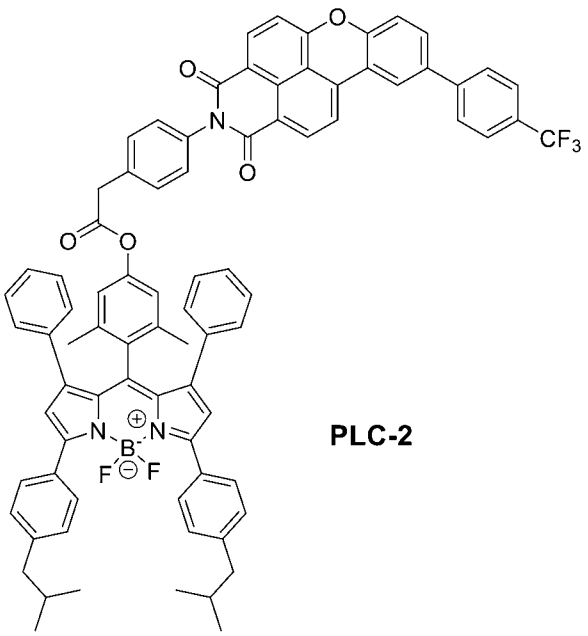
本開示のフォトルミネッセンス錯体は、以下の構造によって表される場合があり、これは例示の目的で提供され、決して限定として解釈されるべきではない：

【化１４】

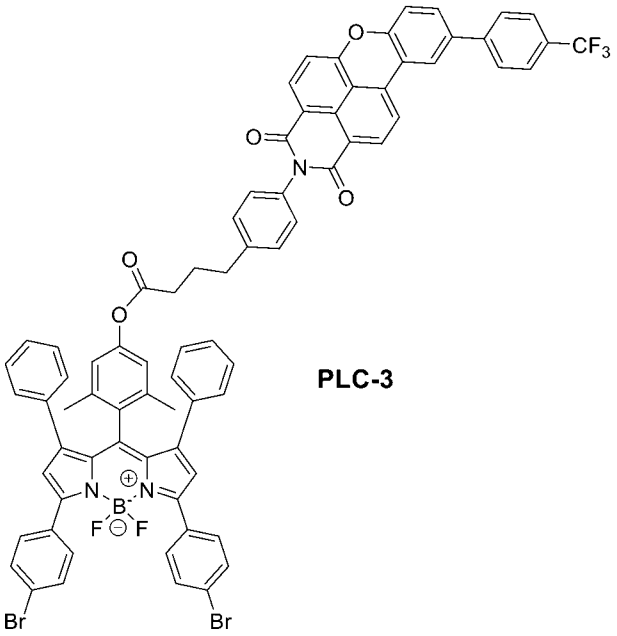


PLC-1

【化１５】

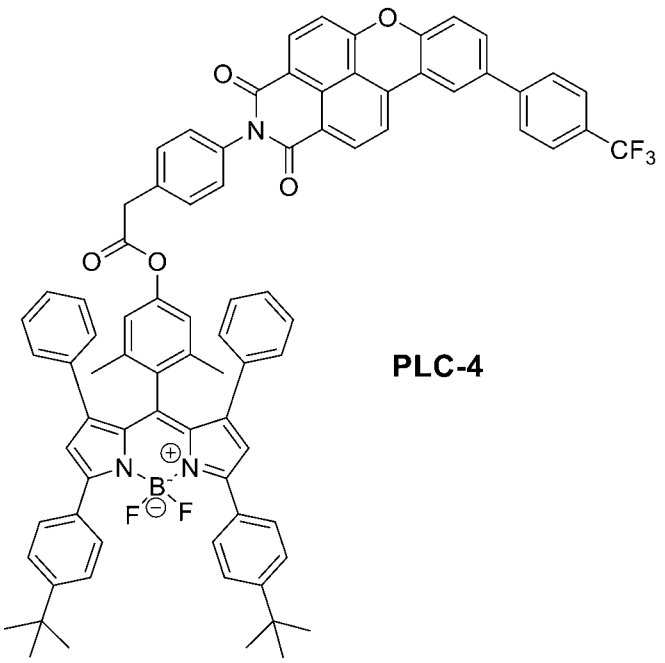


PLC-2

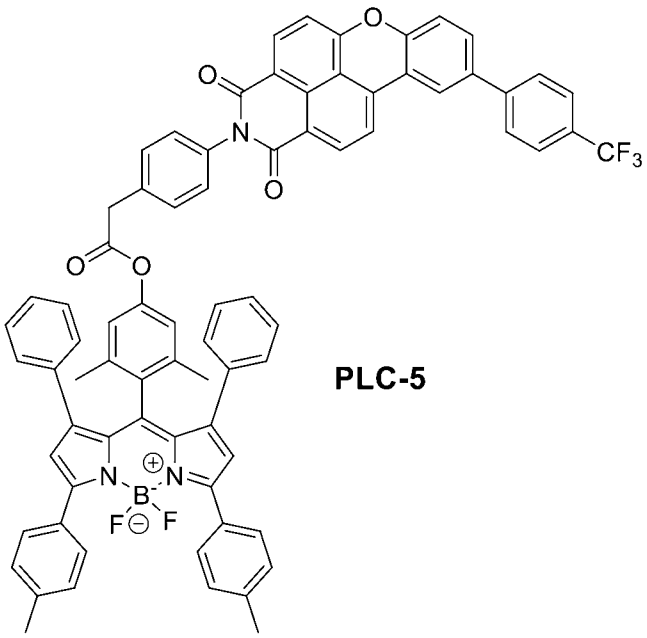


PLC-3

【化１６】

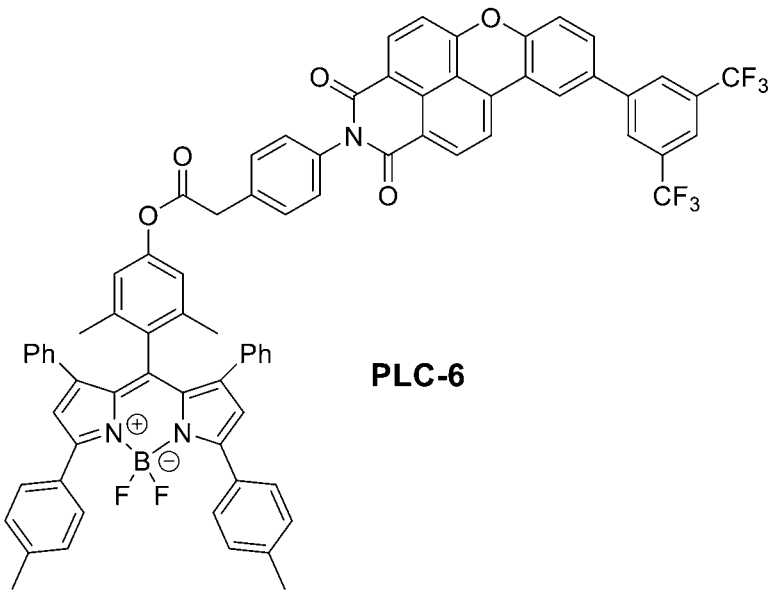


PLC-4

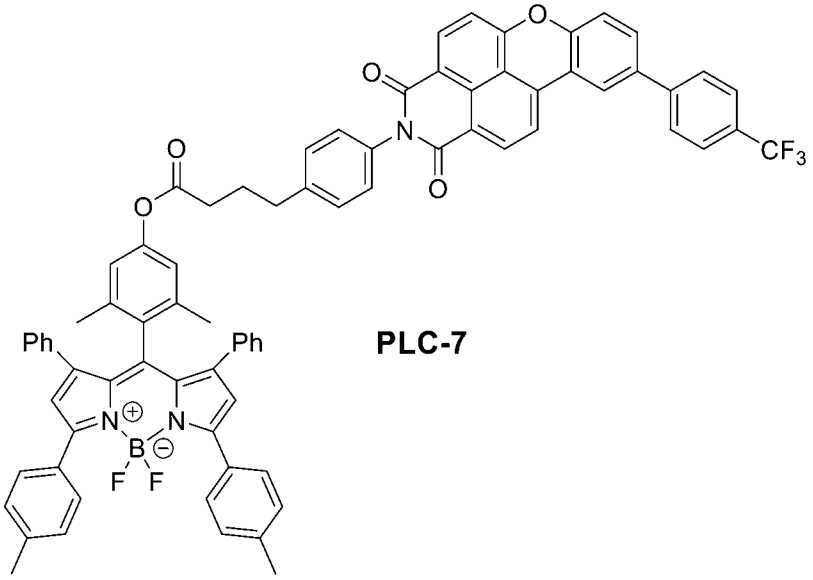


PLC-5

【化１７】

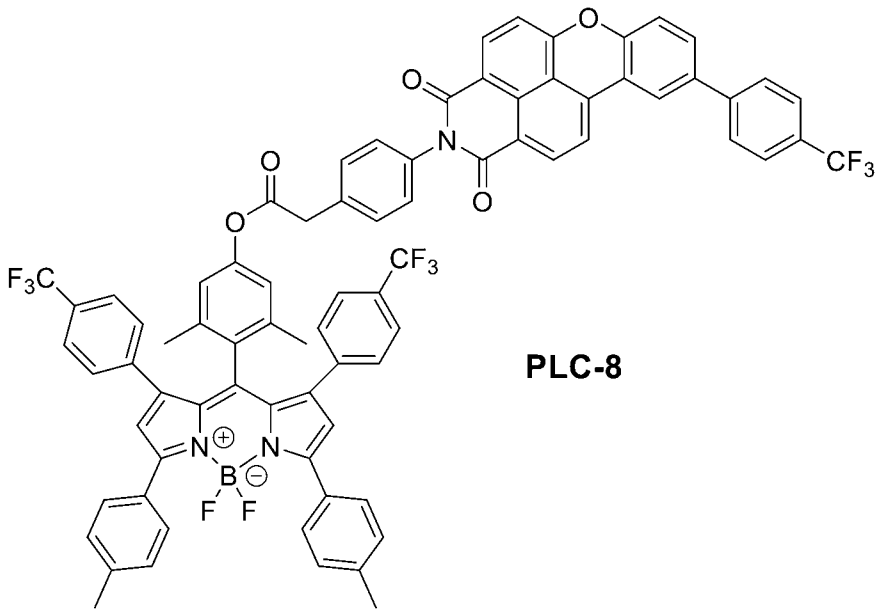


PLC-6

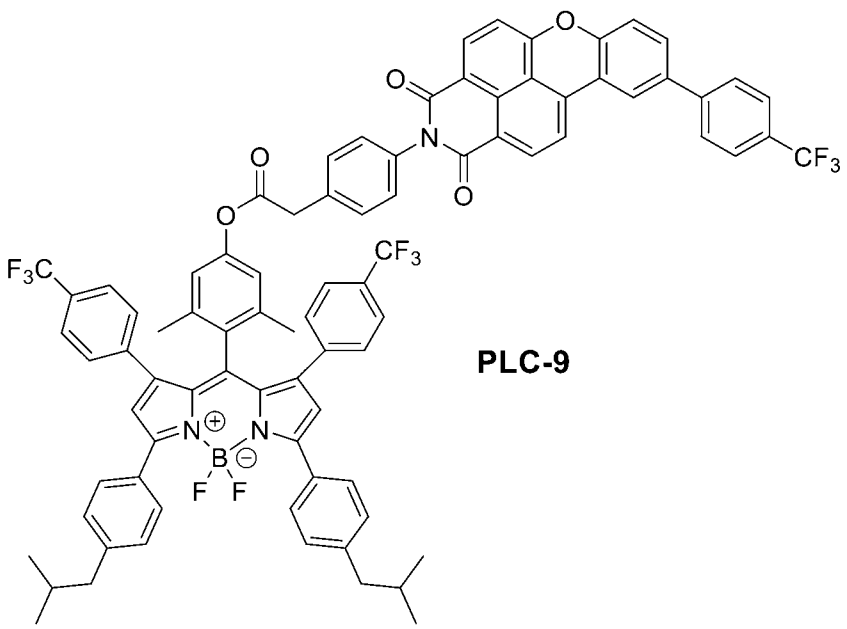


PLC-7

【化１８】

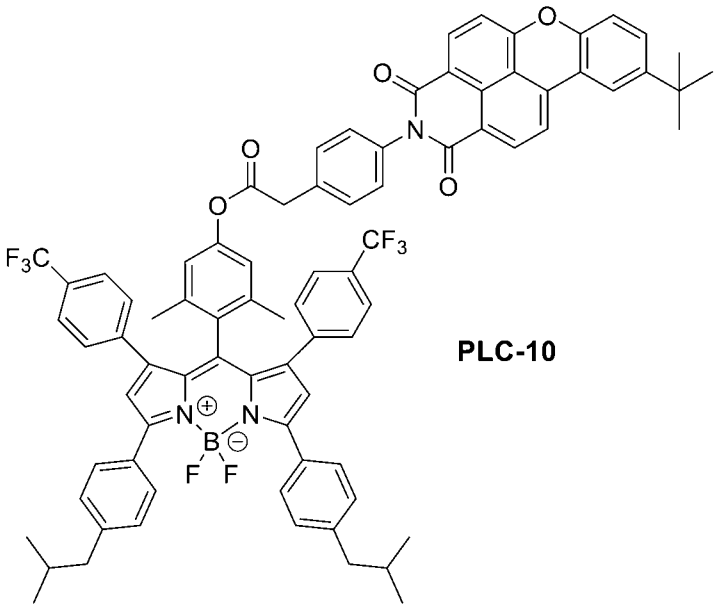


PLC-8

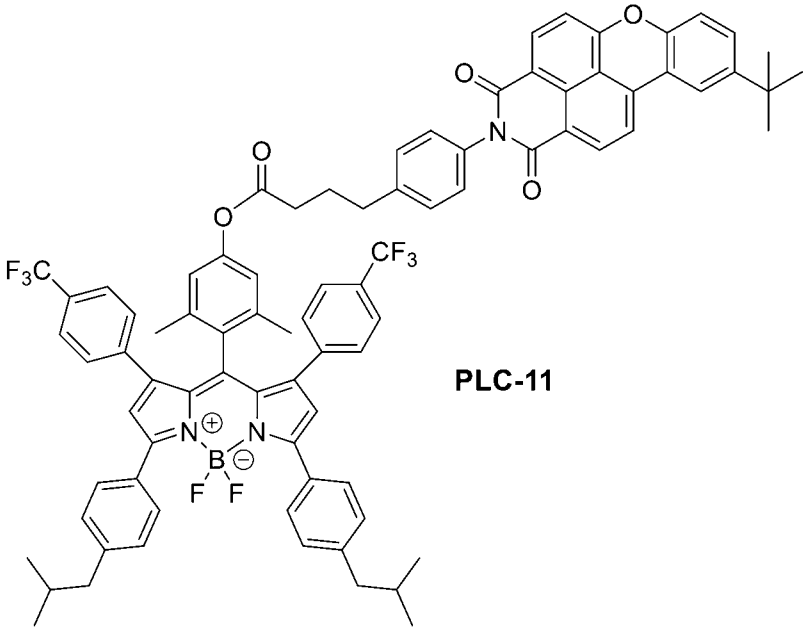


PLC-9

【化１９】

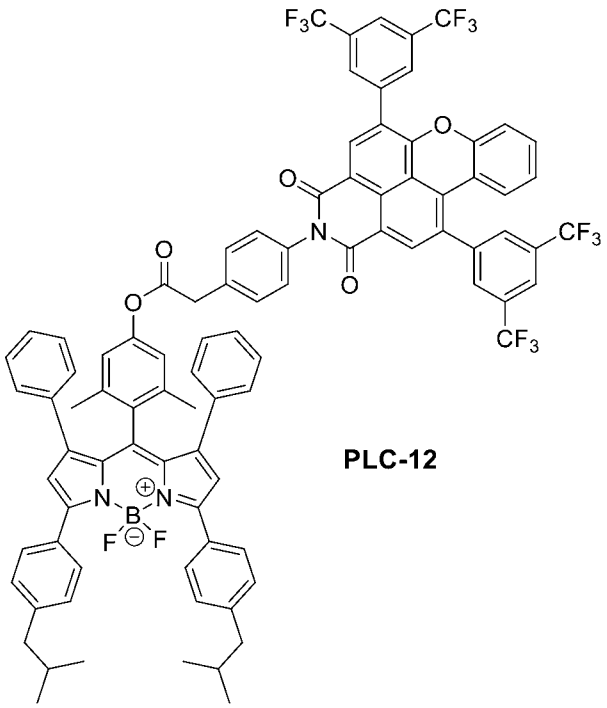


PLC-10

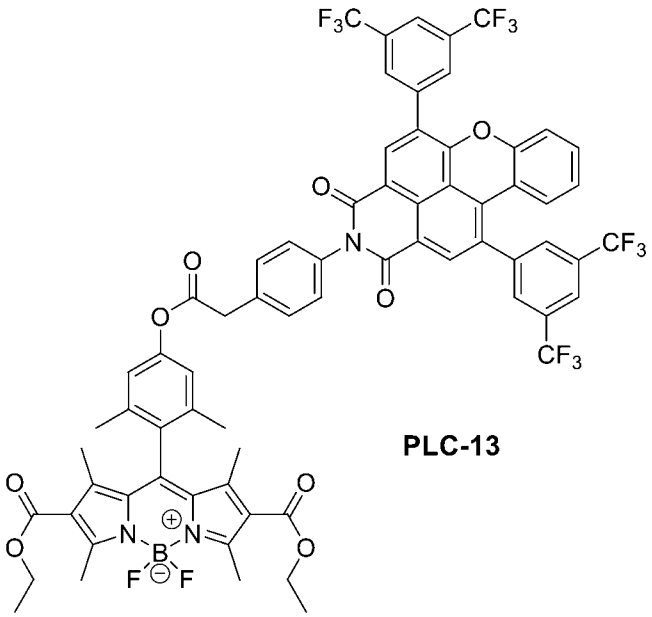


PLC-11

【化２０】

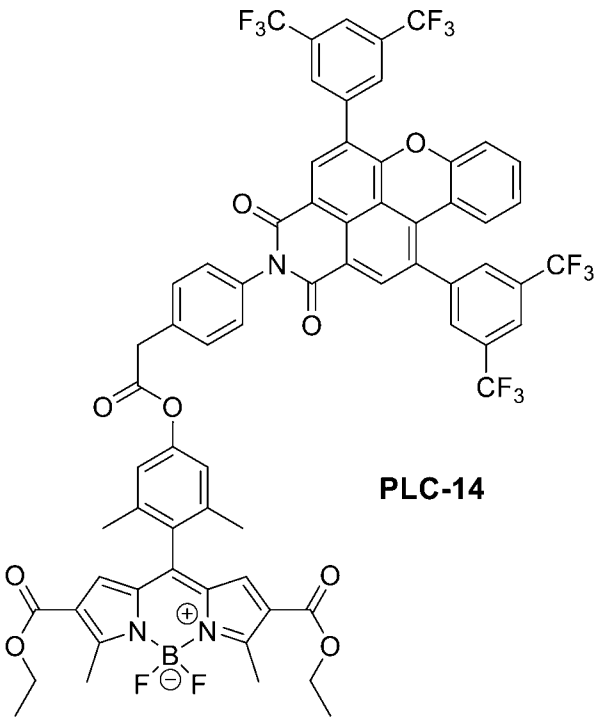


PLC-12



PLC-13

【化２１】



PLC-14

又はこれらのいずれかの構造の組み合わせ。

【００５４】

幾つかの実施形態には、色変換フィルムが含まれ、色変換フィルムは、樹脂マトリックスを含む色変換層と、樹脂マトリックス内に分散された上に記載されるフォトルミネッセンス錯体とを含む。幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、本明細書に記載の１つ以上の錯体を含むものと説明することができる。

【００５５】

幾つかの実施形態には、約１μｍ～約２００μｍの厚さであり得る色変換フィルムが含まれる。幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、約１μｍ～約５μｍ、約５μｍ～１０μｍ、約１０μｍ～１５μｍ、約１５μｍ～２０μｍ、約２０μｍ～４０μｍ、約４０μｍ～８０μｍ、約８０μｍ～１２０μｍ、約１２０μｍ～１６０μｍ、約１６０μｍ～２００μｍの厚さ、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の厚さを有するものと説明することができる。

【００５６】

幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、４００ｎｍ～約４８０ｎｍの波長の光を吸収し得て、約６１０ｎｍ～約６４５ｎｍの範囲の光を放出し得る。他の実施形態においては、色変換フィルムは、６１０ｎｍ～約６４５ｎｍの範囲の光を放出し得る。

【００５７】

幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、透明基材層を更に含み得る。透明基材層は２つの対置表面を有し、ここで、色変換層は、発光源に隣接することになる透明層の表面上に配置され、それと物理的に接触し得る。透明基材は特に限定されるものではなく、当業者であれば、当該技術分野において使用されるものから透明基材を選択することができるであろう。透明基材の幾つかの非限定的な例としては、ＰＥ（ポリエチレン）、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＥＮ（ポリエチレンナフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、ＰＭＡ（ポリメチルアクリレート）、ＰＭＭＡ（ポリメチルメタクリレート）、ＣＡＢ（セルロースアセテートブチレート）、ＰＶＣ（ポリ塩化ビニル）、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＥＴＧ（グリコール変性ポリエチレンテレフタレート）、ＰＤＭＳ（ポリジメチルシロキサン）、ＣＯＣ（シクロオレフィンコポリマー）、ＰＧＡ（ポリグリコリド又はポリグリコール酸）、ＰＬＡ（ポリ乳酸）、ＰＣＬ（ポリカプロラク

トン）、ＰＥＡ（ポリエチレンアジペート）、ＰＨＡ（ポリヒドロキシアルカノエート）、ＰＨＢＶ（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－３－ヒドロキシバレレート））、ＰＢＥ（ポリブチレンテレフタレート）、ＰＴＴ（ポリトリメチレンテレフタレート）、ＰＢＡ（ポリアクリル酸ブチル）、（アクリル酸）が挙げられる。適切なポリマーは［ＨＡＢ５］（日東電工株式会社、日本、大阪府）であり得る。前述の樹脂のいずれかが、対応するそれぞれのモノマー及び／又はポリマーであり得る。

【００５８】

幾つかの実施形態においては、透明基材は、２つの対置表面を有し得る。幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、対置表面の一方に配置され、それと物理的に接触し得る。幾つかの実施形態においては、色変換フィルムが配置されていない透明基材の面は、光源に隣接している場合がある。基材は、色変換フィルムの作製の間に支持体として機能し得る。使用される基材の種類は特に限定されず、透明であり支持体として機能し得る限り、材料及び／又は厚さは限定されない。当業者であれば、支持基材としてどの材料及び厚さを使用すべきかを判断することができるであろう。

【００５９】

幾つかの実施形態には、色変換フィルムを作製する方法が含まれ、該方法は、本明細書に記載のフォトルミネッセンス化合物、及びバインダー樹脂を溶媒中に溶解することと、透明基材の表面に混合物を塗布することとを含む。

【００６０】

フォトルミネッセンス錯体（複数の場合もある）とともに使用することができるバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂及びそれらの鹸化生成物、ＡＳ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホスホン酸（ＰＶＰＡ）、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ナイロン、セルロース樹脂、並びに酢酸セルロース樹脂等の樹脂が挙げられる。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリエステル樹脂及び／又はアクリル樹脂であり得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリメタクリレート（ＰＭＭＡ）を含み得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、アクリル酸ブチルを含み得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、５０％、７５％、９５％のアクリル酸ブチル［コポリマー］を含むコポリマー混合物であってもよい。ＰＭＭＡと比較して、ポリ（アクリル酸ブチル）（ＰＢＡ）マトリックスは、より非極性の環境（構造中にｎ－ブチルアルキル鎖を有する）を提供し得ると考えられる。ＰＢＡ中の非極性環境は、発色団色素をマトリックス内でより多く互いに凝集／スタックさせ、これは電荷移動につながる可能性があり、その結果、ＰＢＡ中でより低い量子収率が一般的に得られると考えられる。

【００６１】

錯体及び樹脂を溶解又は分散させるのに使用され得る溶媒としては、アルカン、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタン、シクロアルカン、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、及びシクロオクタン、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ウンデカノール、ジアセトンアルコール、及びフルフリルアルコール、Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅｓ（商標）、例えば、Ｍｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｂｕｔｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｍｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）アセテート、及びＥｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）アセテート、プロピレングリコール及びその誘導体、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及びジプロピレングリコールジメチルエーテル、ケトン、例えば、アセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、

及びアセトフェノン、エーテル、例えば、ジオキサン及びテトラヒドロフラン、エステル、例えば、ブチルアセテート、アミルアセテート、エチルブチレート、ブチルブチレート、ジエチルオキサレート、エチルピルベート、エチル２－ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、及びメチル３－メトキシプロピオネート、ハロゲン化炭化水素、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、及びテトラクロロエタン、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びクレゾール、並びに高極性溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及びＮ－メチルピロリドンが挙げられ得る。

【００６２】

幾つかの実施形態には、バックライトユニットが含まれ、バックライトユニットは、前述の色変換フィルムを備え得る。

【００６３】

他の実施形態には、ディスプレイデバイスが含まれ得て、該デバイスは本明細書に記載されるバックライトユニットを備え得る。

【００６４】

特段の指示がない限り、本明細書及び実施形態において使用される、成分の量、分子量、反応条件等のような特性を表すあらゆる数字は、全ての場合において「約」という用語によって修飾されると理解されるべきである。したがって、反する指示がない限り、本明細書及び付属の実施形態に示される数値パラメーターは、得ることが求められる所望の特性に応じて変化し得る近似値である。少なくとも、均等論の適用を制限する試みとしてではない。実施形態の範囲で、各数値パラメーターは、報告された有効桁数に照らして、通常の丸め技法を適用することによって少なくとも解釈されるべきである。

【００６５】

開示されたプロセス及び／又は方法について、プロセス及び方法において発揮される機能は、文脈によって示され得るように、様々な順序で実現され得る。さらに、概説された工程及び操作は例として示されているにすぎず、一部の工程及び操作は、任意であるか、より少ない工程及び操作にまとめられるか、又は追加の工程及び操作に拡張され得る。

【００６６】

本開示は時々、異なる他の構成要素内に含まれる、又はそれらと関連する異なる構成要素を説明する場合がある。そのような表された構成は単なる例示であり、同じ又は類似の機能を達成する多くの他の構成を実現することができる。

【００６７】

概して、本開示及び付属の実施形態（例えば付属の実施形態の本文）において使用される用語は、「オープン」な用語として意図されている（例えば、用語「含む（including）」は、「限定されるものではないが、～を含む（including, but not limited to）」と解釈されるべきであり、用語「有する（having）」は、「少なくとも有する（having at least）」と解釈されるべきであり、用語「含む（includes）」は、「限定されるものではないが、～を含む（includes, but not limited to）」等と解釈されるべきである）。さらに、特定の数の要素が導入される場合に、これは、文脈によって示され得るように、少なくとも記載された数を意味すると解釈され得る（例えば、他の修飾語を持たない「２つの記載」のありのままの記載は２つ以上の記載の少なくとも２つの記載を意味する）。本開示において使用される場合に、２つ以上の代替用語を表す任意の離接語及び／又は離接句は、用語の一方、用語のいずれか、又は両方の用語を含む可能性を企図するように理解されるべきである。例えば、語句「Ａ又はＢ」は、「Ａ」又は「Ｂ」又は「Ａ及びＢ」の可能性を含むと理解されることになる。

【００６８】

本開示を説明する文脈において（特に以下の実施形態の文脈において）使用される用語「単数形（"a", "an", "the"）」及び同様の指示対象は、本明細書において特段の指示がない限り、又は文脈により明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を対象に含めると解釈されるべきである。本明細書において示されるありとあらゆる例、又は代表

的な文言（例えば、「等（ｓｕｃｈ ａｓ）」）の使用は、単に本開示をより良好に明らかにすることが意図されており、任意の実施形態の範囲に対する制限をもたらすものではない。本明細書における文言は、本開示の実施に不可欠な具体化されていないあらゆる要素を示すものとして解釈されるべきではない。

【００６９】

本明細書に開示される代替的な要素又は実施形態の群分けは、限定として解釈されるべきではない。各群の成員は、個別に又は群の他の成員若しくは本明細書に見られる他の要素と任意に組み合わせて参照され、具体化され得る。利便性及び／又は特許性の理由から、群の１つ以上の成員を群に含めることも、又は群から削除することもできると予想される。そのような包含又は削除が行われる場合、本明細書は、変更された群を含むため、付属の実施形態において使用される全てのマーカッシュ群の記述を満たすと考えられる。

【００７０】

本開示を実施するために本発明者らに知られる最良の形態を含めて、或る特定の実施形態が本明細書に記載されている。当然ながら、これらの記載された実施形態の変形形態は、上述の説明を読めば、当業者に明らかになるであろう。本発明者は、当業者が必要に応じてそのような変形形態を使用することを予想し、本発明者らは、本明細書において具体的に記載される以外の方法で本開示が実施されることを意図している。したがって、実施形態には、適用法によって認められるように、実施形態において記載される主題のあらゆる変更形態及び均等物が含まれる。さらに、本明細書において特段の指示がない限り、又は文脈によって明らかに矛盾しない限り、その全ての可能な変形形態における上記の要素のあらゆる組み合わせが企図される。最後に、本明細書において開示される実施形態は、実施形態の原理の例示であることが理解されるべきである。使用され得る他の変更形態は、実施形態の範囲内である。したがって、限定されるものではないが、例として、本明細書の教示に従って代替的な実施形態を利用することができる。したがって、実施形態は、厳密に示され、記載されている実施形態に限定されない。

【００７１】

実施形態

実施形態１　フォトルミネッセンス錯体であって、

青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、

非置換エステル又は置換エステルであるリンカー複合体と、

ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分と、

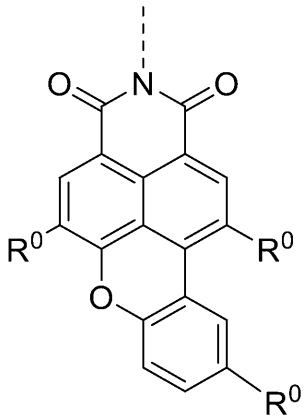
を含み、

リンカー複合体が、キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分とを共有結合させ、キサンテノイソキノリン誘導体が、第１の励起波長の光エネルギーを吸収し、エネルギーをＢＯＤＩＰＹ部分に移動させ、ＢＯＤＩＰＹ部分が、キサンテノイソキノリン誘導体からのエネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出し、フォトルミネッセンス錯体が８０％を超える放出量子収率を有する、フォトルミネッセンス錯体。

【００７２】

実施形態２　キサンテノイソキノリン誘導体が一般式：

【化２２】

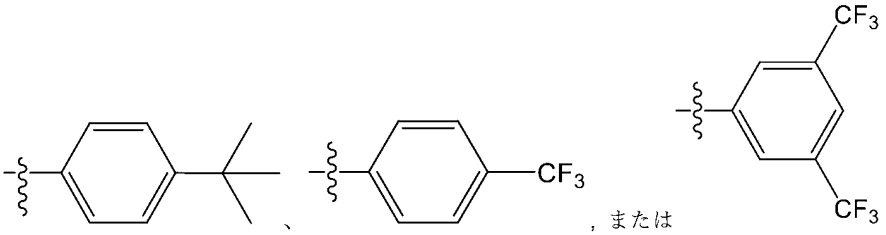


（式中、Ｒ^{0}は、結合、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{4}$アルキル基、又は任意に置換されたアリール基である）のものである、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００７３】

実施形態３　任意に置換されたアリール基が、

【化２３】

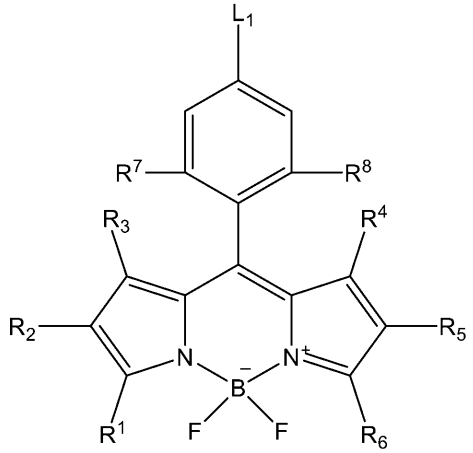


を含む、実施形態２のフォトルミネッセンス錯体。

【００７４】

実施形態４　ＢＯＤＩＰＹ部分が、一般式：

【化２４】

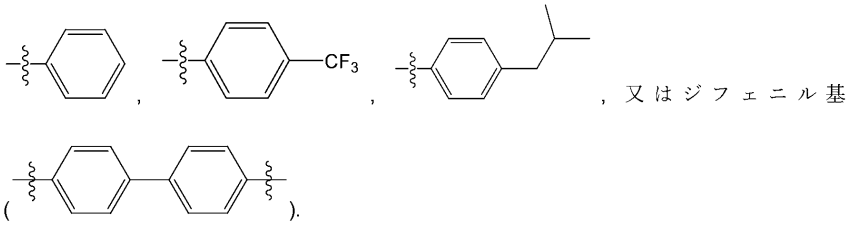


（式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}は、独立して、結合、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{3}$アルキル、アリール、エステル、及び／又はエーテルから選択され、

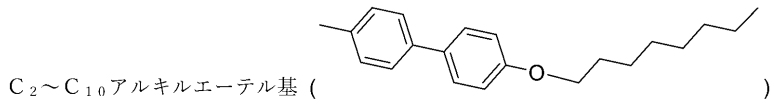
Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、独立して、結合、Ｈ、又はメチル基（－ＣＨ$_{3}$）から選択することができ、

Ｌ$_{1}$は、リンカー複合体であり、該リンカー複合体は、非置換エステル又は置換エステルである）のものである、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００７５】
実施形態５　Ｒ[3]及びＲ[4]が、それぞれアリール基、例えばフェニル基であり得る、実施形態４のフォトルミネッセンス錯体。
【００７６】
実施形態６　アリール基がフェニル基であり得る、実施形態５のフォトルミネッセンス錯体。
【００７７】
実施形態７　フェニル基が、
【化２５】

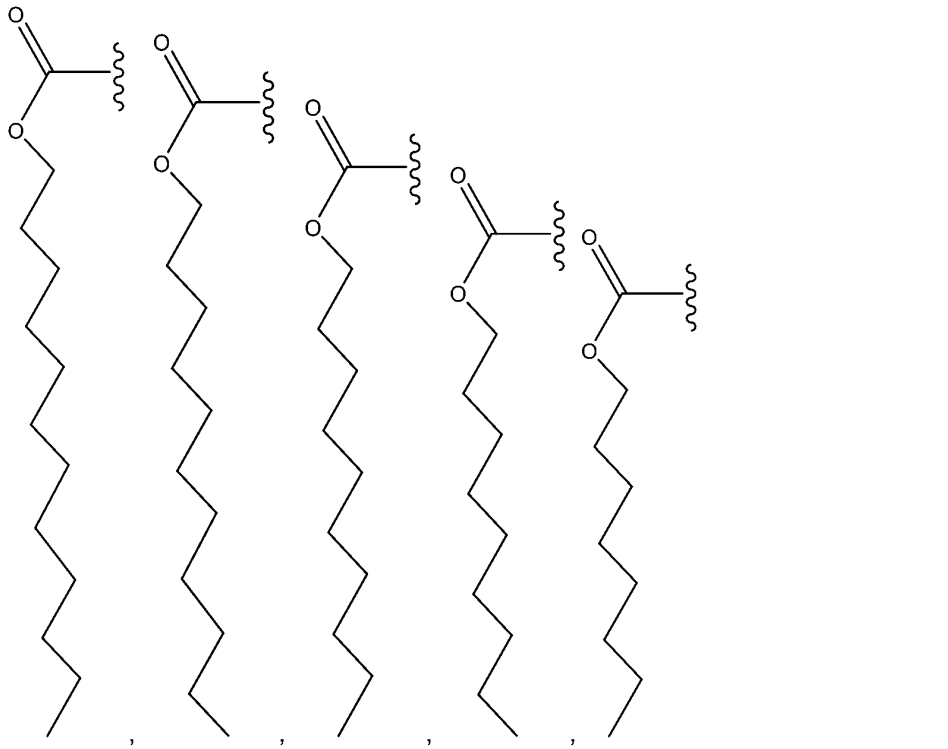


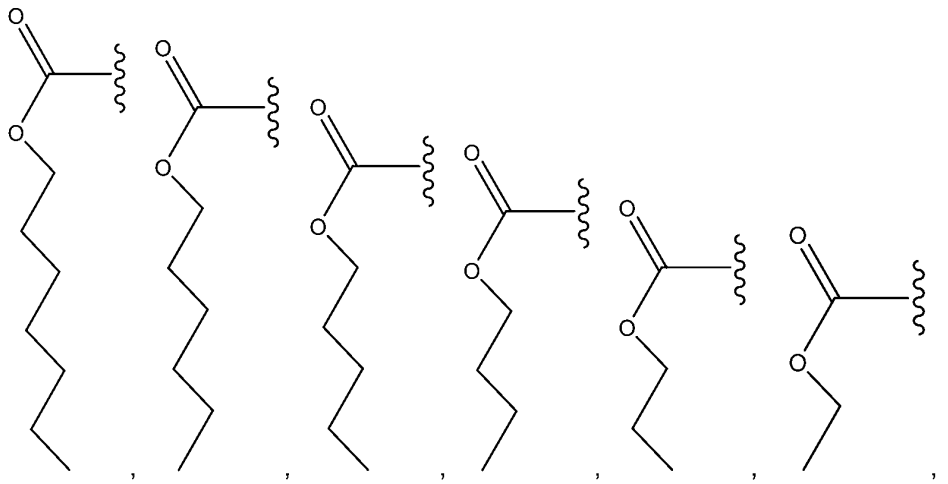
を含む、実施形態６のフォトルミネッセンス錯体。
【００７８】
実施形態８　エーテルが
【化２６】

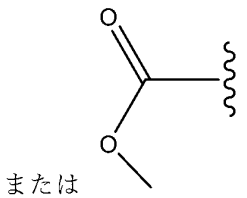


であり得る、実施形態４のフォトルミネッセンス錯体。
【００７９】
実施形態９　Ｒ[2]及びＲ[5]が、それぞれエステル基であり得る、実施形態４のフォトルミネッセンス錯体。
【００８０】
実施形態１０　エステル基が、Ｃ１～Ｃ１２エステル（

【化２７】







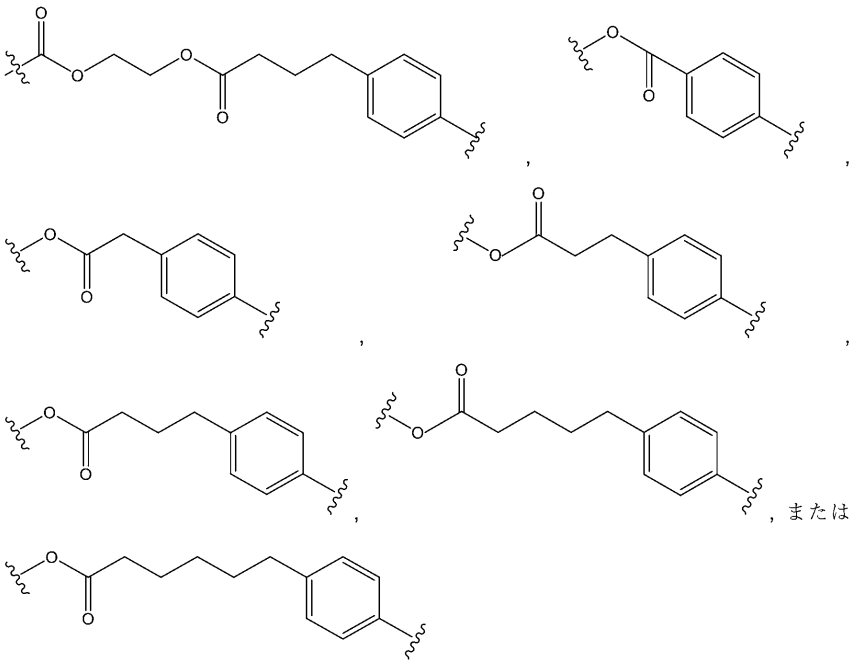
または

）であり得る、実施形態９のフォトルミネッセンス錯体。

【００８１】

実施形態１１　リンカーが、

【化２８】

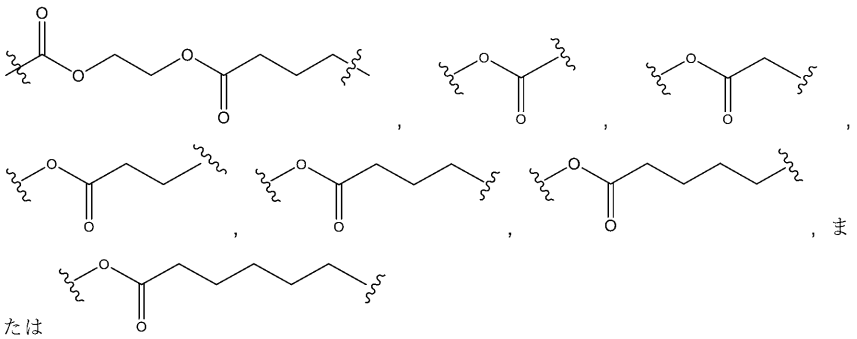


を含む、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００８２】

実施形態１２　非置換エステルリンカーが、

【化２９】

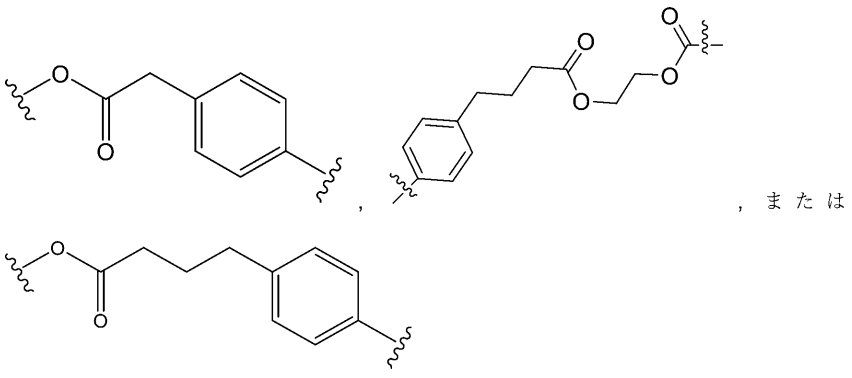


を含む、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００８３】

実施形態１３　リンカー複合体の置換エステルが、以下の構造：

【化３０】

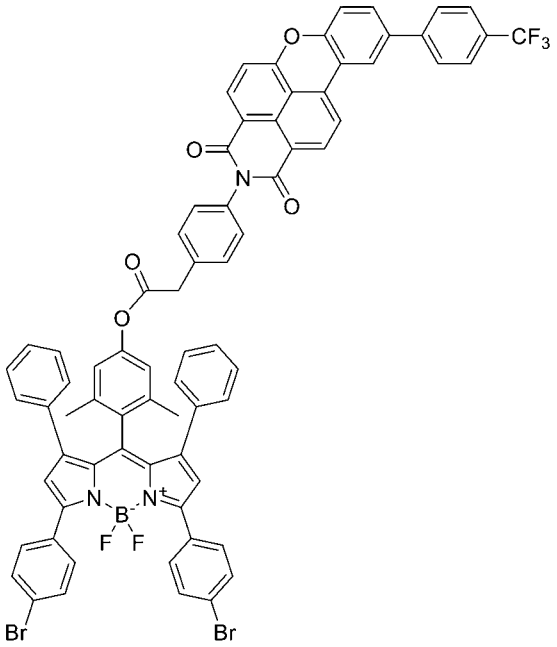


のうちの１つである、実施形態１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、又は１２のフォトルミネッセンス錯体。

【００８４】

実施形態１４　フォトルミネッセンス錯体が、以下の構造：

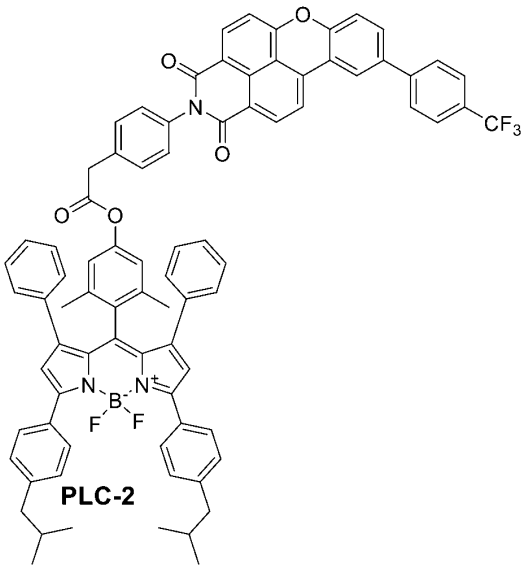
【化３１】



PLC-1

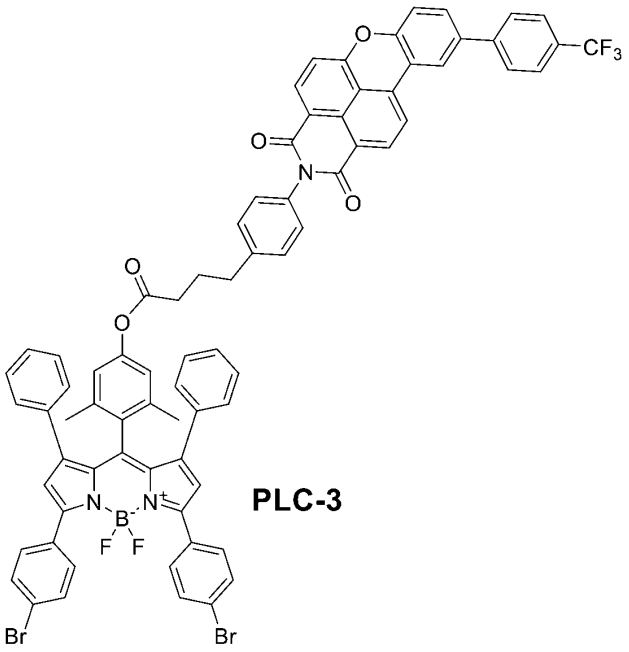
Chemical Formula: $C_{74}H_{45}BBr_2F_5N_3O_5$
Exact Mass: 1319.17
Molecular Weight: 1321.80

【化３２】



PLC-2

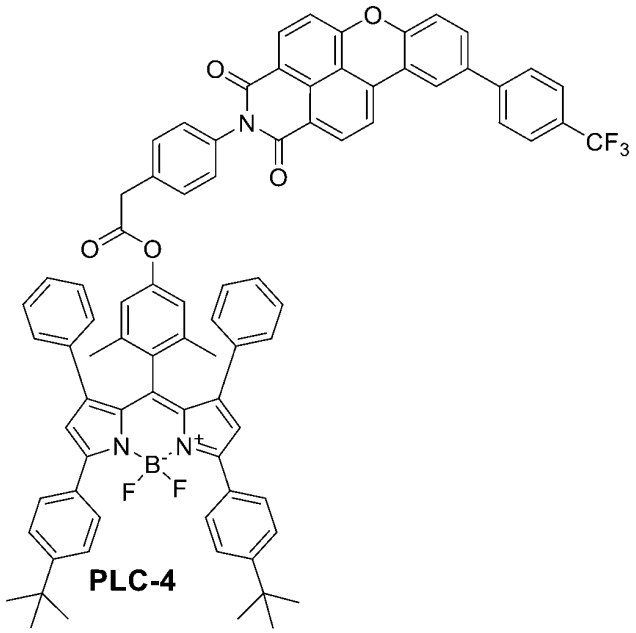
Chemical Formula: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$
Exact Mass: 1275.48
Molecular Weight: 1276.22



PLC-3

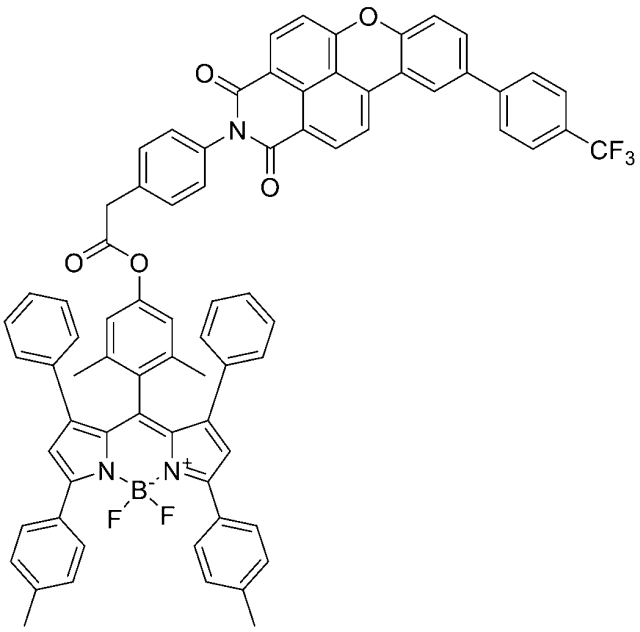
Chemical Formula: $C_{76}H_{49}BBr_2F_5N_3O_5$
Exact Mass: 1347.21
Molecular Weight: 1349.85

【化３３】



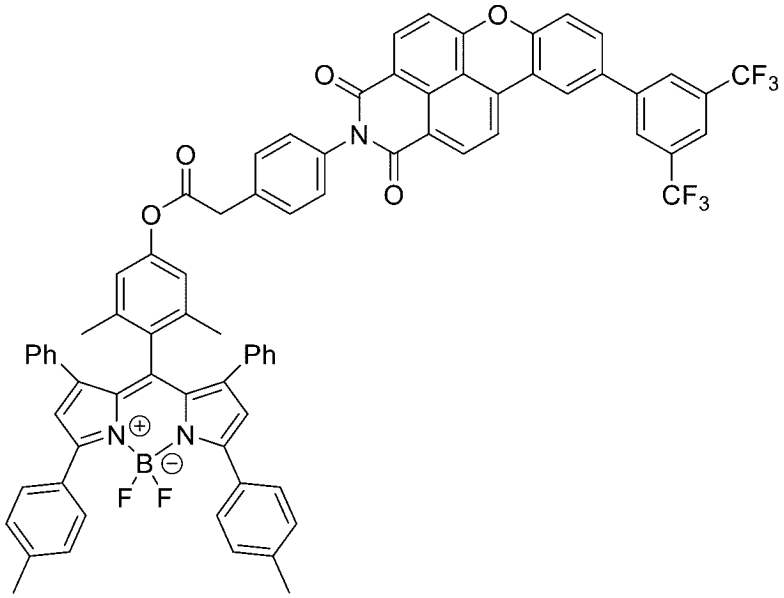
PLC-4

Chemical Formula: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$
Exact Mass: 1275.48
Molecular Weight: 1276.22

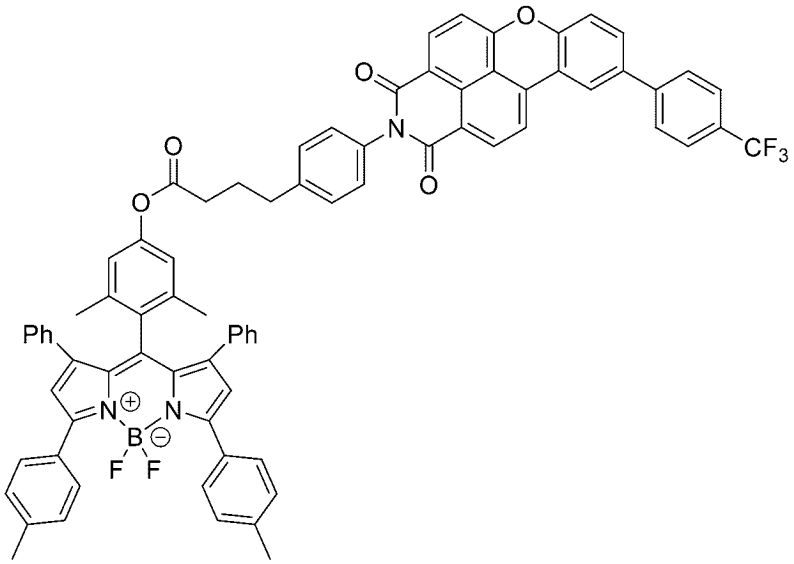


PLC-5

【化３４】

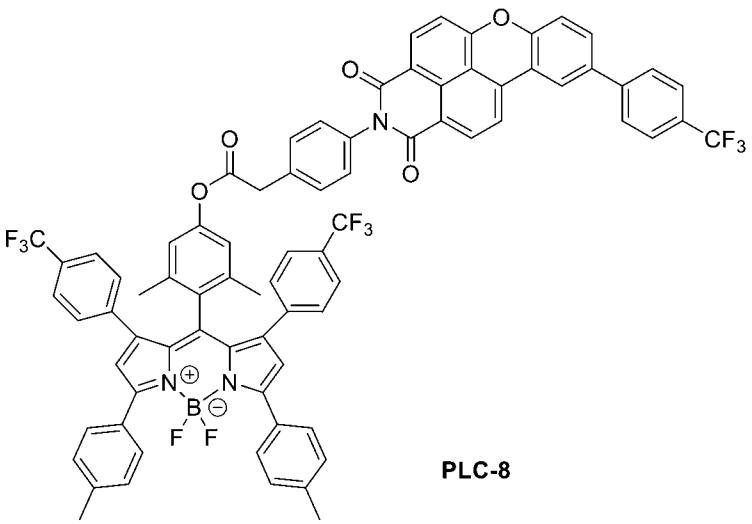


PLC-6



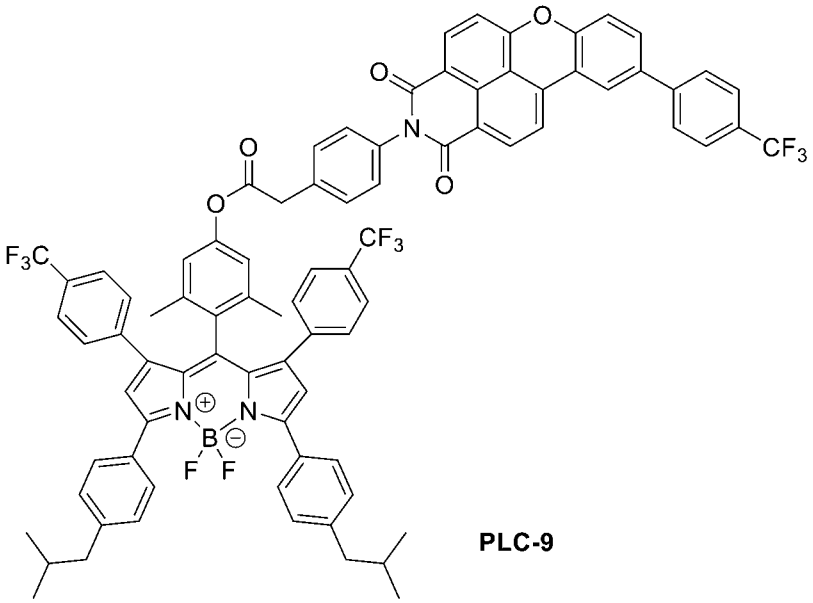
PLC-7

【化３５】



PLC-8

Chemical Formula: $C_{78}H_{49}BF_{11}N_3O_5$
Molecular Weight: 1328.06

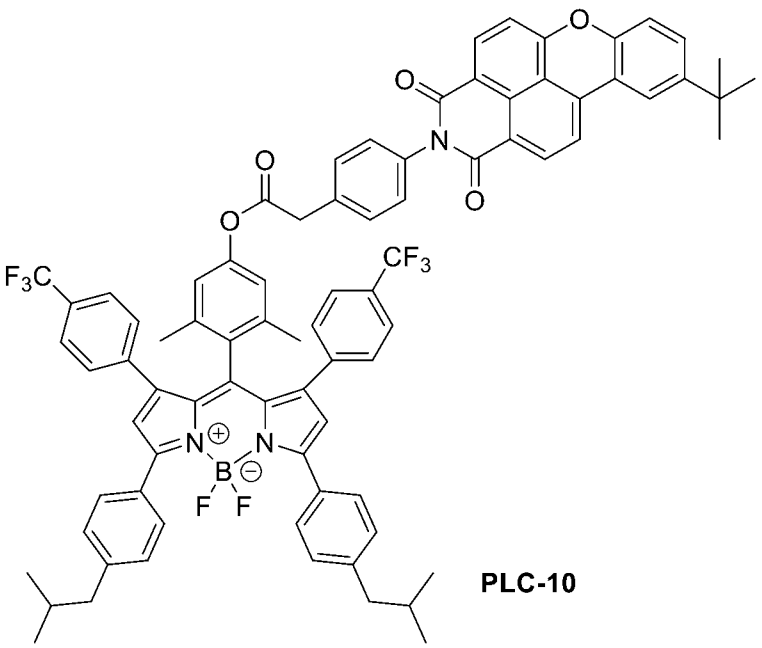


PLC-9

Chemical Formula: $C_{84}H_{61}BF_{11}N_3O_5$
Molecular Weight: 1412.22

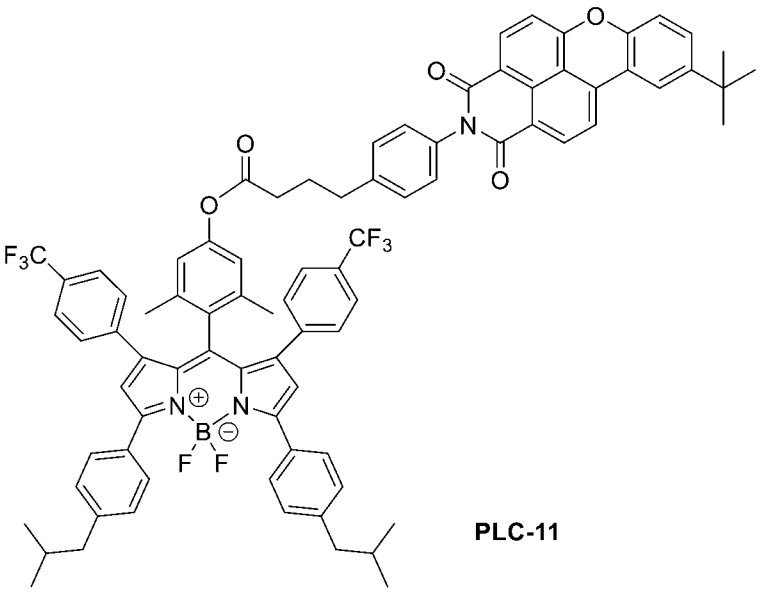
Lot #: 1644-49-3A1
mass: 19.0 mg

【化３６】



PLC-10

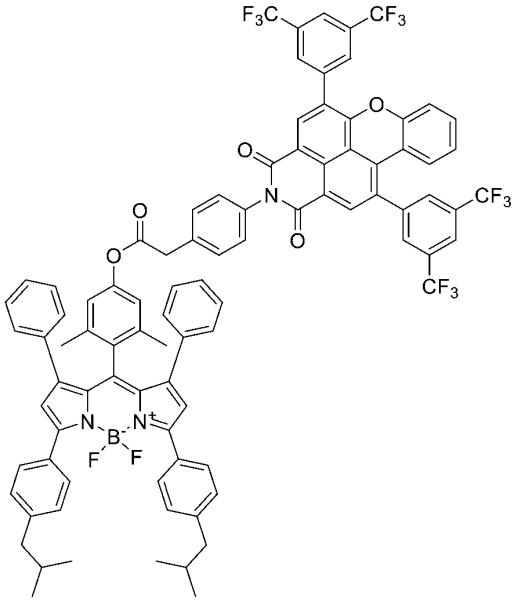
Chemical Formula: $C_{81}H_{66}BF_8N_3O_5$
Molecular Weight: 1324.23



PLC-11

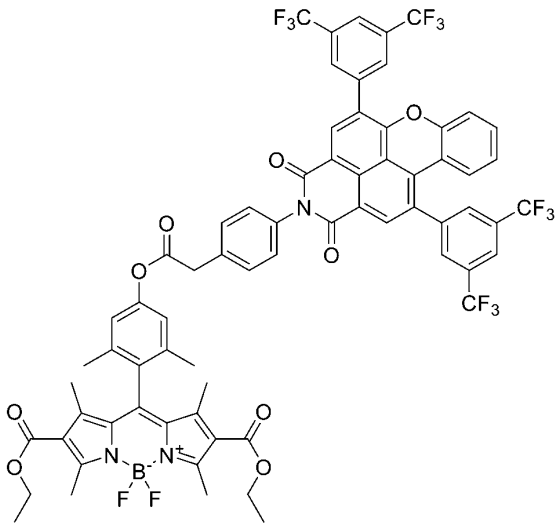
Chemical Formula: $C_{83}H_{70}BF_8N_3O_5$
Molecular Weight: 1352.29

【化３７】



Chemical Formula: $C_{91}H_{64}BF_{14}N_3O_5$
Molecular Weight: 1556.32

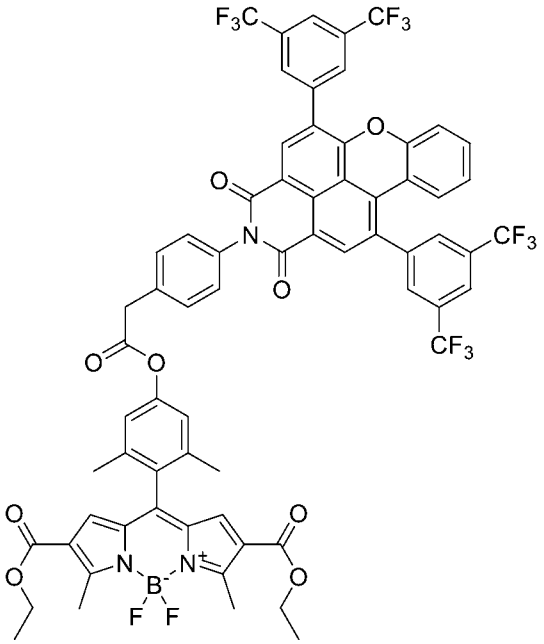
PLC-12;



Chemical Formula: $C_{69}H_{48}BF_{14}N_3O_9$
Exact Mass: 1339.33
Molecular Weight: 1339.94

PLC-13;

【化３８】



Chemical Formula: $C_{67}H_{44}BF_{14}N_3O_9$
Exact Mass: 1311.29
Molecular Weight: 1311.89

PLC-14

又はそれらの組み合わせのうちの１つである、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００８５】

実施形態１５　色変換フィルムであって、

透明基材層と、

樹脂マトリックスを含む色変換層と、

樹脂マトリックス内に分散された実施形態１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、又は１４のフォトルミネッセンス化合物を含む、少なくとも１つのフォトルミネッセンス錯体と、

を含む、色変換フィルム。

【００８６】

実施形態１６　樹脂マトリックスが、ポリアクリル酸ブチルを含む、実施形態１５の色変換フィルム。

【００８７】

実施形態１７　一重項酸素消光剤を更に含む、実施形態１５の色変換フィルム。

【００８８】

実施形態１８　遊離基捕捉剤を更に含む、実施形態１５の色変換フィルム。

【００８９】

実施形態１９　フィルムが、１０μｍから２００μｍの間の厚さを有する、実施形態１５の色変換フィルム。

【００９０】

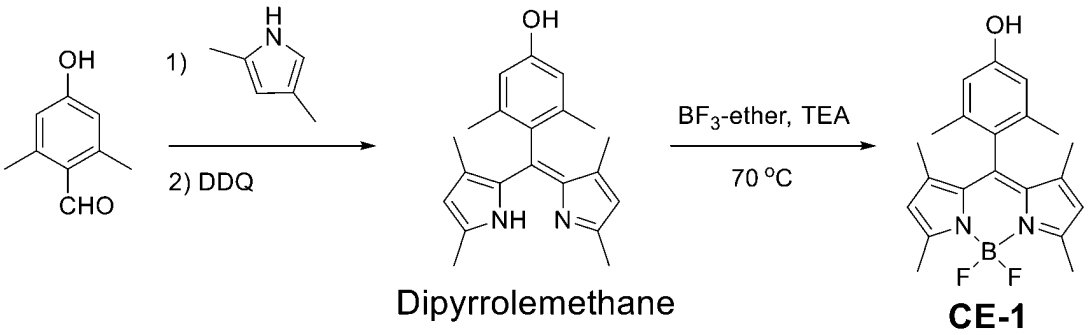
実施形態２０　フィルムが、約４００ｎｍ～約４８０ｎｍの波長範囲の光を吸収し、５７５ｎｍ～約６４５ｎｍの波長範囲の光を放出する、実施形態１５の色変換フィルム。

【００９１】

実施形態２１　色変換フィルムを作製する方法であって、

実施形態１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、又は１４のフォトルミネッセンス錯体及びバインダー樹脂を溶媒中に溶解させることと、

透明基材の対置表面の一方に混合物を塗布することと、
を含む、方法。
【００９２】
実施形態２２　バインダー樹脂が、ポリアクリル酸ブチル（ＨＡＢ５）を含む、実施形態２１の方法。
【００９３】
実施形態２３　実施形態１５、１６、１７、１８、１９、又は２０の色変換フィルムを備えるバックライトユニット。
【００９４】
実施形態２４　実施形態２３のバックライトユニットを備えるディスプレイデバイス。
【実施例】
【００９５】
本明細書に記載のフォトルミネッセンス錯体の実施形態は、色変換フィルムで使用される他の形態の色素と比較して改善された性能を有することが発見された。これらの利点は、以下の例によって更に示され、これらの例は、開示を説明することを目的とするにすぎず、範囲又は基本的な原則を制限することを何ら意図するものではない。
【００９６】
例１．１　比較例１（ＣＥ－１）：
【化３９】



【００９７】
ＣＥ－１：０．７５ｇの４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（５ｍｍｏｌ）及び１．０４ｇの２，４－ジメチルピロール（１１ｍｍｏｌ）を、１００ｍＬの無水ジクロロメタン中に溶解した。溶液を３０分間脱気した。次に、１滴のトリフルオロ酢酸を加えた。溶液をアルゴンガス雰囲気下で室温にて一晩撹拌した。得られた溶液にＤＤＱ（２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン）（２．０ｇ）を加え、混合物を一晩撹拌した。翌日、溶液を濾過した後に、ジクロロメタンで洗浄して、ジピロールメタン（１．９ｇ）を得た。次に、１．０ｇのジピロールメタンを６０ｍＬのＴＨＦ中に溶解した。５ｍＬのトリメチルアミンを溶液に加えた後に、１０分間脱気した。脱気した後に、５ｍＬのトリフルオロホウ素－ジエチルエーテルをゆっくりと加え、引き続き７０℃で３０分間加熱した。得られた溶液をシリカゲル上にロードし、溶離液としてジクロロメタンを使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望の画分を収集し、減圧下で乾燥させて、０．９ｇの橙色の固体を得た（７６％の収率）。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{21}H_{24}BF_2N_2O$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３６９；実測値：３６９。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，クロロホルム－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）。
【００９８】
例１．２　比較例２（ＣＥ－２）：
比較例２を、Wakamiya, Atsushi et al. Chemistry Letters, 37(10), 1094-

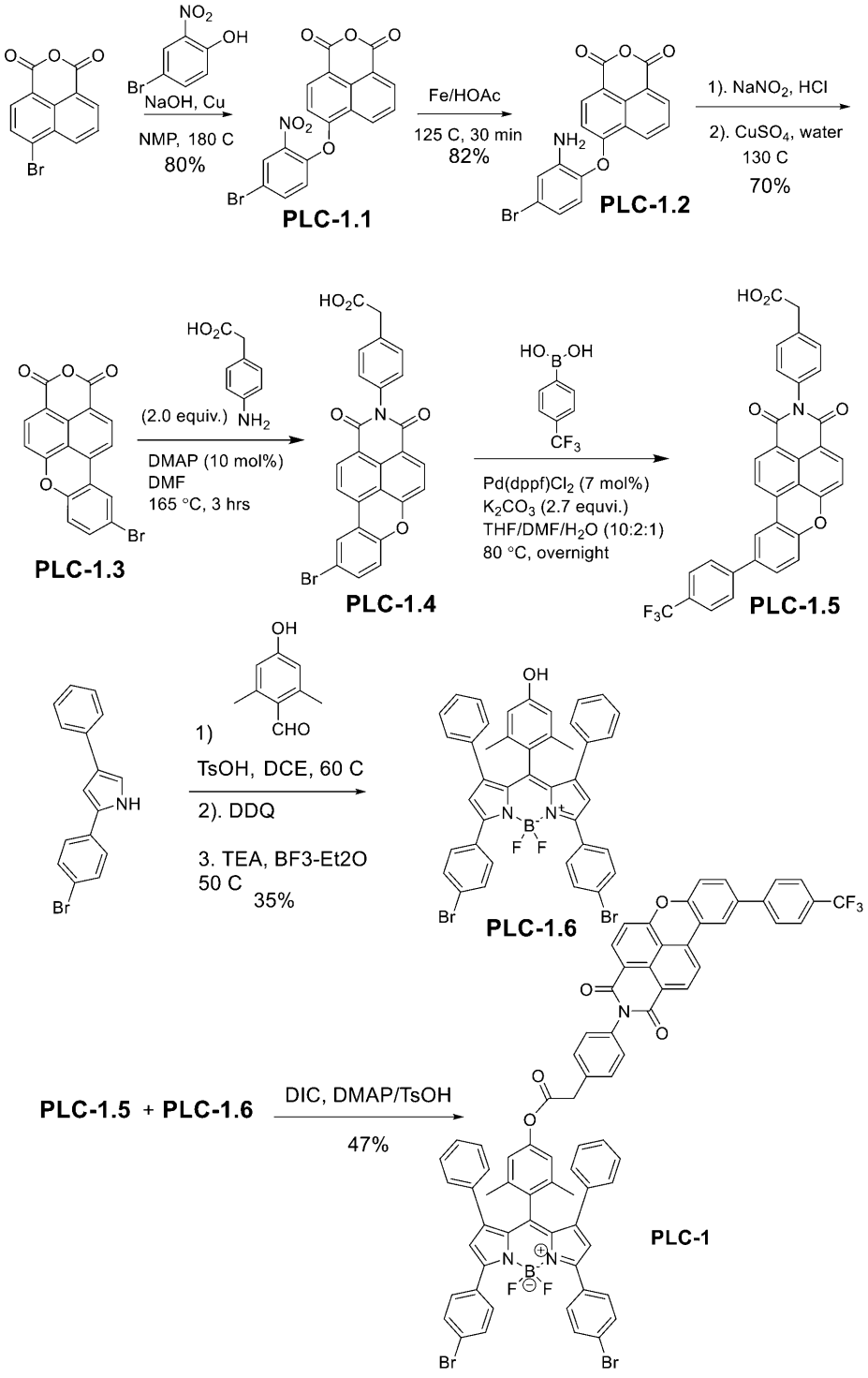
１０９５；２００８に記載されるように合成した。

【００９９】

例２　フォトルミネッセンス錯体の合成：

化合物ＰＬＣ－１の合成

【化４０】



【０１００】

化合物ＰＬＣ－１．１：４－ブロモ－１，８－ナフタル酸無水物（２．７７ｇ、１０ｍｍｏｌ）、４－ブロモ－２－ニトロフェノール（３．２７ｇ、１５ｍｍｏｌ）の混合物を真空下で３０分間脱気し、次いで無水ＮＭＰ（５０ｍＬ）を加え、続いて水酸化ナトリウム（０．２ｇ、５ｍｍｏｌ）及び銅粉末（０．３１８ｇ、５ｍｍｏｌ）を加えた。混合物にアルゴンを２０分間散布し、次いでアルゴン雰囲気下、１８０℃で一晩加熱した。室温

に冷却した後、この溶液に、５０ｍＬの２０％塩酸水溶液を滴下して加え、次いで、水５０ｍＬを加えた。得られた混合物を３時間静置し、次いで濾過して沈殿物を収集し、それを真空で乾燥させて４．６ｇの粗生成物を得た。粗生成物を３０ｍＬのアセトン中に分散させ、室温で一晩撹拌して不純物を溶解した。濾過し、真空で乾燥させると、所望の生成物として黄褐色の固体（３．３ｇ、８０％の収率）が得られた。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{18}H_9BrNO_6$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝４１３．９５；実測値：４１４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ－ｄ２）　δ　８．７０（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．６３（ｄｄ，Ｊ＝７．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．４１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、８．２４（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．８９～７．７９（ｍ，２Ｈ）、７．２０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ）、６．８２（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１０１】

化合物ＰＬＣ－１．２：酢酸（５０ｍＬ）中のＰＬＣ－１．１（１．５ｇ、３．６ｍｍｏｌ）、鉄粉末（０．６０ｇ、１０．８ｍｍｏｌ）の混合物を、１２５℃で３０分間加熱した。室温に冷却した後、この混合物に、撹拌しながら１００ｍＬの水を加えた。得られた混合物を濾過し、水で洗浄し、空気中そして真空で乾燥させて固体（１．３５ｇ、８２％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{18}H_{10}BrNO_4$についての計算値＝３８２．９８；実測値：３８３。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ　９．０１～８．２６（ｍ，３Ｈ）、７．９６（ｓ，１Ｈ）、６．９３（ｄｄ，Ｊ＝８５．２，３６．５Ｈｚ，４Ｈ）、５．５４（ｓ，２Ｈ）。

【０１０２】

化合物ＰＬＣ－１．３：ＰＬＣ－１．２（２．６５ｇ、６．９ｍｍｏｌ）を酢酸（５０ｍＬ）／水（１０ｍＬ）中に分散させ、０℃に冷却した。撹拌しながら、予冷した塩酸（２．８ｍＬ、３４．５ｍｍｏｌ）を加え、次いで１５ｍＬの水中の亜硝酸ナトリウム溶液（３．５７ｇ、５２ｍｍｏｌ）を０℃で滴下して加えた。全体を０℃で１時間撹拌した後、追加の漏斗に移し、１３０℃で１時間かけて硫酸銅溶液（１２ｇ、４７ｍｍｏｌ、１４０ｍＬの水中）に滴下した。室温に冷却した後、沈殿物を濾過により収集し、水（１００ｍＬ×３）で洗浄し、次いでアセトン５０ｍＬ中で４０℃にて３０分間撹拌した。濾過し、空気中、次いで真空で乾燥させて、黄褐色の固体（１．７６ｇ、７０％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{18}H_8BrO_4$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３６６．９５；実測値：３６７。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　８．５１（ｄｄ，Ｊ＝１２．３，８．１Ｈｚ，２Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝２．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．８６（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，１Ｈ）、７．６０（ｄｄ，Ｊ＝８．８，２．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．２８（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．２３（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１０３】

化合物ＰＬＣ－１．４：２－（４－（９－ブロモ－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸：ＤＭＦ（８ｍＬ）中のＰＬＣ－１．３（４００．０ｍｇ、１．１ｍｍｏｌ）、４－アミノフェニル酢酸（３２９．４ｍｇ、２．２ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ（９．３ｍｇ、０．０８０ｍｍｏｌ）の混合物を室温で脱気した。次いで、混合物を１６５℃まで加熱し、この温度で３時間保持した。ＴＬＣ及びＬＣＭＳは観察可能な副反応を伴わずに約９５％の変換を示した。混合物を５０℃に冷却した。次いで、それをアセトン溶液（４０ｍＬ）に注ぎ、これを水氷浴によって予冷した。混合物を０℃で２時間保持し、次いで室温で一晩撹拌を維持した。固体を真空濾過により収集し、アセトン（４ｍＬ）で洗浄した。そして、それを真空オーブンにより１００℃で３時間乾燥させて、純粋な化合物ＰＬＣ－１．４を黄褐色固体（３９５．０ｍｇ、７３％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{26}H_{14}BrNO_5$についての計算値（［Ｍ＋Ｈ］＋）＝５００；実測値：５００。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）　δ　８．６５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２１（ｄｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．９９（ｂｓ，１Ｈ）、７．９５（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．

６７（ｄｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．５３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．３７（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．３２（ｍ，３Ｈ）、２．９４（ｓ，２Ｈ）。

【０１０４】

化合物ＰＬＣ－１．５：２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸：１００ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、ＴＨＦ／ＤＭＦ／H_2O（２２ｍＬ／４．４ｍＬ／２．２ｍＬ）中のＰＬＣ－１．４（４００．０ｍｇ、０．８０ｍｍｏｌ）、４－（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸（２６２．２ｍｇ、１．６ｍｍｏｌ）、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（４１．０ｍｇ、０．０５６ｍｍｏｌ）及びK_2CO_3（２９８．０ｍｇ、２．２ｍｍｏｌ）を導入し、室温で脱気した。反応混合物を８０℃まで加熱し、この温度で一晩反応を維持した。ＴＬＣを用いて反応をモニターした。完了後、０．１Ｎ　ＨＣｌ（１５０ｍＬ）及びＥｔＯＡｃ（１５０ｍＬ）の添加により反応物を後処理した。水相をＴＨＦ（１５０ｍＬ×３）で更に抽出した。合わせた有機相を無水Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーター下で濃縮し、溶離剤としてＥｔＯＡｃ中のＤＣＭ（０％→４０％、０．１％ＴＦＡを含む）を使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋なＰＬＣ－１．５を黄色／黄褐色固体（３６３．０ｍｇ、８０％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{33}H_{18}F_3NO_5$についての計算値（［Ｍ＋Ｈ］＋）＝５６６；実測値：５６６。^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６）、８．７６（ｍ，１Ｈ）、８．５６（ｍ，２Ｈ）、８．５２（ｄｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，Ｊ＝３．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．１５（ｍ，２Ｈ）、８．０６（ｍ，１Ｈ）、７．９４（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．６６（ｄｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，Ｊ＝４．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．５３（ｍ，１Ｈ）、７．４５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．３３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、３．７２（ｓ，２Ｈ）。

【０１０５】

化合物ＰＬＣ－１．６：

工程１：１，２－ジクロロエタン（５０ｍＬ）中の２－（４－ブロモフェニル）－４－フェニル－１Ｈ－ピロール（ＰＬＣ－１．２）（１．０ｇ、３．３６ｍｍｏｌ）、４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（０．２５２ｇ、１．６８ｍｍｏｌ）及びｐ－ＴｓＯＨ（５０ｍｇ）の混合物を６０℃で４８時間加熱した。ＬＣＭＳ分析は、主ピークがｍ／ｅ＋＝７２７を有する所望の生成物であることを示している。

【０１０６】

工程２：工程１からの混合物に、ＤＤＱ（２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン）（５７０ｍｇ、２．５１ｍｍｏｌ）を加え、室温で３０分間撹拌した。ＬＣＭＳ分析は、ｍ／ｅ－＝７２３の主ピークで反応が完了したことを示す。

【０１０７】

工程３：工程２からの混合物に、トリエチルアミン（１．７ｍＬ、１２ｍｍｏｌ）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテレート（BF_3・OEt_2）（３．５ｍＬ、２８ｍｍｏｌ）を０℃で加えた。全体を５０℃で１時間加熱した。ＬＣＭＳは、ｍ／ｅ－＝７７２の主ピークで反応が完了したことを示す。混合物を１００ｍＬのジクロロメタン（ＤＣＭ）で希釈し、次いで水で２回洗浄し、ブラインで１回洗浄し、次いでシリカゲル上にロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から１００％のＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。第２の主な所望のピークを収集し、減圧下で溶媒を除去した後、所望の生成物を紫色の固体（０．４５ｇ、収率３４．６％）として得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ）によって確認：$C_{41}H_{29}BBr_2F_2N_2O$（Ｍ－）についての計算値：７７２．０７；実測値：７７２。^1H　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．８４～７．６４（ｍ，４Ｈ）、７．６１～７．４２（ｍ，４Ｈ）、７．０３～６．８１（ｍ，６Ｈ）、６．７７～６．６４（ｍ，４Ｈ）、６．３８（ｓ，２Ｈ）、５．６２（ｓ，２Ｈ）、１．８９（ｓ，６Ｈ）。

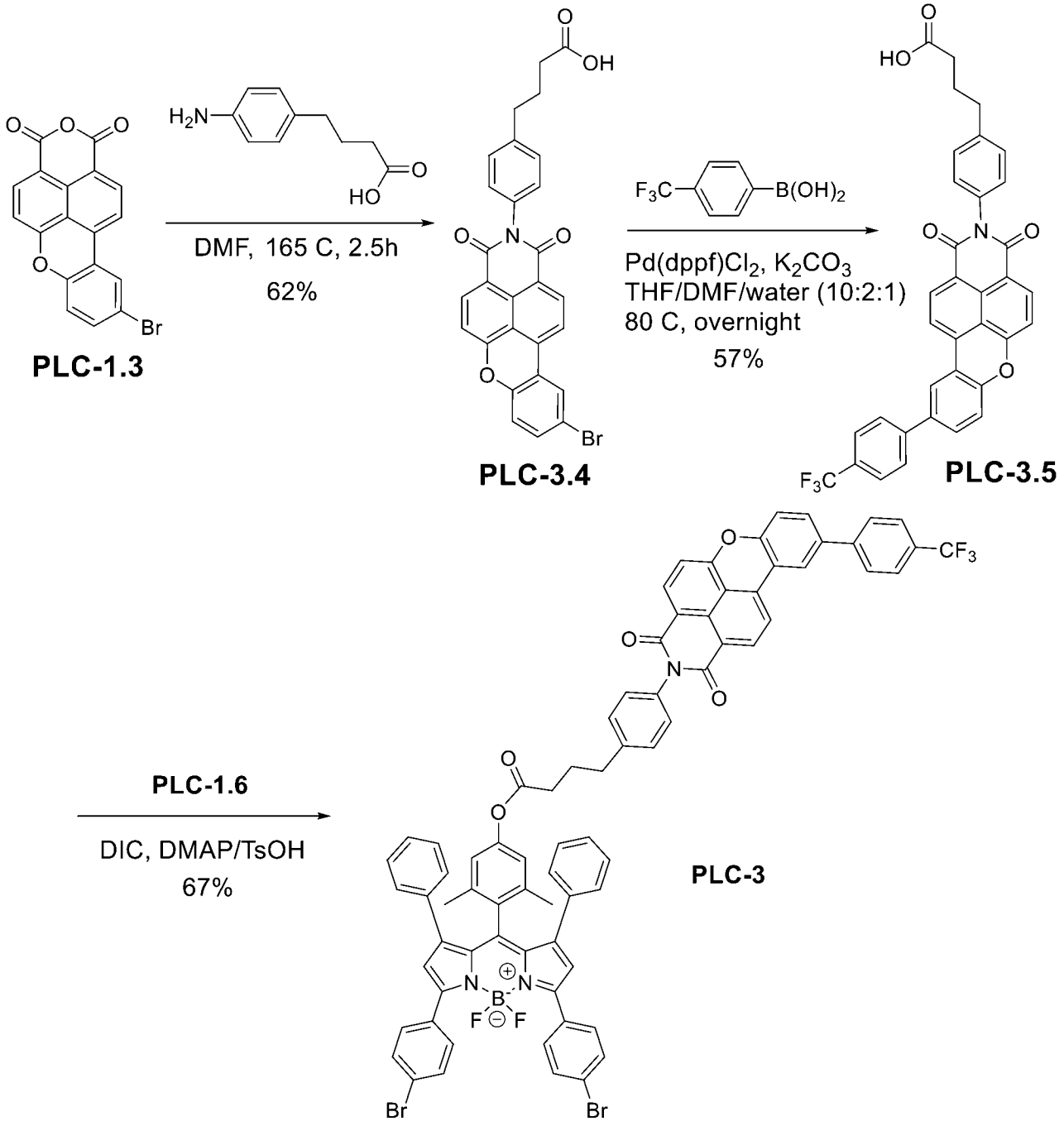
【０１０８】

化合物ＰＬＣ－１：ＤＣＭ（５ｍＬ）中のＰＬＣ－１．６（５０ｍｇ、０．０６４５ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（５０ｍｇ、０．０８９ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１５ｍＬ、０．９４５ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ｐ－ＴｓＯＨ（５０ｍｇ、０．１７ｍｍｏｌ）の混合物を、室温で一晩撹拌し、次いで２０ｍＬのＤＣＭで希釈し、シリカゲル上にロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から１００％のＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。主な所望の画分を収集した。減圧下で溶媒を除去し、メタノールでトリチュレートし、濾過して、暗紫色固体（４０ｍｇ、４７％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{74}H_{45}BBr_2F_5N_3O_5$についての計算値：１３１９．１９；実測値：１３１９。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ） δ ８．５９（ｄｄ，Ｊ＝１９．２，８．１Ｈｚ，２Ｈ）、８．２１（ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，１Ｈ）、８．０３（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ）、７．７８～７．６７（ｍ，９Ｈ）、７．５７～７．４３（ｍ，７Ｈ）、７．３２（ｄｄ，Ｊ＝１７．５，８．３Ｈｚ，３Ｈ）、７．００～６．８５（ｍ，６Ｈ）、６．７４～６．６３（ｍ，４Ｈ）、６．３８（ｓ，２Ｈ）、６．０２（ｓ，２Ｈ）、３．８１（ｓ，２Ｈ）、１．９６（ｓ，６Ｈ）。

【０１０９】

化合物ＰＬＣ－３の合成

【化４１】

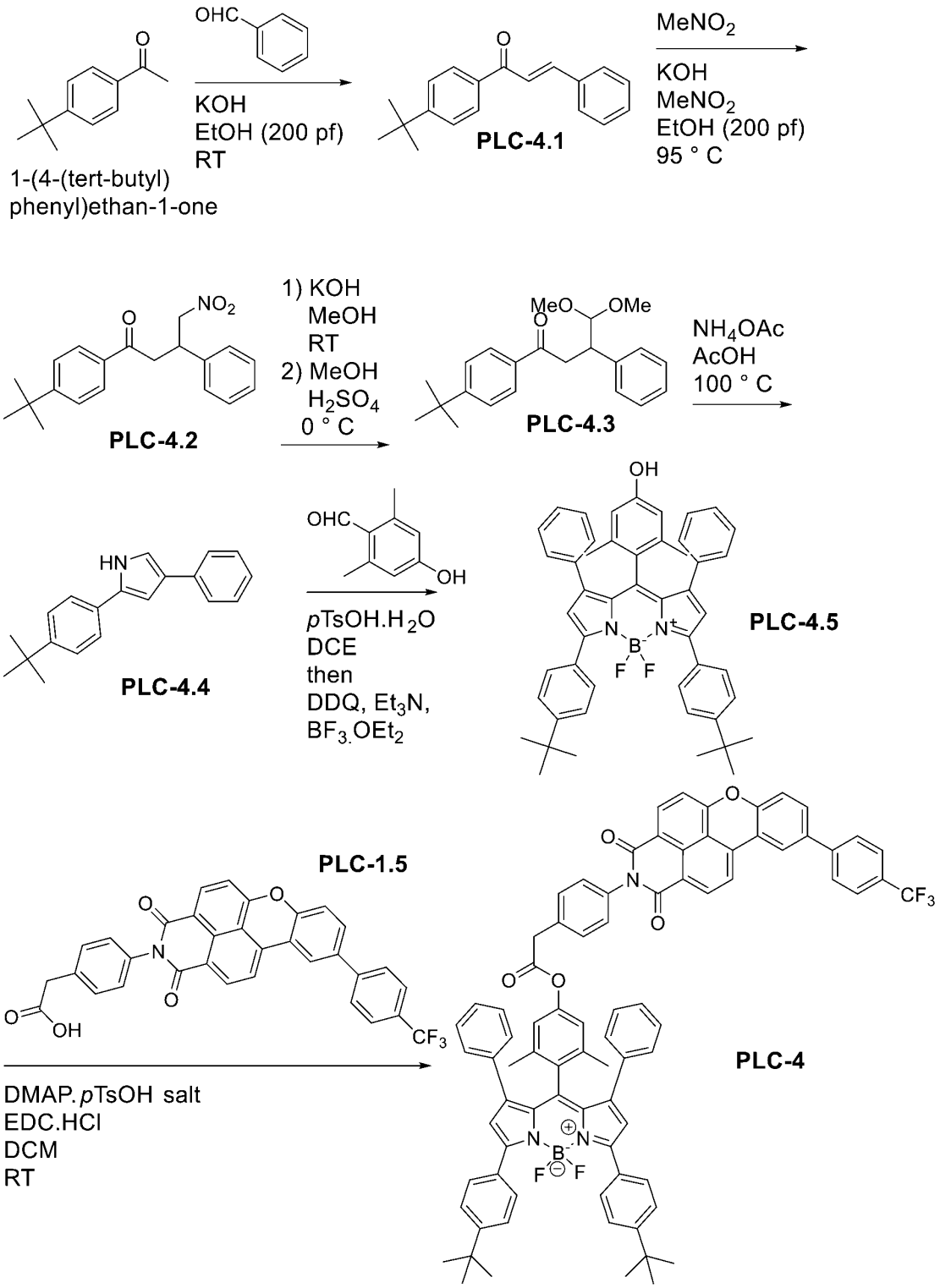


【０１１０】

化合物ＰＬＣ－３．４：１０ｍＬのＤＭＦ中のＰＬＣ－１．３（５５０ｍｇ、１．５ｍｍｏｌ）、４－（４－アミノフェニル）ブタン酸（５３７ｍｇ、３ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ（１２．２ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）の混合物をマイクロ波反応器内で１６５℃にて２．５時間加熱した。得られた溶液を撹拌しながら５０ｍＬのアセトンに滴下した。沈殿物を形成し、濾過し、６０℃の真空オーブン内で一晩乾燥すると、所望の生成物が黄褐色固体（０．４９ｇ、６２％の収率）として得られた。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{28}H_{18}BrNO_5$についての計算値＝５２７．０４；実測値：５２７。^1H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ　８．５４（ｄ，Ｊ＝２．３Ｈｚ，１Ｈ）、８．４１（ｄｄ，Ｊ＝９．９，８．０Ｈｚ，２Ｈ）、８．３３（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，１Ｈ）、７．７１（ｄｄ，Ｊ＝８．８，２．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．３９（ｄｄ，Ｊ＝８．６，４．２Ｈｚ，２Ｈ）、７．２５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．１７（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，２Ｈ）、２．６３～２．５５（ｍ，２Ｈ）、２．２７～２．１５（ｍ，２Ｈ）、１．８７～１

．７３（ｍ，２Ｈ）。
【０１１１】
化合物ＰＬＣ－３．５：ＴＨＦ／ＤＭＦ／水（３０ｍＬ／６ｍＬ／３ｍＬ）の共溶媒中のＰＬＣ－３．４（６４９ｍｇ、１．２３ｍｍｏｌ）、４－（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸（４６７ｍｇ、２．４６ｍｍｏｌ）、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（４５ｍｇ、０．０６ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（３４５ｍｇ、２．５ｍｍｏｌ）の混合物を脱気し、次いで８０℃で一晩加熱した。混合物を、３００ｍＬの酢酸エチル及び５０ｍＬの０．６Ｎ塩酸水溶液で後処理した。水相を酢酸エチル（１５０ｍＬ×３）で抽出した。有機相を収集し、ブライン（１００ｍＬ×２）で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、次いでシリカゲルにドライロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０．１％ＴＦＡを含む０％→８０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主な所望の画分を収集し、減圧下で溶媒を除去すると黄色固体（４１４ｍｇ、５７％の収率）が得られた。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ） δ ８．５５（ｄｄ，Ｊ＝１８．１，８．１Ｈｚ，２Ｈ）、８．１６（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．００（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ）、７．６８（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．１Ｈｚ，１Ｈ）、７．６６～７．５９（ｍ，２Ｈ）、７．４３（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．３２（ｔｔ，Ｊ＝８．２，４．２Ｈｚ，５Ｈ）、７．２０～７．１３（ｍ，２Ｈ）、２．７２（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ）、２．３９（ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，２Ｈ）、１．９９（ｑ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ）。
【０１１２】
化合物ＰＬＣ－３：ＤＣＭ（８ｍＬ）中のＰＬＣ－１．６（７７．５ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）、４－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）ブタン酸（１００ｍｇ、０．１７ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ｐ－ＴｓＯＨ（２９ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌し、次いで１０ｍＬのＤＣＭで希釈し、シリカゲル上にロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から５％のＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。主な所望の画分を収集し、減圧下で濃縮し、メタノールでトリチュレートし、濾過して暗赤色固体（９０ｍｇ、６７％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{76}H_{49}BBr_2F_5N_3O_5$についての計算値：１３４７．２１；実測値：１３４７。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ） δ ８．５７（ｄｄ，Ｊ＝１８．８，８．１Ｈｚ，２Ｈ）、８．２０（ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，１Ｈ）、８．０２（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ）、７．７２（ｄｔ，Ｊ＝８．６，２．７Ｈｚ，９Ｈ）、７．５７～７．４９（ｍ，４Ｈ）、７．４６（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．４１～７．３６（ｍ，２Ｈ）、７．３３（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．２６～７．１７（ｍ，２Ｈ）、７．０２～６．８４（ｍ，６Ｈ）、６．６８（ｄｔ，Ｊ＝６．９，１．４Ｈｚ，４Ｈ）、６．３８（ｓ，２Ｈ）、５．９９（ｓ，２Ｈ）、２．７６（ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，２Ｈ）、２．４７（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ）、２．０５（ｐ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，２Ｈ）、１．９６（ｓ，６Ｈ）。
【０１１３】
化合物ＰＬＣ－４の合成

【化４２】



【０１１４】

化合物ＰＬＣ－４．１：（（Ｅ）－１－（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）－３－フェニルプロパ－２－エン－１－オン）：１００ｍＬの回収フラスコに撹拌子を入れた。フラスコに１－（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）エタン－１－オン（１０．０ｍｍｏｌ、１．８３ｍＬ）、ベンズアルデヒド（１０．０ｍｍｏｌ、１．００ｍＬ）、及び２００プルーフエタノール（５ｍＬ）を加えた。混合物を室温で撹拌し、水（２．４ｍＬ）を加え、続いて５Ｍ　ＫＯＨ（１２．００ｍｍｏｌ、２．４ｍＬ）を４５秒間かけて滴下した。反応物を室温で６時間激しく撹拌した。反応混合物を水（５０ｍＬ）で希釈し、１０分間撹拌した。沈殿物を濾別し、水で洗浄した。吸引乾燥させ、次いでＤＣＭに溶解し

、真空で蒸発乾固した。灰白色の固体を２．３８６ｇ（９０％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{19}H_{20}O$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝２６５；実測値：２６５。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ８．０１～７．９５（ｍ，２Ｈ）、７．８０（ｄ，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．７０～７．６４（ｍ，２Ｈ）、７．５７（ｄ，Ｊ＝１１．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．５５～７．５２（ｍ，２Ｈ）、７．４９～７．４３（ｍ，３Ｈ）、１．３７（ｓ，９Ｈ）。

【０１１５】

化合物ＰＬＣ－４．２：（１－（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）－４－ニトロ－３－フェニルブタン－１－オン）：化合物ＰＬＣ－４．２を、９５℃で１時間にわたり、２００プルーフエタノール（１１ｍＬ）及びニトロメタン（１１ｍＬ）中の化合物ＰＬＣ－４．１（９．０１８ｍｍｏｌ、２．３８４ｇ）及びＫＯＨ（１．８０４ｍｍｏｌ、１０１ｍｇ）から、ＰＬＣ－２．２（下記参照）と同様に合成した。粗反応混合物を水（１００ｍＬ）とＥｔＯＡｃ（１００ｍＬ）との間で分けた。少量のＮａＣｌを加えてエマルジョンを破壊した。有機層を$MgSO_4$で乾燥させ、濾過し、真空で蒸発乾固した。褐色の油状物を２．７８４ｇ（９５％の収率）得る。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{20}H_{23}NO_3$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３２６；実測値：３２６。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ７．９０～７．８３（ｍ，２Ｈ）、７．５２～７．４６（ｍ，２Ｈ）、７．４０～７．３４（ｍ，２Ｈ）、７．３４～７．２６（ｍ，３Ｈ）、４．８５（ｄｄ，Ｊ＝１２．５，６．３Ｈｚ，１Ｈ）、４．６９（ｄｄ，Ｊ＝１２．５，８．３Ｈｚ，１Ｈ）、４．２１（ｔｔ，Ｊ＝８．１，６．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．４７（ｄｄ，Ｊ＝１７．８，６．１Ｈｚ，１Ｈ）、３．３９（ｄｄ，Ｊ＝１７．８，７．８Ｈｚ，１Ｈ）、１．３４（ｓ，９Ｈ）。

【０１１６】

化合物ＰＬＣ－４．４：（２－（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）－４－フェニル－１Ｈ－ピロール）：

ＰＬＣ－４．２（６．８２２ｍｍｏｌ、２．２２０ｇ）を乾燥ＴＨＦ（７５ｍＬ）及び乾燥ＭｅＯＨ（４０ｍＬ）中のＫＯＨ（１７．６６ｍｍｏｌ、９９１ｍｇ）で処理し、次いでこの溶液を乾燥メタノール（４０ｍＬ）及び９６％ H_2SO_4（８．５ｍＬ）の氷冷混合物中に滴下した。添加後、反応物を室温まで温めた。反応物を室温で更に１時間保持した。ＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応溶液を砕いた氷に注ぎ、ＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相をH_2O中１０％（重量／重量）Na_2CO_3で洗浄し、次いでブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4で乾燥させた後、溶液を真空ロータリーエバポレーター下で濃縮し、油状物として所望の生成物ＰＬＣ－４．３を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。粗生成物は、ＬＣＭＳ及びＮＭＲによりジメチルアセタールであることを確認した。粗アセタールを酢酸（１５ｍＬ）に溶解し、酢酸アンモニウム（３３．１５５ｍｍｏｌ）で処理した。１００℃で一晩加熱した後、反応混合物を室温に冷却し、水を加えた。生じた沈殿物を濾別し、ＤＣＭに溶解し、$MgSO_4$で乾燥させた。粗沈殿物を約２０ｇのシリカゲル上に蒸発させ、このシリカをローダー内に置いた。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（１２０ｇ、固形分、平衡化２０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン、溶離０％（２ＣＶ）から２０％のＥｔＯＡｃ／ヘキサン（１５ＣＶ））で精製した。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。明青紫色の固体として所望の生成物ＰＬＣ－４．４ １４５２ｍｇ（化合物ＰＬＣ ４．２から７７．３％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{20}H_{21}N$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝２７６；実測値：２７６。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ８．５１（ｓ，１Ｈ）、７．６３～７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．５０～７．４１（ｍ，４Ｈ）、７．３８（ｔ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ）、７．２６～７．１９（ｍ，１Ｈ）、７．１６（ｄｄ，Ｊ＝２．７，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、６．８０（ｄｄ，Ｊ＝２．７，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、１．３６（ｓ，９Ｈ）。

【０１１７】

化合物ＰＬＣ－４．５：（４－（３，７－ビス（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）

－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール）：ＰＬＣ－４．５を、ＰＬＣ－４．４（１．００ｍｍｏｌ、２７５ｍｇ）、及び４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（０．５００ｍｍｏｌ、７５ｍｇ）、及びｐＴｓＯＨ・H_2O（０．２００ｍｍｏｌ、３８ｍｇ）、次いでＤＤＱ（０．８５０ｍｍｏｌ、１９３ｍｇ）及び２×Et_3N（４．００ｍｍｏｌ、０．５６ｍＬ）及びBF_3・OEt_2（６．００ｍｍｏｌ、０．７４ｍＬ）から、乾燥ＤＣＥ（５０ｍＬ）中にて６０℃、次いで５０℃で、ＰＬＣ－２．５（下記参照）と同様に合成した。粗反応混合物をヘキサンで希釈し、ローダー内の約２０ｇのシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（１２０ｇ、固形分、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン、溶離０％（２ＣＶ）から２０％のＥｔＯＡｃ／ヘキサン（２０ＣＶ））により精製した。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。深赤色の固体を２１９ｍｇ（３０％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{49}H_{47}BF_2N_2O$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝７２９；実測値：７２９。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ７．９６～７．８９（ｍ，４Ｈ）、７．５６～７．４６（ｍ，４Ｈ）、７．０５～６．９８（ｍ，２Ｈ）、６．９８～６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．８６～６．７６（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、５．７０（ｓ，２Ｈ）、４．２１（ｓ，１Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）、１．３８（ｓ，１８Ｈ）。

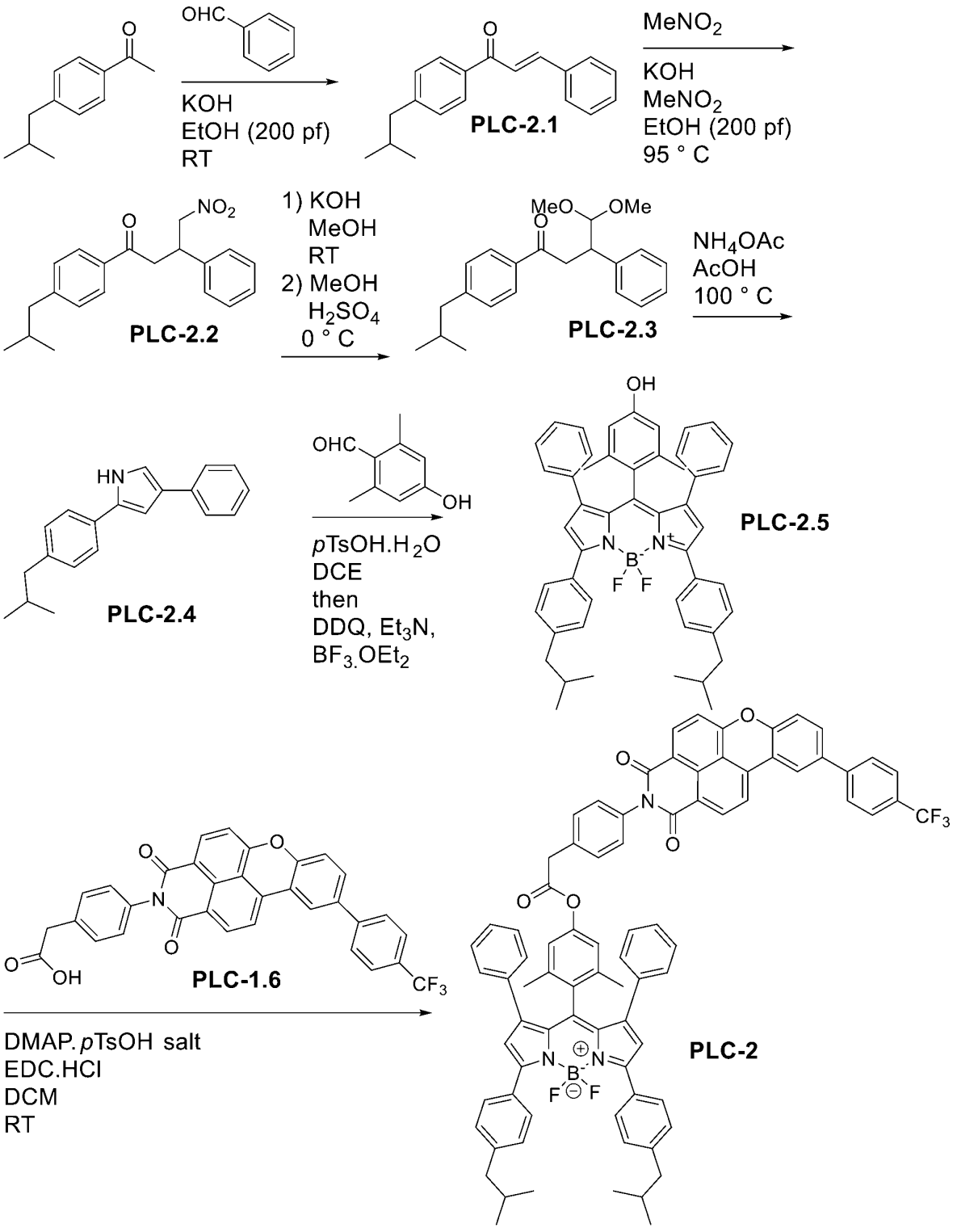
【０１１８】

化合物ＰＬＣ－４：（４－（３，７－ビス（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＰＬＣ－４をＰＬＣ－４．５（０．０７５ｍｍｏｌ、５５ｍｇ）、ＰＬＣ－１．５（０．１１３ｍｍｏｌ、６４ｍｇ）、ＤＭＡＰ・ｐＴｓＯＨ塩（０．１１０８ｍｍｏｌ、３３ｍｇ）、及びＥＤＣ・ＨＣｌ（０．０８３１ｍｍｏｌ、１６ｍｇ）からＰＬＣ－２（下記参照）と同様に合成した。粗反応混合物をヘキサンで希釈し、ローダー内の約２０ｇのシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（８０ｇ、固形分、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン、溶離０％（２ＣＶ）から５０％のＥｔＯＡｃ／ヘキサン（３０ＣＶ））により精製した。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。深赤色の固体を８１ｍｇ（収率８４％）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝１２７６；実測値：１２７６。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ８．７０（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ）、８．６５（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、８．２９（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．１１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．９３（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，４Ｈ）、７．８６～７．７４（ｍ，５Ｈ）、７．６４～７．４８（ｍ，７Ｈ）、７．４８～７．３５（ｍ，３Ｈ）、７．０９～６．９１（ｍ，６Ｈ）、６．８３～６．７４（ｍ，４Ｈ）、６．５２（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、２．０６（ｓ，６Ｈ）、１．３８（ｓ，１８Ｈ）。

【０１１９】

化合物ＰＬＣ－２の合成：

【化４３】



【０１２０】

化合物ＰＬＣ－２．１：（（Ｅ）－１－（４－イソブチルフェニル）－３－フェニルプロパ－２－エン－１－オン）：ＰＬＣ－２．１は、２００プルーフＥｔＯＨ（１０ｍＬ）及び水（４．７０ｍＬ）中の１－（４－イソブチルフェニル）エタン－１－オン（１９．５７ｍｍｏｌ、３．５４０ｇ）、ベンズアルデヒド（１９．５７ｍｍｏｌ、２．０７７ｇ）及び５Ｎ　ＮａＯＨ／水（２３．４８ｍｍｏｌ、４．７０ｍＬ）からＰＬＣ－４．１と同様に合成した。灰白色の固体を４．８４４ｇ（９４％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{19}H_{20}O$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝２６５；実測値：２６５。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　７．９９～７．９２（ｍ，２Ｈ）、７．８０（ｄ

，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．７１～７．６４（ｍ，２Ｈ）、７．５６（ｄ，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．４５（ｐ，Ｊ＝３．５Ｈｚ，３Ｈ）、７．３４～７．２８（ｍ，２Ｈ）、２．５７（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）、１．９２（ｈｅｐｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，１Ｈ）、０．９３（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１２１】

化合物ＰＬＣ－２．２：（１－（４－イソブチルフェニル）－４－ニトロ－３－フェニルブタン－１－オン）：ＰＬＣ－２．２を、９５℃で、ニトロメタン（１５ｍＬ）及び２００プルーフエタノール（１５ｍＬ）中のＰＬＣ－４．１（１８．３２３ｍｍｏｌ、４．８４４ｇ）及びＫＯＨ（２．３４６ｍｍｏｌ、１３７ｍｇ）からＰＬＣ－４．２と同様に合成した。ＰＬＣ－４．２と同様に反応混合物を後処理し、褐色の油状物（これは室温で非常にゆっくりと固化した）を５．７５３ｇ（９７％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{20}H_{23}NO_3$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３２６；実測値：３２６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　７．８７～７．８０（ｍ，２Ｈ）、７．４１～７．３３（ｍ，２Ｈ）、７．３３～７．２７（ｍ，３Ｈ）、７．２５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ）、４．８５（ｄｄ，Ｊ＝１２．５，６．３Ｈｚ，１Ｈ）、４．６９（ｄｄ，Ｊ＝１２．５，８．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２０（ｔｔ，Ｊ＝８．２，６．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．４７（ｄｄ，Ｊ＝１７．９，６．１Ｈｚ，１Ｈ）、３．３９（ｄｄ，Ｊ＝１７．９，７．８Ｈｚ，１Ｈ）、２．５３（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）、１．８９（ｈｅｐｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，１Ｈ）、０．９０（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１２２】

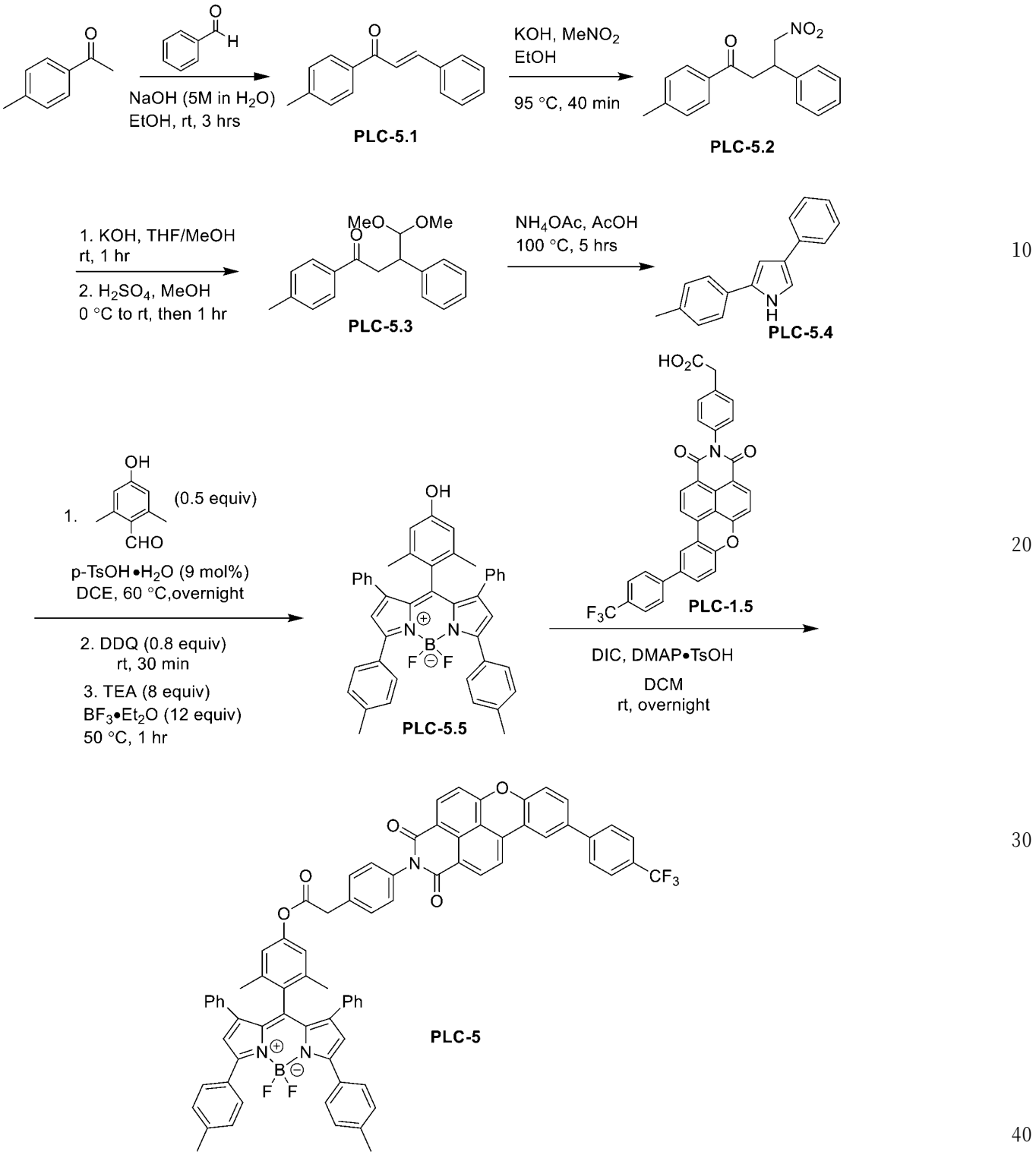
化合物ＰＬＣ－２．３：（２－（４－イソブチルフェニル）－４－フェニル－１Ｈ－ピロール）：ＰＬＣ－２．３を、乾燥ＴＨＦ（２００ｍＬ）及び乾燥メタノール（１００ｍＬ）中のＰＬＣ－２．２（１７．６７０ｍｍｏｌ、５．５７０ｇ）及びＫＯＨ（４５．７６５ｍｍｏｌ、２．５６８ｇ）、次いで９６％H_2SO_4（２２ｍＬ）及び乾燥ＭｅＯＨ（１００ｍＬ）から０℃でＰＬＣ－４．３と同様に合成した。粗生成物をＰＬＣ－４．３と同様に精製した。青紫色の固体を２．９８１ｇ（ＰＬＣ－２．２から６１％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{20}H_{21}N$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝２７６；実測値：２７６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　８．５１（ｓ，１Ｈ）、７．６１～７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．４８～７．４２（ｍ，２Ｈ）、７．３８（ｔ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ）、７．２６～７．１７（ｍ，３Ｈ）、７．１６（ｄｄ，Ｊ＝２．７，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、６．８０（ｄｄ，Ｊ＝２．８，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、２．５０（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）、１．８９（ｈｅｐｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，１Ｈ）、０．９３（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１２３】

化合物ＰＬＣ－２．４：（４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール）：ＰＬＣ－２．４を、ＰＬＣ－２．３（２．００ｍｍｏｌ、５５１ｍｇ）、４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（１．００ｍｍｏｌ、１５０ｍｇ）、及び$pTsOH\cdot H_2O$（０．３００ｍｍｏｌ、５７ｍｇ）、次いで、ＤＤＱ（１．７０ｍｍｏｌ、３８６ｍｇ）及び２×Et_3N（８．０００ｍｍｏｌ、１．１２ｍＬ）及び$BF_3\cdot OEt_2$（１２．００ｍｍｏｌ、１．４８ｍＬ）から、乾燥ＤＣＥ（５０ｍＬ）中にて６０℃、次いで５０℃で、ＰＬＣ－４．４と同様に合成した。化合物をＰＬＣ－４．４と同様に精製して、深赤色の固体を２１９ｍｇ（３０％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{49}H_{47}BF_2N_2O$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝７２９；実測値７２９。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　７．８７（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ）、７．２６（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，４Ｈ）、７．０５～６．９８（ｍ，２Ｈ）、６．９８～６．８９（ｍ，４Ｈ）、６．８３～６．７５（ｍ，４Ｈ）、６．５０（ｓ，２Ｈ）、５．７０（ｓ，２Ｈ）、４．１９（ｓ，１Ｈ）、２．５５（ｄ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，４Ｈ）、２．０３～１．８４（ｍ，８Ｈ）、０．９４（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０１２４】
化合物ＰＬＣ－２：（４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＰＬＣ－２を、ＰＬＣ－２．５（０．０７５ｍｍｏｌ、５５ｍｇ）、ＰＬＣ－１．６（０．１１３ｍｍｏｌ、６４ｍｇ）、ＤＭＡＰ・ｐＴｓＯＨ塩（０．１１０８ｍｍｏｌ、３３ｍｇ）及びＥＤＣ・ＨＣｌ（０．０８３１ｍｍｏｌ、１６ｍｇ）からＰＬＣ－４と同様に合成した。生成物をＰＬＣ－４と同様に精製して、深赤色の固体を７４ｍｇ（７７％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝１２７６；実測値：１２７６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ８．７０（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，１Ｈ）、８．６５（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．２９（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．１１（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ）、７．８９（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，４Ｈ）、７．８４～７．７７（ｍ，５Ｈ）、７．６２～７．５７（ｍ，２Ｈ）、７．５５（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．４２（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．４１～７．３６（ｍ，２Ｈ）、７．２７（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，４Ｈ）、７．０８～６．９３（ｍ，６Ｈ）、６．８２～６．７３（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、２．５５（ｄ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，４Ｈ）、２．０５（ｓ，６Ｈ）、１．９２（ｈｅｐｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，２Ｈ）、０．９５（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，１２Ｈ）。
【０１２５】
化合物ＰＬＣ－５の合成

【化４４】



【０１２６】

化合物ＰＬＣ－５．１：（Ｅ）－３－フェニル－１－（ｐ－トリル）プロパ－２－エン－１－オン：２００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物（４－メチルフェニル）メチルケトン（１０．０ｇ、７４．５ｍｍｏｌ）及びベンズアルデヒド（８．３ｇ、７８．２ｍｍｏｌ）をＥｔＯＨ（１００ｍｌ）とともに加えた。この溶液に、ＮａＯＨ（１７．９ｍＬ、$Ｈ_2Ｏ$中５Ｍ）を滴下して加えた。添加後、反応混合物を室温で３時間保持した。ＴＬＣ及びＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応混合物を５０ｍＬの$Ｈ_2Ｏ$で希釈した。生成物を真空濾過により収集し、５０ｍＬの$Ｈ_2Ｏ$／１０ｍＬのＥｔＯＨで洗浄し、次いで凍結乾燥により更に乾燥し、ＰＬＣ－５．１を更に精製せずに次の

工程のための白色固体（１５．５ｇ、９３％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{16}H_{14}O$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝２２２；実測値：２２２。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）、７．９４（ｍ，２Ｈ）、７．８１（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．６５（ｍ，２Ｈ）、７．５４（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．４２（ｍ，３Ｈ）、７．３１（ｍ，２Ｈ）、２．４４（ｓ，３Ｈ）。

【０１２７】

化合物ＰＬＣ－５．２：４－ニトロ－３－フェニル－１－（ｐ－トリル）ブタン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物ＰＬＣ－５．１（４．０ｇ、１８．０ｍｍｏｌ）、ニトロメタン（２０ｍＬ）及びＥｔＯＨ（２０ｍＬ）を加えた。混合物にＫＯＨ（２０１．９ｍｇ、３．６ｍｍｏｌ）を加えた。反応混合物を室温で脱気し、次いで９５℃まで加熱し、この温度で４０分間保持した。ＬＣＭＳを用いて反応をモニターした。完了後、反応物を室温に冷却し、H_2O（２００ｍｌ）を加えることによって後処理した。溶液をＥｔＯＡｃ（１５０ｍＬ×３）で抽出した。水相からの有機相の分離を助けるために抽出中に少量のＮａＣｌを加えた。合わせた有機相を無水Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、褐色の液体としてＰＬＣ－５．２を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。定量的収率。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{17}H_{17}NO_3$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝２８３；実測値：２８３。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８３（ｍ，２Ｈ）、７．３２（ｍ，７Ｈ）、４．８５（ｄｄ，Ｊ＝１２．４Ｈｚ，６．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．６８（ｄｄ，Ｊ＝１２．４Ｈｚ，８．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２０（ｍ，１Ｈ）、３．４２（ｑｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，６．０Ｈｚ，２Ｈ）、２．４２（ｓ，３Ｈ）。

【０１２８】

化合物ＰＬＣ－５．３：４，４－ジメトキシ－３－フェニル－１－（ｐ－トリル）ブタン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物ＰＬＣ－５．２（５．１ｇ、１８．０ｍｍｏｌ）、ＴＨＦ（２００ｍＬ）及びＭｅＯＨ（１０２ｍｌ）を加えた。この溶液に、ＫＯＨ（２．５ｇ、４５．０ｍｍｏｌ）を一度に加えた。溶液を室温で１時間保持した。一方、ＭｅＯＨ（１０６ｍＬ）中のH_2SO_4（２２ｍＬ）の溶液を０℃に冷却した。次いで、前の溶液を、０℃で追加の漏斗を介して、H_2SO_4溶液に滴下して加えた。添加後、反応物を室温まで温めた。反応物を室温で更に１時間保持した。ＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応溶液を砕いた氷に注ぎ、ＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相をH_2O中１０％（重量／重量）Na_2CO_3で洗浄し、次いでブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4で乾燥させた後、溶液を真空ロータリーエバポレーター下で濃縮し、褐色油状物としてＰＬＣ－５．３を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{19}H_{22}O_3$（［Ｍ－Ｈ］－）についての計算値＝２５２；実測値：２５２。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８２（ｍ，２Ｈ）、７．２８（ｍ，７Ｈ）、４．４６（ｄ，Ｊ＝５．６Ｈｚ，１Ｈ）、３．７０（ｍ，１Ｈ）、３．５０（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，５．６Ｈｚ，１Ｈ）、３．３５（ｓ，３Ｈ）、３．３４（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，８．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．２９（ｓ，３Ｈ）、２．４１（ｓ，３Ｈ）。

【０１２９】

化合物ＰＬＣ－５．４：４－フェニル－２－（ｐ－トリル）－１Ｈ－ピロール：１００ｍｌのフラスコに、ＡｃＯＨ（２１．５ｍＬ）中のＰＬＣ－５．３（５．４ｇ、１８．０ｍｍｏｌ）及びNH_4・ＯＡｃ（６．７ｇ、８７．５ｍｍｏｌ）を入れた。溶液を室温で脱気した。次いで、１００℃まで加熱し、この温度で５時間撹拌し続けた。ＴＬＣ（ヘキサン中の５０％ＥｔＯＡｃ）は反応の完了を示した。反応混合物を、H_2O（１５０ｍＬ）の添加によりクエンチし、ＤＣＭ（１５０ｍＬ×３）で抽出した。合わせた有機相を飽和$NaHCO_3$及びブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4上で乾燥した後、溶液をロータリーエバポレーター下で濃縮し、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な化合物ＰＬＣ－５．４を明紫色の固体（３．５ｇ、３段階にわたり８２％の収率）として得た。ＭＳ

（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{17}H_{15}N$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝２３３；実測値：２３３。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$） δ ８．５０（ｓ，１Ｈ）、７．５８（ｍ，２Ｈ）、７．４３（ｍ，２Ｈ）、７．３８（ｍ，２Ｈ）、７．２３（ｍ，３Ｈ）、７．１６（ｍ，１Ｈ）、６．７９（ｍ，１Ｈ）、２，３８（ｓ，３Ｈ）。

【０１３０】

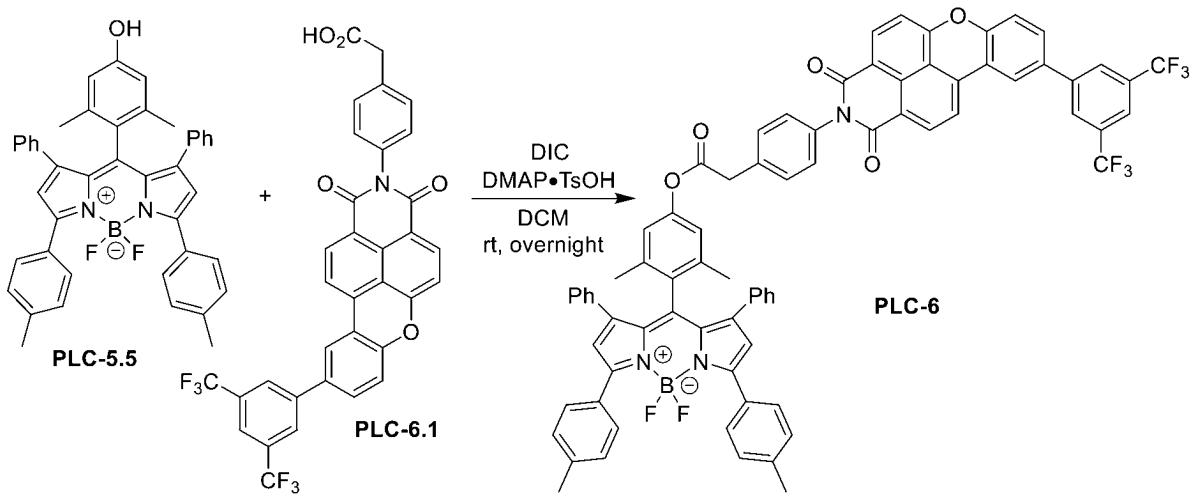
化合物ＰＬＣ－５．５：４－（５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－３，７－ジ－ｐ－トリル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに空気凝縮器及び撹拌子を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－５．４（５３０．０ｍｇ、２．３ｍｍｏｌ）及び４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（１７０．６ｍｇ、１．１ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ジクロロエタン（ＤＣＥ、２５ｍｌ）を加えた。反応混合物に３０分間Ａｒを散布し、次いでｐ－ＴｓＯＨ・H_2O（３８．０ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）を加えた。反応溶液を６０℃まで加熱し、一晩この温度に保持した。次いで、反応物を室温に冷却し、ＤＤＱ（４１２．０ｍｇ、１．８ｍｍｏｌ）を加えた。反応物を室温で３０分間保持した。その後、BF_3・OEt_2（０．８４ｍＬ、６．８ｍｍｏｌ）及びEt_3N（０．６３ｍＬ、４．６ｍｍｏｌ）を室温で加えた。反応混合物を５０℃まで加熱し、この温度で１時間保持した。更なるBF_3・OEt_2（１．２ｍＬ）及びEt_3N（０．８ｍＬ）を室温で加えた。反応混合物を更に１時間５０℃に保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋なＰＬＣ－５．５を暗紫色から金色の固体（３３３．０ｍｇ、４５％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{43}H_{35}BF_2N_2O$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝６４４；実測値：６４４。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、７．８３（ｍ，４Ｈ）、７．３０（ｍ，４Ｈ）、７．０１（ｍ，２Ｈ）、６．９３（ｍ，４Ｈ）、６．７９（ｍ，４Ｈ）、６．４５（ｓ，２Ｈ）、５．７０（ｓ，２Ｈ）、４．２１（ｓ，１Ｈ）、２．４４（ｓ，６Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）。

【０１３１】

化合物ＰＬＣ－５：４－（５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－３，７－ジ－ｐ－トリル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物１６４４－３１（６５．０ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）、１６２１－２９（８４．５ｍｇ、０．１５ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（５０．５ｍｇ、０．４０ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（５８．８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（７ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応の完了後、反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＤＣＭ（２０％→１００％）及びＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な１６４４－３２を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１０ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－５（６１．０ｍｇ、収率５１％）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{76}H_{51}BF_5N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝１１９２；実測値：１１９２。^{1}H ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、８．７０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２９（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．８２（ｍ，９Ｈ）、７．５８（ｍ，３Ｈ）、７．４０（ｍ，３Ｈ）、７．３０（ｍ，４Ｈ）、６．９９（ｍ，６Ｈ）、６．７８（ｍ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、２．４４（ｓ，６Ｈ）、２．０６（ｓ，６Ｈ）。

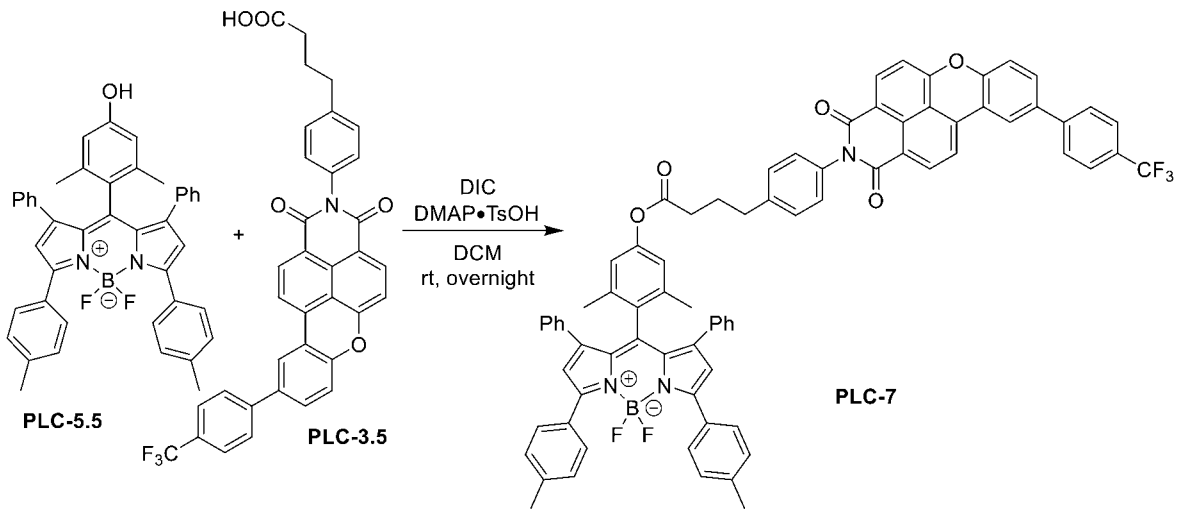
【０１３２】

化合物ＰＬＣ－６の合成
【化４５】



【０１３３】
化合物ＰＬＣ－６：４－（５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－３，７－ジ－ｐ－トリル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物ＰＬＣ－５．５（６５．０ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）、化合物６．１（９５．０ｍｇ、０．１５ｍｍｏｌ、２０２２年９月２３日に出願された国際出願ＰＣＴ／ＵＳ２０２２／０７６９１２号における合成手順を参照されたい）、ＤＩＣ（５０．５ｍｇ、０．４０ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（５８．８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（７ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％→１４％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーで精製し、純粋なＰＬＣ－６を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１０ｍｌ）でトリチュレートし、１６４４－３４（４８．０ｍｇ、３８％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{77}H_{50}BF_8N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝１２６０；実測値：１２６０。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、８．７１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２８（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．１５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．１１（ｂｓ，２Ｈ）、７．９６（ｂｓ，１Ｈ）、７．８３（ｍ，４Ｈ）、７．８２（ｄｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．５９（ｍ，３Ｈ）、７．４２（ｍ，３Ｈ）、７．３０（ｍ，４Ｈ）、６．９９（ｍ，６Ｈ）、６．７８（ｍ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、２．４４（ｓ，６Ｈ）、２．０６（ｓ，６Ｈ）。
【０１３４】
化合物ＰＬＣ－７の合成

【化４６】



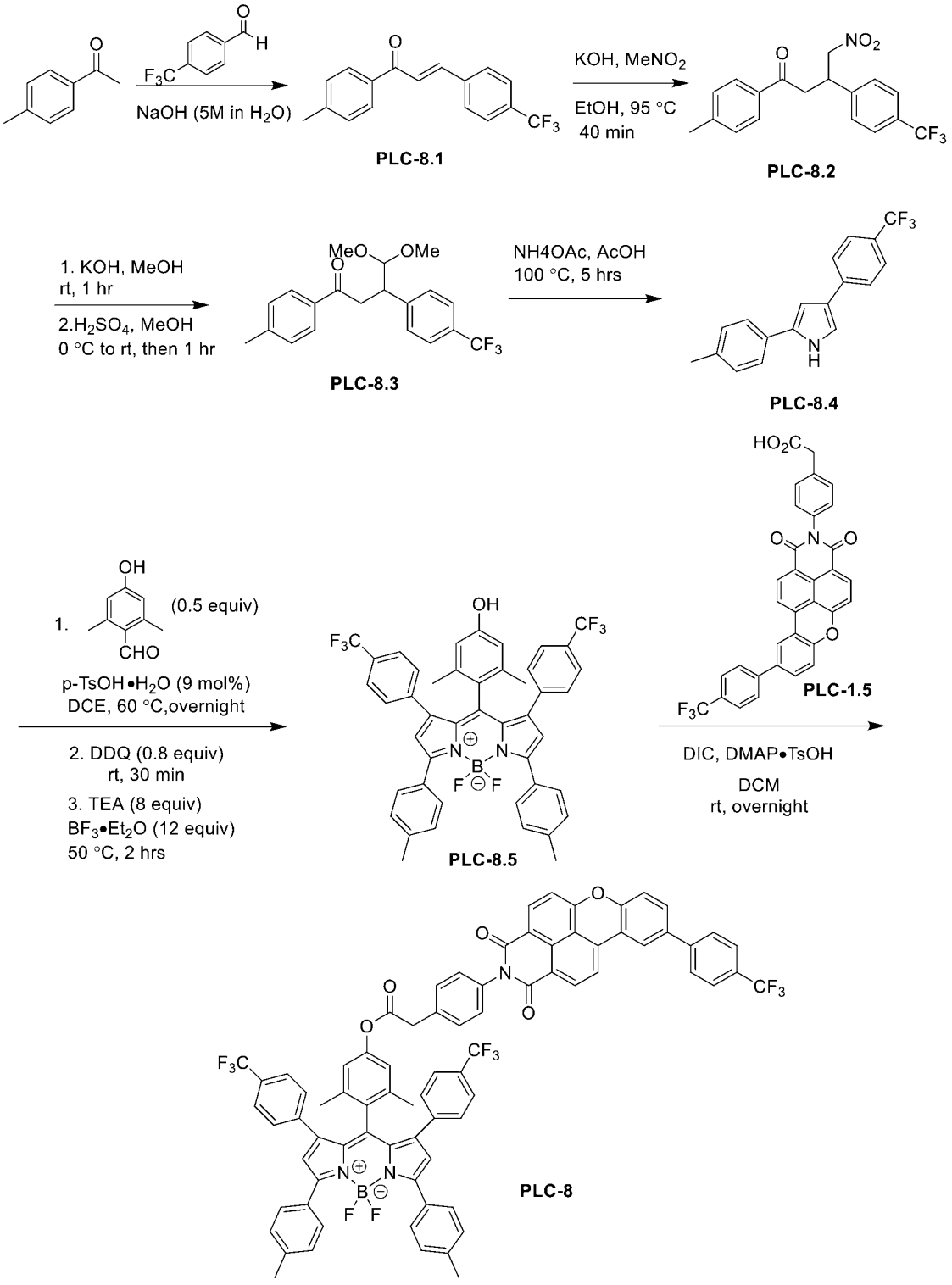
【０１３５】

化合物ＰＬＣ－７：４－（５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－３，７－ジ－ｐ－トリル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル４－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）ブタノエート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物ＰＬＣ－５．５（６５．０ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）、ＰＬＣ－３．５（８９．０ｍｇ、０．１５ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（５０．５ｍｇ、０．４０ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（５８．８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（７ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＥｔＯＡｃ（０％→６０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーで精製し、純粋なＰＬＣ－７を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１０ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－７（１１５．０ｍｇ、９４％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{78}H_{55}BF_5N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝１２２０；実測値：１２２０。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、８．６０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．５５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２０（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．０３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．７３（ｍ，９Ｈ）、７．４６（ｄ，Ｊ＝２．８Ｈｚ，１Ｈ）、７．３８（ｍ，２Ｈ）、７．３４（ｄ，Ｊ＝２．８Ｈｚ，１Ｈ）、７．２２（ｍ，５Ｈ）、７．１９（ｄｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、６．９１（ｍ，６Ｈ）、６．６９（ｍ，４Ｈ）、６．３７（ｓ，２Ｈ）、５．９９（ｓ，２Ｈ）、２．７７（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ）、２．４７（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ）、２．３５（ｓ，６Ｈ）、２．０５（ｍ，２Ｈ）、１．９６（ｓ，６Ｈ）。

【０１３６】

化合物ＰＬＣ－８の合成

【化４７】



【０１３７】

化合物ＰＬＣ－８．１：（Ｅ）－１－（ｐ－トリル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）プロパ－２－エン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物（４－メチルフェニル）メチルケトン（２．０ｇ、１４．９ｍｍｏｌ）及び４－トリフルオロメチルベンズアルデヒド（２．７ｇ、１５．６ｍｍｏｌ）をＥｔＯＨ（１５ｍｌ）とともに加えた。この溶液に、ＮａＯＨ（３．６ｍＬ、H_2O中５Ｍ）を滴下して加えた。添加後、反応混合物を室温で１時間保持した。ＴＬＣ及びＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応混合物を５０ｍＬのH_2Oで希釈した。生成物を真空濾過により収集し、５０ｍＬのH_2Oで洗浄し、次いで凍結乾燥により更に乾燥し、ＰＬＣ－

８．１を更に精製せずに次の工程のための白色固体として（４．２５ｇ、９８％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{17}H_{13}F_3O$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝２９０；実測値：２９０。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）、７．９４（ｍ，２Ｈ）、７．８３（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．７６（ｍ，２Ｈ）、７．６９（ｍ，２Ｈ）、７．６０（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．３５（ｍ，２Ｈ）、２．４４（ｓ，３Ｈ）。

【０１３８】

化合物ＰＬＣ－８．２：４－ニトロ－１－（ｐ－トリル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－８．１（２．０ｇ、６．９ｍｍｏｌ）、ニトロメタン（８ｍＬ）及びＥｔＯＨ（８ｍＬ）を加えた。混合物に、ＫＯＨ（７７．４ｍｇ、１．４ｍｍｏｌ）を加えた。反応混合物を室温で脱気し、次いで９５℃まで加熱し、この温度で３０分間保持した。ＬＣＭＳを用いて反応をモニターした。完了後、反応物を室温に冷却し、H_2O（１５０ｍｌ）を加えることによって後処理した。溶液をＥｔＯＡｃ（１００ｍＬ×３）で抽出した。水相からの有機相の分離を助けるために抽出中に少量のＮａＣｌを加えた。合わせた有機相を無水Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、褐色の液体としてＰＬＣ－８．２を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。定量的収率。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{18}H_{16}F_3NO_3$についての計算値（［Ｍ＋Ｈ］＋）＝３５２；実測値：３５２。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８１（ｍ，２Ｈ）、７．６１（ｍ，２Ｈ）、７．４３（ｍ，２Ｈ）、７．２８（ｍ，２Ｈ）、４．８８（ｄｄ，Ｊ＝１２．８Ｈｚ，６．０Ｈｚ，１Ｈ）、４．７１（ｄｄ，Ｊ＝１２．８Ｈｚ，８．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２８（ｍ，１Ｈ）、３．４２（ｑｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，６．４Ｈｚ，２Ｈ）、２．４２（ｓ，３Ｈ）。

【０１３９】

化合物ＰＬＣ－８．３：４，４－ジメトキシ－１－（ｐ－トリル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン：２５０ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコにＰＬＣ－８．２（２．４ｇ、６．９ｍｍｏｌ）、ＴＨＦ（７７ｍＬ）及びＭｅＯＨ（３９ｍｌ）を加えた。溶液にＫＯＨ（９６７．９ｍｇ、１７．３ｍｍｏｌ）を一度に加えた。溶液を室温で１時間保持した。一方、ＭｅＯＨ（４１ｍＬ）中のH_2SO_4（９ｍＬ）の溶液を０℃に冷却した。次いで、前の溶液を、０℃で追加の漏斗を介して、H_2SO_4溶液に滴下して加えた。添加後、反応物を室温まで温めた。反応物を室温で更に１時間保持した。ＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応溶液を砕いた氷に注ぎ、ＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相をH_2O中１０％（重量／重量）Na_2CO_3で洗浄し、次いでブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4で乾燥させた後、溶液を真空ロータリーエバポレーター下で濃縮し、褐色油状物としてＰＬＣ－８．３を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{20}H_{21}F_3O_3$（［Ｍ－ＯＭｅ］＋）＝３３５；実測値：３３５。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８２（ｍ，２Ｈ）、７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．４６（ｍ，２Ｈ）、７．２６（ｍ，２Ｈ）、４．４６（ｄ，Ｊ＝５．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．７８（ｔｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，５．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．５３（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，４．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．３７（ｓ，３Ｈ）、３．３６（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，８．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．３１（ｓ，３Ｈ）、２．４１（ｓ，３Ｈ）。

【０１４０】

化合物ＰＬＣ－８．４：２－（ｐ－トリル）－４－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－ピロール：１００ｍｌのフラスコに、ＡｃＯＨ（８．５ｍＬ）中のＰＬＣ－８．３（２．５ｇ、６．９ｍｍｏｌ）及びNH_4・ＯＡｃ（２．６ｇ、３３．５ｍｍｏｌ）を入れた。溶液を室温で脱気した。次いで、１００℃まで加熱し、この温度で５時間撹拌し続けた。ＴＬＣ（ヘキサン中の５０％ＥｔＯＡｃ）は反応の完了を示した。反応混合物を、H_2O（４０ｍＬ）の添加によりクエンチし、ＤＣＭ（６０ｍＬ×３）で抽出した。合わせた有機相を飽和$NaHCO_3$及びブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4上で

乾燥した後、溶液をロータリーエバポレーター下で濃縮し、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋なＰＬＣ－８．４を青色固体（１．４ｇ、３段階にわたり６５％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{18}H_{14}F_3N$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝３００；実測値：３００。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）δ　８．５９（ｓ，１Ｈ）、７．６７（ｍ，２Ｈ）、７．６１（ｍ，２Ｈ）、７．４４（ｍ，２Ｈ）、７．２４（ｍ，３Ｈ）、６．８０（ｍ，１Ｈ）、２．３９（ｓ，３Ｈ）。

【０１４１】

化合物ＰＬＣ－８．５：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ジ－ｐ－トリル－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに空気凝縮器及び撹拌子を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－８．４（６０２．６ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）及び４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（１５０．２ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ジクロロエタン（２２ｍＬ）を加えた。反応混合物に３０分間Ａｒを散布し、次いでｐ－ＴｓＯＨ・H_2O（３４．２ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）を加えた。反応溶液を６０℃まで加熱し、一晩この温度に保持した。次いで、反応物を室温に冷却し、ＤＤＱ（４５４．０ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）を加えた。反応物を室温で３０分間保持した。次いで、BF_3・OEt_2（１．５ｍＬ、１２．０ｍｍｏｌ）及びEt_3N（１．１ｍＬ、８．０ｍｍｏｌ）を室温で加えた。反応混合物を５０℃まで加熱し、この温度で２時間保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋なＰＬＣ－８．５を暗青紫色の固体（６４２．０ｍｇ、８２％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{45}H_{33}BF_8N_2O$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝７８０；実測値：７８０。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、７．８３（ｍ，４Ｈ）、７．３１（ｍ，４Ｈ）、７．２０（４Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５０（ｓ，２Ｈ）、５．７０（ｓ，２Ｈ）、４．３６（ｂｓ，１Ｈ）、２．４４（ｓ，６Ｈ）、１．９５（ｓ，６Ｈ）。

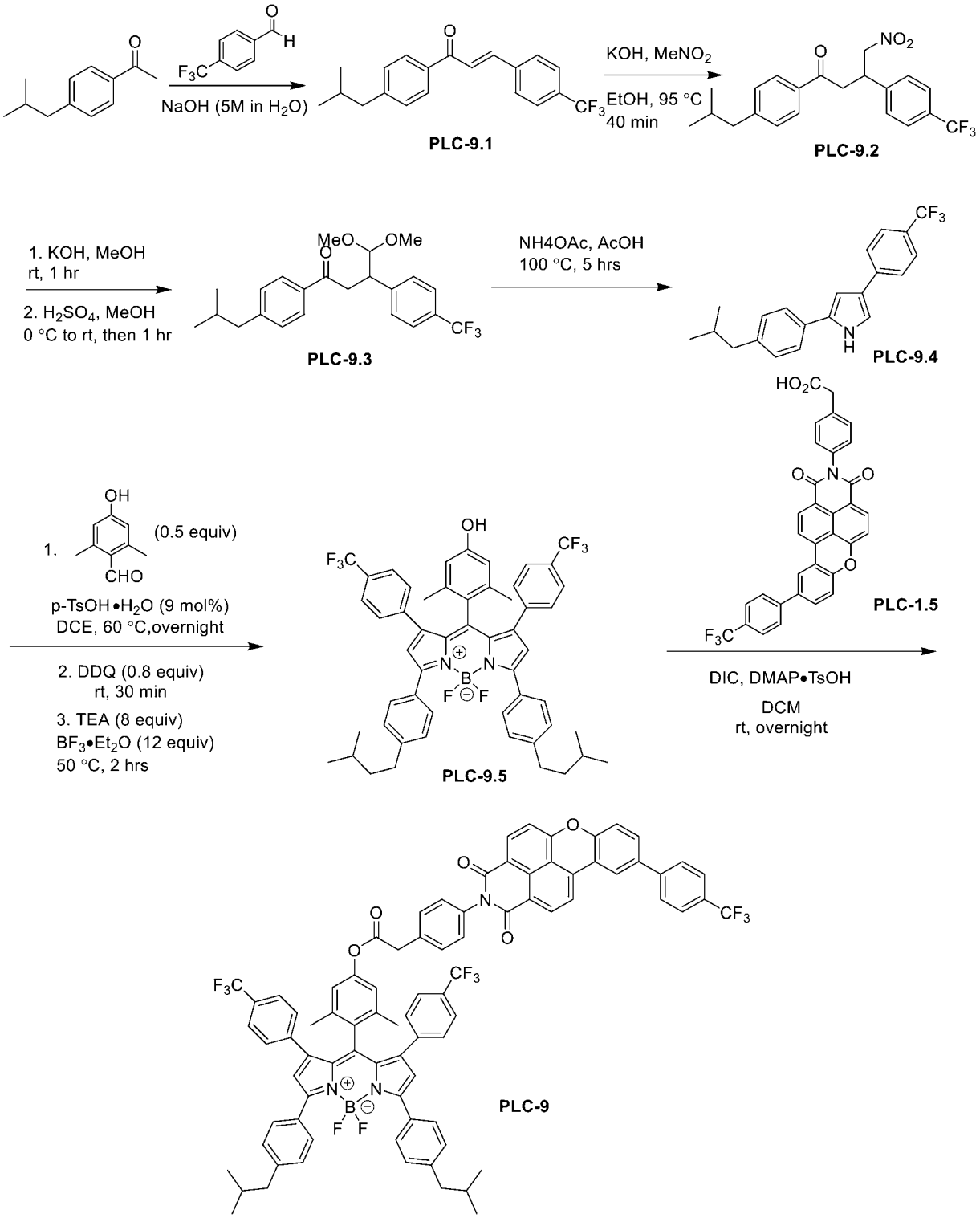
【０１４２】

化合物ＰＬＣ－８：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ジ－ｐ－トリル－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、ＰＬＣ－８．５（７８．０ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）、ＰＬＣ－１．５（８４．５ｍｇ、０．１５ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（５０．５ｍｇ、０．４０ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（５８．８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（８ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーで精製し、純粋なＰＬＣ－８を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１０ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－８（１５．０ｍｇ、１１％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{78}H_{49}BF_{11}N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝１３２７；実測値：１３２７。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、８．７１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２９（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．８２（ｍ，９Ｈ）、７．５６（ｍ，３Ｈ）、７．３４（ｍ，１１Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、６．１６（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，２Ｈ）、２．４５（ｓ，６Ｈ）、２．０５（ｓ，６Ｈ）。

【０１４３】

化合物ＰＬＣ－９の合成

【化４８】



【０１４４】

化合物ＰＬＣ－９．１：（Ｅ）－１－（４－イソブチルフェニル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）プロパ－２－エン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物（４－イソブチルフェニル）メチルケトン（２．０ｇ、１１．３ｍｍｏｌ）及び４－トリフルオロメチルベンズアルデヒド（２．１ｇ、１１．９ｍｍｏｌ）をＥｔＯＨ（１５ｍｌ）とともに加えた。溶液にＮａＯＨ（２．７ｍＬ、H_2O中５Ｍ）を滴下して加えた。添加後、反応混合物を室温で１時間保持した。ＴＬＣ及びＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応混合物を５０ｍＬのH_2Oで希釈した。生成物

を真空濾過により収集し、５０ｍＬのＨ$_2$Ｏで洗浄し、次いで凍結乾燥により更に乾燥させ、ＰＬＣ－９．１を更に精製せずに次の工程のための白色固体として（３．６６ｇ、９７％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：Ｃ$_{20}$Ｈ$_{19}$Ｆ$_3$Ｏについての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝３３２；実測値：３３２。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）、７．９６（ｍ，２Ｈ）、７．７９（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．７７（ｍ，２Ｈ）、７．７０（ｍ，２Ｈ）、７．６１（ｄ，Ｊ＝１６．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．３２（ｍ，２Ｈ）、２．５８（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）、１．９３（ｍ，１Ｈ）、０．９４（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１４５】

化合物ＰＬＣ－９．２：１－（４－イソブチルフェニル）－４－ニトロ－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン：１００ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－９．１（２．０ｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ニトロメタン（７ｍＬ）及びＥｔＯＨ（７ｍＬ）を加えた。混合物に、ＫＯＨ（６７．３ｍｇ、１．２ｍｍｏｌ）を加えた。反応混合物を室温で脱気し、次いで９５℃まで加熱し、この温度で３０分間保持した。ＬＣＭＳを用いて反応をモニターした。完了後、反応物を室温に冷却し、Ｈ$_2$Ｏ（１５０ｍｌ）を加えることによって後処理した。溶液をＥｔＯＡｃ（１００ｍＬ×３）で抽出した。水相からの有機相の分離を助けるために抽出中に少量のＮａＣｌを加えた。合わせた有機相を無水Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$で乾燥させ、ロータリーエバポレーターにより濃縮し、褐色の液体としてＰＬＣ－９．２を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。定量的収率。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：Ｃ$_{21}$Ｈ$_{22}$Ｆ$_3$ＮＯ$_3$についての計算値（［Ｍ＋Ｈ］＋）＝３９４；実測値：３９４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８３（ｍ，２Ｈ）、７．６２（ｍ，２Ｈ）、７．４４（ｍ，２Ｈ）、７．２５（ｍ，２Ｈ）、４．８８（ｄｄ，Ｊ＝１２．８Ｈｚ，６．０Ｈｚ，１Ｈ）、４．７１（ｄｄ，Ｊ＝１２．８Ｈｚ，８．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２９（ｍ，１Ｈ）、３．４３（ｑｄ，Ｊ＝１８．０Ｈｚ，７．６Ｈｚ，２Ｈ）、２．５３（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，２Ｈ）、１．８７（ｍ，１Ｈ）、０．９０（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１４６】

化合物ＰＬＣ－９．３：１－（４－イソブチルフェニル）－４，４－ジメトキシ－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン：２５０ｍＬのフラスコに撹拌子を取り付けた。フラスコに、化合物ＰＬＣ－９．２（２．４ｇ、６．０ｍｍｏｌ）、ＴＨＦ（６７ｍＬ）及びＭｅＯＨ（３４ｍｌ）を加えた。溶液にＫＯＨ（８４１．７ｍｇ、１５．０ｍｍｏｌ）を一度に加えた。溶液を室温で１時間保持した。一方、ＭｅＯＨ（３６ｍＬ）中のＨ$_2$ＳＯ$_4$（８ｍＬ）の溶液を０℃に冷却した。次いで、前の溶液を、０℃で追加の漏斗を介して、Ｈ$_2$ＳＯ$_4$溶液に滴下して加えた。添加後、反応物を室温まで温めた。反応物を室温で更に１時間保持した。ＬＣＭＳは反応の完了を示した。反応溶液を砕いた氷に注ぎ、ＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相をＨ$_2$Ｏ中１０％（重量／重量）Ｎａ$_2$ＣＯ$_3$で洗浄し、次いでブラインで洗浄した。無水Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$で乾燥させた後、溶液を真空ロータリーエバポレーター下で濃縮し、褐色油状物としてＰＬＣ－９．３を得て、これを更に精製せずに次の工程に使用した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：Ｃ$_{23}$Ｈ$_{27}$Ｆ$_3$Ｏ$_3$についての計算値（［Ｍ－ＯＭｅ］＋）＝３７８；実測値：３７８。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、７．８３（ｍ，２Ｈ）、７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．４６（ｍ，２Ｈ）、７．２２（ｍ，２Ｈ）、４．４６（ｄ，Ｊ＝５．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．７８（ｔｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，５．２Ｈｚ，１Ｈ）、３．５４（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，４．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．３９（ｄｄ，Ｊ＝１７．６Ｈｚ，８．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．３８（ｓ，３Ｈ）、３．３２（ｓ，３Ｈ）、２．５２（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，１Ｈ）、１．８８（ｍ，１Ｈ）、０．９０（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１４７】

化合物ＰＬＣ－９．４：２－（４－イソブチルフェニル）－４－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－ピロール：１００ｍｌのフラスコに、ＡｃＯＨ（７．２ｍＬ

）中のＰＬＣ－９．３（２．５ｇ、６．０ｍｍｏｌ）及びNH_4・ＯＡｃ（２．２ｇ、２９．２ｍｍｏｌ）を入れた。溶液を室温で脱気した。次いで、１００℃まで加熱し、この温度で５時間撹拌し続けた。ＴＬＣ（ヘキサン中の５０％ＥｔＯＡｃ）は反応の完了を示した。反応混合物を、H_2O（４０ｍＬ）の添加によりクエンチし、ＤＣＭ（６０ｍＬ×３）で抽出した。合わせた有機相を飽和$NaHCO_3$及びブラインで洗浄した。無水Na_2SO_4上で乾燥した後、溶液をロータリーエバポレーター下で濃縮し、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な化合物ＰＬＣ－９．４を明るい灰色の青色固体（１．６ｇ、３段階にわたり７８％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{21}H_{20}F_3N$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝３４３；実測値：３４３。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）　δ　８．６０（ｓ，１Ｈ）、７．６７（ｍ，２Ｈ）、７．６２（ｍ，２Ｈ）、７．４５（ｍ，２Ｈ）、７．２０（ｍ，３Ｈ）、６．８２（ｍ，１Ｈ）、２．５０（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，１Ｈ）、１．８９（ｍ，１Ｈ）、０．９３（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１４８】

化合物ＰＬＣ－９．５：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソペンチルフェニル）－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに空気凝縮器及び撹拌子を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－９．４（６８６．８ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）及び４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（１５０．２ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ジクロロエタン（２２ｍＬ）を加えた。反応混合物に３０分間Ａｒを散布し、次いでｐ－ＴｓＯＨ・H_2O（３４．２ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）を加えた。反応溶液を６０℃まで加熱し、一晩この温度に保持した。次いで、反応物を室温に冷却し、ＤＤＱ（４５４．０ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）を加えた。反応物を室温で３０分間保持した。次いで、BF_3・OEt_2（１．５ｍＬ、１２．０ｍｍｏｌ）及びEt_3N（１．１ｍＬ、８．０ｍｍｏｌ）を室温で加えた。反応混合物を５０℃まで加熱し、この温度で２時間保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋なＰＬＣ－９．５を暗青紫色の固体（６６９．０ｍｇ、７７％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{51}H_{45}BF_8N_2O$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝８６４；実測値：８６４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、７．８８（ｍ，４Ｈ）、７．２７（ｍ，４Ｈ）、７．１９（４Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５５（ｓ，２Ｈ）、５．７０（ｓ，２Ｈ）、４．４０（ｂｓ，１Ｈ）、２．５４（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，４Ｈ）、１．９６（ｓ，６Ｈ）、１．９３（ｍ，２Ｈ）、０．９４（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０１４９】

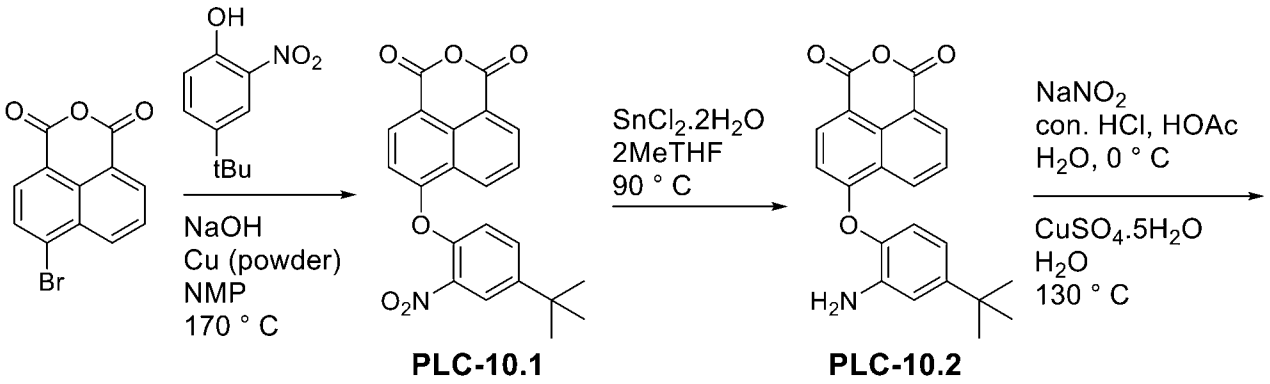
化合物ＰＬＣ－９：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、ＰＬＣ－９．５（４３．２ｍｇ、０．０５ｍｍｏｌ）、ＰＬＣ－１．５（４０．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（２５．２ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（２９．４ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（５ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーで精製し、純粋なＰＬＣ－９を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１０ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－９（１９．０ｍｇ、収率２７％）を得た。ＭＳ

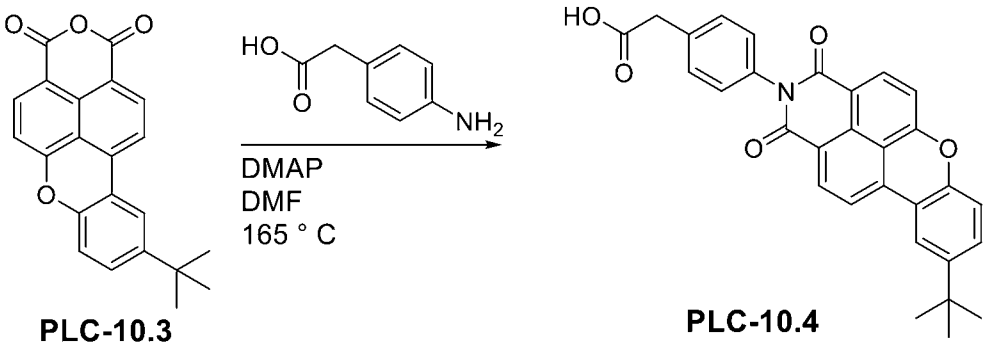
（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{84}H_{61}BF_{11}N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］－）＝１４１１；実測値：１４１１。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）、８．７０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．３０（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．８５（ｍ，９Ｈ）、７．５５（ｍ，３Ｈ）、７．４０（ｍ，３Ｈ）、７．２６（ｍ，８Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５６（ｓ，２Ｈ）、６．１６（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，２Ｈ）、２．５６（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，４Ｈ）、２．０４（ｓ，６Ｈ）、１．９３（ｍ，２Ｈ）、０．９４（ｄ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，１２Ｈ）。

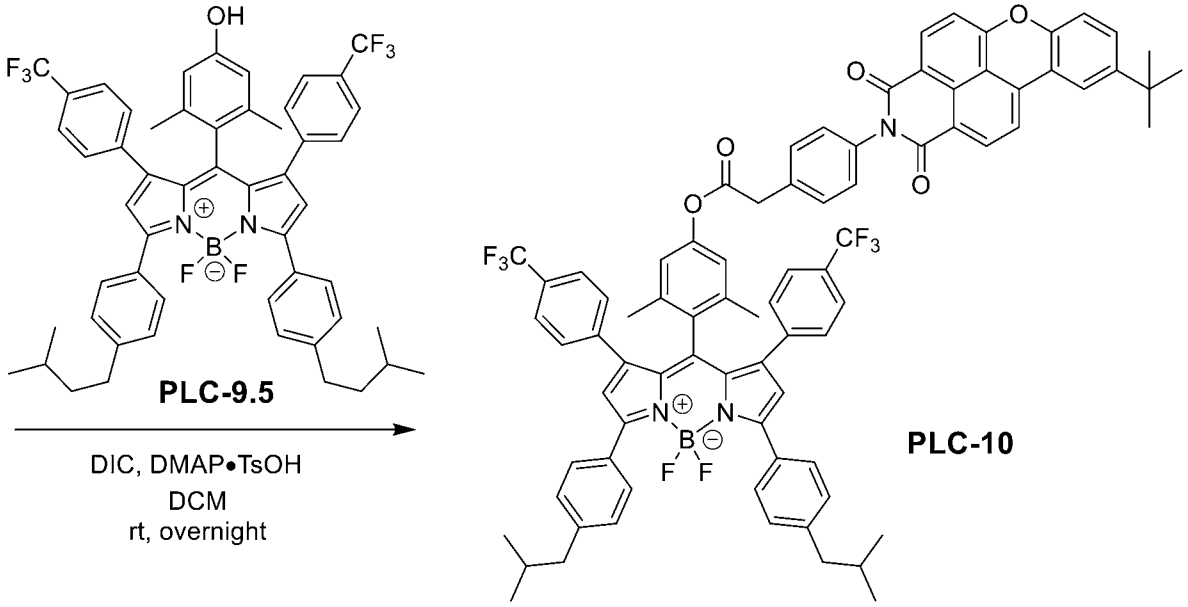
【０１５０】

化合物ＰＬＣ－１０の合成

【化４９】







【０１５１】

化合物ＰＬＣ－１０．１：（６－（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ニトロフェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：１Ｌの２つ口丸底フラスコをアルミニウム製のヒートブロック内に置き、撹拌子を入れた。フラスコに、フィン付き凝縮器／ガスアダプター、ストッパー、及び流量制御バルブを取り付けた。システムをアルゴンでフラッシュした。フラスコに６－ブロモ－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン（４０．０ｍｍｏｌ、１１．０８４ｇ）及び４－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ニトロフェノール（６０．０ｍｍｏｌ、１１．７１２ｇ）を加え、続いて無水ＮＭＰ（１５０ｍＬ）を加えた。フラスコにＮａＯＨ（２０．０ｍｍｏｌ、８００ｍｇ）及び銅（粉末）（２０．０ｍｍｏｌ、１２７１ｍｇ）を加え、続いて無水ＮＭＰ（２５ｍＬ）を加えた。アルゴン雰囲気下で、ヒートブロックを１７０℃に設定してフラスコを撹拌した。反応物をこの温度で一晩撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、水（１７５ｍＬ）及び１Ｎ　ＨＣｌ（４４ｍＬ）で処理した。反応混合物を３０分間撹拌し、次いで濾別し、水で洗浄した。沈殿物をアセトン／ＤＣＭの入ったフラスコに移し、蒸発乾固させ、次いでトルエンと共沸混和した。粗生成物を少量のＤＣＭに溶解し、メタノール（３００ｍＬ）で処理した。熱水浴（８０℃）を用いて回転蒸発によりＤＣＭとメタノールの一部を除去した。全てのＤＣＭが除去されたら、混合物を室温に冷却し、固体を濾別した。８．１８０ｇの渋色の粉末（５２％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{22}H_{17}NO_6$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３９２；実測値：３９２。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，テトラクロロエタン－d_2）　δ　８．８２（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．７１（ｄｄ，Ｊ＝７．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．４９（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、８．１６（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．９１（ｄｄ，Ｊ＝８．４，７．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．８０（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．３４（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，１Ｈ）、６．９１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、１．４３（ｓ，９Ｈ）。

【０１５２】

化合物ＰＬＣ－１０．２：（６－（２－アミノ－４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：２５０ｍＬの２つ口丸底フラスコをアルミニウム製のヒートブロック内に置き、撹拌子を入れた。フラスコに、フィン付き凝縮器／ガスアダプター、ストッパー、及び流量制御バルブを取り付けた。システムをアルゴンでフラッシュした。フラスコにＰＬＣ－１０．１（１０．０ｍｍｏｌ、３．９１４ｇ）及び２－ＭｅＴＨＦ（７０ｍＬ）を加えた。室温で撹拌しながら、水中のＨＣｌ（１００ｍｍｏｌ、４．０Ｎ、２５ｍＬ）及び$SnCl_2 \cdot 2H_2O$（４０．０ｍｍｏｌ、９．０２４ｇ）を加えた。アルゴン雰囲気下、ヒートブロックを９０℃に設定して３０分間反応混合物を撹拌した。反応混合物を０℃に冷却し、２Ｎ　ＮａＯＨ水溶液を用いてｐＨ約８（ｐＨ紙）の塩基性にした。固体を濾別し（緩速濾過）、次いで得られた固体を２－ＭｅＴＨＦ（８×１００ｍＬ）で洗浄した。濾液を分液漏斗に移し、層を分離した。有機層を$MgSO_4$で乾燥させ、濾過し、真空で蒸発乾固した。３．７４３ｇ（定量的収率）を得た。更に精製せずに次の工程に使用した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{22}H_{19}NO_4$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３６２；実測値：３６２。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，テトラクロロエタン－d_2）　δ　８．８８（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．６９（ｄｄ，Ｊ＝７．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．４８（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．８９（ｄｄ，Ｊ＝８．４，７．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．０３～６．９３（ｍ，３Ｈ）、６．８８（ｄｄ，Ｊ＝８．４，２．３Ｈｚ，１Ｈ）、１．３５（ｓ，９Ｈ）。

【０１５３】

化合物ＰＬＣ－１０．３：（９－（ｔｅｒｔ－ブチル）－１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン）：４０ｍＬのバイアルに撹拌子、$NaNO_2$（３０．０ｍｍｏｌ、２．０７０ｇ）及び水（１０ｍＬ）を入れた。バイアルを０℃の氷水浴中で撹拌した。１００ｍＬの丸底フラスコに撹拌子及びＰＬＣ－１０．２（４．００ｍｍｏｌ、１．４４６ｇ）を入れた。フラスコに氷ＡｃＯＨ（３０ｍＬ）及び濃

ＨＣｌ（２０．０ｍｍｏｌ、１２．１Ｎ、１．６５ｍＬ）を加えた。混合物を室温で数分間撹拌し、次いで氷水浴に入れ、そして約１分間撹拌した。酢酸が凍結し始める前に$NaNO_2$の溶液を加え始めた。$NaNO_2$を約１０分間かけて加えた。ジアゾ溶液を０℃で１時間撹拌した。ジアゾ溶液を撹拌しながら、大きな撹拌子を入れた２５０ｍＬの２つ口丸底フラスコを準備した。フラスコにフィン付き凝縮器及び滴下漏斗を取り付けた。フラスコを中心からずれたネックでクランプし、滴下漏斗を中心からずれたネックに配置したため、溶液は撹拌時にボルテックスの頂部に当たる。このフラスコに$CuSO_4・5H_2O$（２７．４ｍｍｏｌ、６．８４２ｇ）及び水（８０ｍＬ）を加えた。ジアゾ溶液が得られる約１５分前に、銅溶液を１３０℃まで加熱し始めた。溶液が１３０℃に達したとき、ジアゾ溶液を滴下漏斗に移し、約３０分間にわたって高速撹拌しながらジアゾ溶液を滴下して加え始めた。添加が終了すると、溶液を更に１分～２分間加熱し、次いで室温の水浴で冷却した。沈殿物を濾別し、水で洗浄した。沈殿物を吸引によって乾燥し、次いで、粗沈殿物をＤＣＭに溶解／懸濁し、約１０ｇのフラッシュシリカゲル上に蒸発乾固させた。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（２２０ｇ、固形分、平衡化５０％ＤＣＭ／ヘキサン、溶離５０％ＤＣＭ／ヘキサン（２ＣＶ）→１００％ＤＣＭ（２０ＣＶ）→アイソクラティックＤＣＭ（１５ＣＶ）→０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（０ＣＶ）→１％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１０ＣＶ））により精製した。生成物テール。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。５２８ｍｇ（３８％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{22}H_{16}O_4$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝３４５；実測値：３４５。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，テトラクロロエタン－d_2）　δ　８．６１（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，１Ｈ）、８．５６（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．０５（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．０１（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．６６（ｄｄ，Ｊ＝８．８，２．２Ｈｚ，１Ｈ）、７．３８（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．３４（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、１．４４（ｓ，９Ｈ）。

【０１５４】

化合物ＰＬＣ－１０．４：（２－（４－（９－（ｔｅｒｔ－ブチル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：ＰＬＣ－１０．４を、無水ＤＭＦ（１０ｍＬ）中のＰＬＣ－１０．３（１．１９１ｍｍｏｌ，４１０ｍｇ）及び２－（４－アミノフェニル）酢酸（２．９８ｍｍｏｌ、４５０ｍｇ）からＰＬＣ－１．４と同様に合成した。後処理及び沈殿後、生成物を５７９ｍｇ（定量的収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{30}H_{23}NO_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝４７８；実測値：４７８。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－d_6）　δ　８．４８（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，１Ｈ）、８．４４（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ）、８．３８（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ）、８．２７（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．６９（ｄｄ，Ｊ＝８．８，２．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．４５～７．３８（ｍ，４Ｈ）、７．３１～７．２７（ｍ，２Ｈ）、３．６８（ｓ，２Ｈ）、１．４１（ｓ，９Ｈ）（化合物ＰＬＣ－２７．２の同様の合成（２０２１年１１月１２日出願の米国仮特許出願６３／２７８，９４４号）も参照されたい）。

【０１５５】

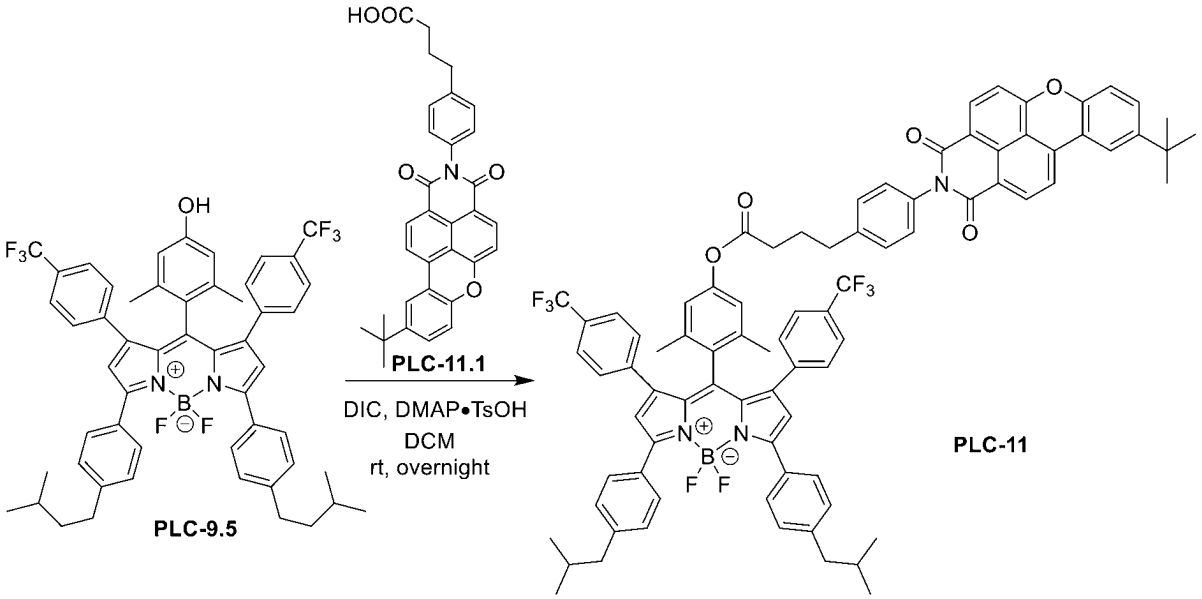
化合物ＰＬＣ－１０：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（９－（ｔｅｒｔ－ブチル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、ＰＬＣ－９．５（６０．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、ＰＬＣ－１０．４（３９．８ｍｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（３５．３ｍｇ、０．２８ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（４１．２ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（６ｍｌ）を加えた。反応混合物を、週末をかけて室温に保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィ

ーで精製し、純粋なＰＬＣ－１０を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１９ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－１０（２６．０ｍｇ、２８％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{81}H_{66}BF_8N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］$^-$）＝１３２４；実測値：１３２４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、８．６９（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．０９（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．０６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．８９（ｍ，４Ｈ）、７．６４（ｄｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．５５（ｍ，２Ｈ）、７．３７（ｍ，４Ｈ）、７．２７（ｍ，８Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５６（ｓ，２Ｈ）、６．１６（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，２Ｈ）、２．５５（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，４Ｈ）、２．０４（ｓ，６Ｈ）、１．９３（ｍ，２Ｈ）、１．４５（ｓ，９Ｈ）、０．９５（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０１５６】

化合物ＰＬＣ－１１の合成

【化５０】



【０１５７】

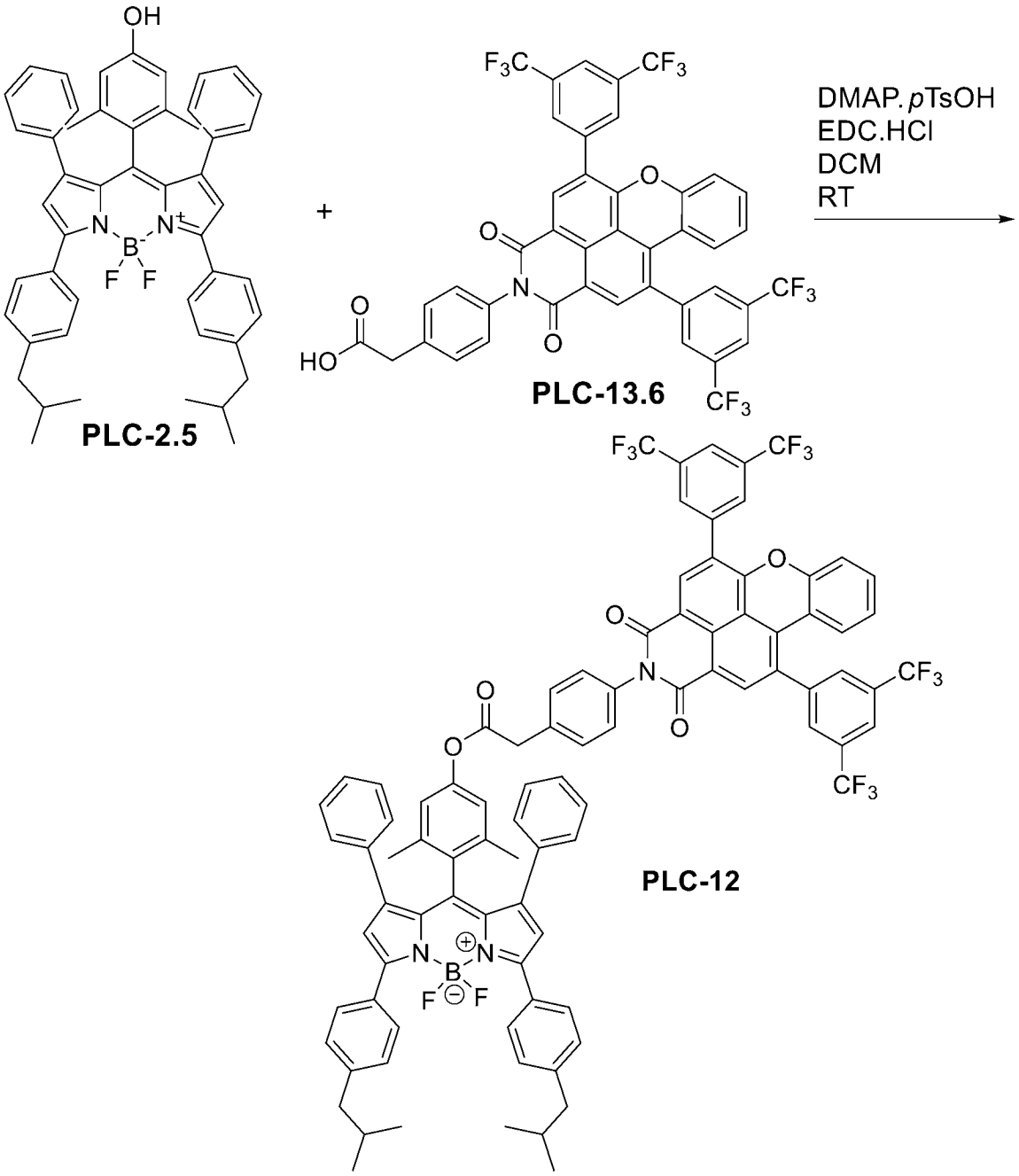
化合物ＰＬＣ－１１：４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル－４－（４－（９－（ｔｅｒｔ－ブチル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）ブタノエート：２５ｍＬのバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、ＰＬＣ－９．５（６０．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、ＰＬＣ－１１．１（ＰＬＣ－２６．４の同様の合成（２０２１年１１月１２日出願の米国仮特許出願第６３／２７８，９４４号）も参照されたい）（４２．０ｍｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（３５．３ｍｇ、０．２８ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ・ＴｓＯＨ（４１．２ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（６ｍｌ）を加えた。反応混合物を、週末をかけて室温に保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→８％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーで精製し、純粋なＰＬＣ－１１を暗赤紫色の固体として得た。固体を更にＭｅＯＨ（１９ｍｌ）でトリチュレートし、ＰＬＣ－１１（３３．０ｍｇ、３５％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{83}H_{70}BF_8N_3O_5$についての計算値（［Ｍ－Ｈ］$^-$）＝１３５２；実測値：１３５２。^{1}Ｈ　Ｎ

ＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_2$ＣＤＣｌ$_2$）、８．６７（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．６１（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．０９（ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ，１Ｈ）、８．０６（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、７．８９（ｍ，４Ｈ）、７．６４（ｄｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．４６（ｍ，２Ｈ）、７．３７（ｍ，２Ｈ）、７．２８（ｍ，１０Ｈ）、６．９０（ｍ，４Ｈ）、６．５６（ｓ，２Ｈ）、６．１３（ｓ，２Ｈ）、２．８４（ｔ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、２．５６（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，４Ｈ）、２．５５（ｍ，２Ｈ）、２．１１（ｍ，２Ｈ）、２．０３（ｓ，６Ｈ）、１．９２（ｍ，２Ｈ）、１．４５（ｓ，９Ｈ）、０．９４（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０１５８】

化合物ＰＬＣ－１２の合成

【化５１】



【０１５９】

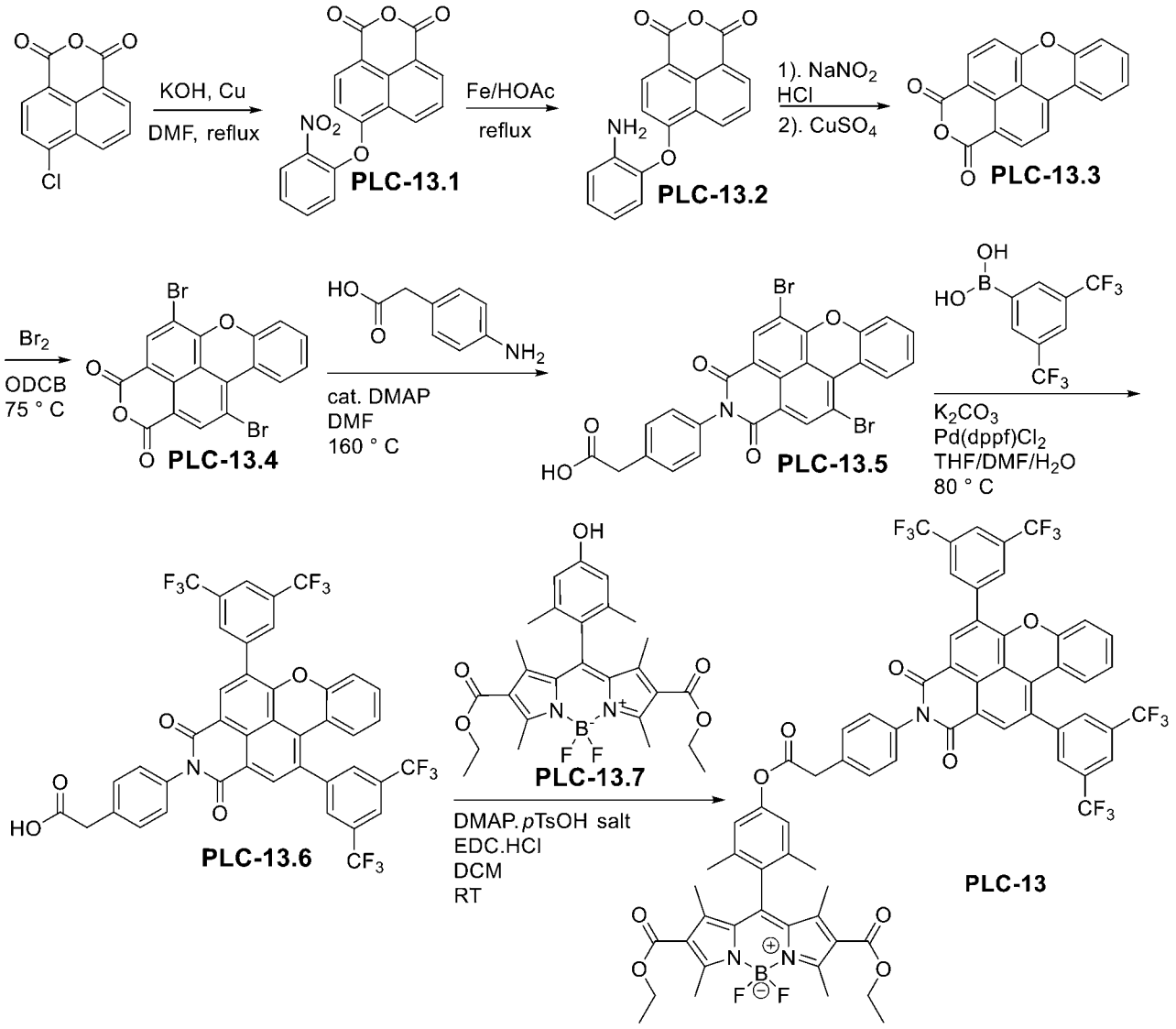
化合物ＰＬＣ－１２：（４－（５，５－ジフルオロ－３，７－ビス（４－イソブチルフェニル）－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェニル２

－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＰＬＣ－１２を、乾燥ＤＣＭ（１０ｍＬ）中のＰＬＣ－１３．６（下記参照、０．０８２３ｍｍｏｌ、７０ｍｇ）、ＰＬＣ－２．５（０．０５４９ｍｍｏｌ、４０ｍｇ）、ＤＭＡＰ・ｐＴｓＯＨ塩（０．１１０ｍｍｏｌ、３２ｍｇ）、及びＥＤＣ・ＨＣｌ（０．１９２ｍｍｏｌ、３７ｍｇ）からＰＬＣ－２と同様に合成した。粗反応混合物をヘキサンで希釈し、ローダー内の約２０ｇのフラッシュシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（１２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ、溶離アイソクラティック０％）で精製する。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。深赤色の固体を６２ｍｇ（７３％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{91}H_{64}BF_{14}N_3O_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝１５５６；実測値：１５５６。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ８．７８（ｓ，１Ｈ）、８．５２（ｓ，１Ｈ）、８．３２～８．２４（ｍ，２Ｈ）、８．０８（ｓ，１Ｈ）、８．０３（ｓ，３Ｈ）、７．８８（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，４Ｈ）、７．６０（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．４９（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，６．１，２．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．４１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．２７（ｄｄ，Ｊ＝７．８，４．７Ｈｚ，５Ｈ）、７．０７～６．８８（ｍ，８Ｈ）、６．７８（ｄｔ，Ｊ＝６．７，１．５Ｈｚ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、６．０９（ｓ，２Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、２．５５（ｄ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，４Ｈ）、２．０５（ｓ，６Ｈ）、１．９２（ｈｅｐｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，２Ｈ）、０．９５（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０１６０】

化合物ＰＬＣ－１３の合成

【化５２】



【０１６１】

化合物ＰＬＣ－１３．１：（６－（２－ニトロフェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：２－ニトロフェノール（６．６ｇ、４８ｍｍｏｌ）、ＫＯＨ粉末（２．４ｇ、４３ｍｍｏｌ）の混合物を混合し、真空下で３０分間撹拌し、次いで銅粉末（０．４ｇ）を加え、続いて１００ｍＬの無水ＤＭＦを加えた。混合物を５分間撹拌し、次いで４－クロロナフタル酸無水物（５．１ｇ、２２ｍｍｏｌ）を加えた。全体を脱気し、次いで還流下で１．５時間加熱した。室温に冷却した後、得られた反応混合物に１００ｍＬの２０％塩酸を滴下して加え、これを２時間放置した。沈殿物を濾過によって収集し、次いで真空下で一晩乾燥させ、黄褐色固体（４．６ｇ）を得た。これを還流酢酸（５０ｍＬ）中で１時間撹拌し、次いで室温に冷却することによって更に精製した。濾過し、空気中で乾燥させると黄色の固体（３．０ｇ、４１％の収率）が得られた。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ）によって確認：$C_{18}H_{10}NO_6$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）：３３６．０；実測値：３３６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，クロロホルム－ｄ）　δ　８．８０（ｄｄ，Ｊ＝８．５，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．７２（ｄｄ，Ｊ＝７．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．５０（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，１Ｈ）、８．１９（ｄｄ，Ｊ＝８．２，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．９０（ｄｄ，Ｊ＝８．５，７．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．７９（ｔｄ，Ｊ＝７．９，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．５４（ｔｄ，Ｊ＝８．０，１．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．３９（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、６．８９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１６２】
化合物ＰＬＣ－１３．２：（６－（２－アミノフェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：酢酸（７５ｍＬ）中のＰＬＣ－１３．１（２．０ｇ、６ｍｍｏｌ）及び鉄粉末（１０μｍ未満、０．９１ｇ、１６ｍｍｏｌ）の混合物を３０分間加熱還流した。得られた溶液を水（２２０ｍＬ）に注いだ。得られた沈殿物を濾過によって収集し、水で洗浄し、空気中、次に真空下で完全に乾燥させ、黄色固体（１．６５ｇ、９０％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ）によって確認：$C_{18}H_{12}NO_4$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）：３０６．１；実測値：３０６。
【０１６３】
化合物ＰＬＣ－１３．３：（１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン）：
ＰＬＣ－１３．２（１．５ｇ、４．９ｍｍｏｌ）を酢酸（３５ｍＬ）中に分散させ、０℃に冷却した。撹拌しながら、予冷した塩酸（３ｍＬ、３７ｍｍｏｌ）を加え、次いで、１２ｍＬの水中の亜硝酸ナトリウム溶液（３．２９ｇ、４６ｍｍｏｌ）を０℃で滴下して加えた。全体を０℃で１時間撹拌し、次いで、追加の漏斗に移し、還流硫酸銅溶液（５．０８ｇ、２０ｍｍｏｌ、５０ｍＬの水中）に１時間かけて滴下した。室温に冷却した後、沈殿物を濾過によって収集し、水及びアセトンで洗浄し、次いで空気中、次に真空で乾燥させ、黄色固体（０．９２ｇ、６５％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ）によって確認：$C_{18}H_8O_4$についての計算値（Ｍ－）：２８８．０；実測値：２８８。
【０１６４】
化合物ＰＬＣ－１３．４：（５，１１－ジブロモ－１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン）：２Ｌの２つ口丸底フラスコに撹拌子を入れ、長いフィン付き凝縮器を取り付けた。フラスコに、ＰＬＣ－１３．３（３４．６８８ｍｍｏｌ、１０．００ｇ）、続いてオルト－ジクロロベンゼン（１０００ｍＬ）を加えた。反応混合物を室温で撹拌し、Br_2（４１６．２６ｍｍｏｌ、２１．３ｍＬ）を加えた。第２の口に栓をし、週末にかけて、反応混合物を、アルミニウム製のヒートブロックを用いて大気に開放して７５℃で加熱した。反応混合物を室温に冷却し、固体を濾別した。濾液をヘキサン（体積の約２０％）で希釈し、第２の沈殿物を濾別した。これらの沈殿物の両方を真空で１００℃にて乾燥させた。橙色の固体、合計１０．８６６ｇ（６９．９％の収率）。どちらも同様のＬＣＭＳ及びＮＭＲを示した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{18}H_6Br_2O_4$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝４４５；実測値：４４５。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　９．４７（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．５Ｈｚ，１Ｈ）、８．７６（ｄ，Ｊ＝１４．２Ｈｚ，２Ｈ）、７．７２～７．６３（ｍ，１Ｈ）、７．５６（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．４６（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，６．７，１．９Ｈｚ，１Ｈ）。
【０１６５】
化合物ＰＬＣ－１３．５：（２－（４－（５，１１－ジブロモ－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに撹拌子を入れ、フィン付き凝縮器／ガスアダプター、及び流量制御バルブを取り付けた。システムをアルゴンでフラッシュした。フラスコにＰＬＣ－１３．４（７．０００ｍｍｏｌ、３．１３６ｇ）、２－（４－アミノフェニル）酢酸（１４．００ｍｍｏｌ、２．１１７ｇ）、ＤＭＡＰ（２．１００ｍｍｏｌ、２５７ｍｇ）、及び無水ＤＭＦ（６５ｍＬ）を加えた。反応混合物を１６０℃に設定したアルミニウム製のブロック内で５時間加熱した。粗反応混合物を０℃に冷却し、６Ｎ　ＨＣｌ（約５ｍＬ）でクエンチし、水（最大約３５０ｍＬ）で希釈した。沈殿物を濾別し、水で洗浄した。生成物を吸引により乾燥させ、更に精製することなく次の反応に使用した。収率が１００％であると仮定する。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{26}H_{13}Br_2NO_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝５７８；実測値：５７８。
【０１６６】
化合物ＰＬＣ－１３．６：（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオ

ロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：２５０ｍＬの２つ口丸底フラスコに撹拌子を入れ、フィン付き凝縮器／ガスアダプター、及び流量制御バルブを取り付けた。システムをアルゴンでフラッシュした。フラスコに、ＰＬＣ－１３．５（３．５００ｍｍｏｌ、２．０３４ｇ）、（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボロン酸（１４．００ｍｍｏｌ、３．６１１ｇ）、K_2CO_3（１９．２５ｍｍｏｌ、２．６６１ｇ）、ＴＨＦ（６０ｍＬ）、ＤＭＦ（１２ｍＬ）、及び水（６ｍＬ）を加えた。反応混合物を室温にて数分間アルゴン下で撹拌し、次いでＰｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（０．０２４５ｍｍｏｌ、１７９ｍｇ）を加えた。ヘッドスペースをアルゴンで１分間フラッシュし、次いで流量制御バルブを閉じた。反応混合物を撹拌し、アルミニウム製のヒートブロック内で８０℃にて３時間加熱した。粗反応混合物を真空中で蒸発乾固させ、ＤＣＭに溶解し、約３５ｇのフラッシュシリカゲル上に真空で蒸発させた。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（２２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ、溶離０％（１０ＣＶ）→１５．３％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１５．３ＣＶ）→４０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１０ＣＶ）→アイソクラティック４０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ）により精製した。ＥｔＯＡｃは、０．１％体積／体積ＴＦＡを含む。黄褐色の固体を１．７１０ｇ（５７．６％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{42}H_{19}F_{12}NO_5$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝８４６；実測値：８４６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ）　δ　１２．４５（ｓ，１Ｈ）、８．６２（ｓ，１Ｈ）、８．５２（ｄ，Ｊ＝１．７Ｈｚ，２Ｈ）、８．３６（ｓ，１Ｈ）、８．３０（ｓ，１Ｈ）、８．２６（ｄ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，２Ｈ）、８．２４（ｓ，１Ｈ）、７．５０（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，７．２，１．５Ｈｚ，１Ｈ）、７．４６～７．３８（ｍ，２Ｈ）、７．３７～７．２７（ｍ，２Ｈ）、７．１４（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．２Ｈｚ，１Ｈ）、６．９８（ｄｄｄ，Ｊ＝８．４，７．２，１．３Ｈｚ，１Ｈ）、６．８５（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．５Ｈｚ，１Ｈ）、３．６９（ｓ，２Ｈ）。

【０１６７】

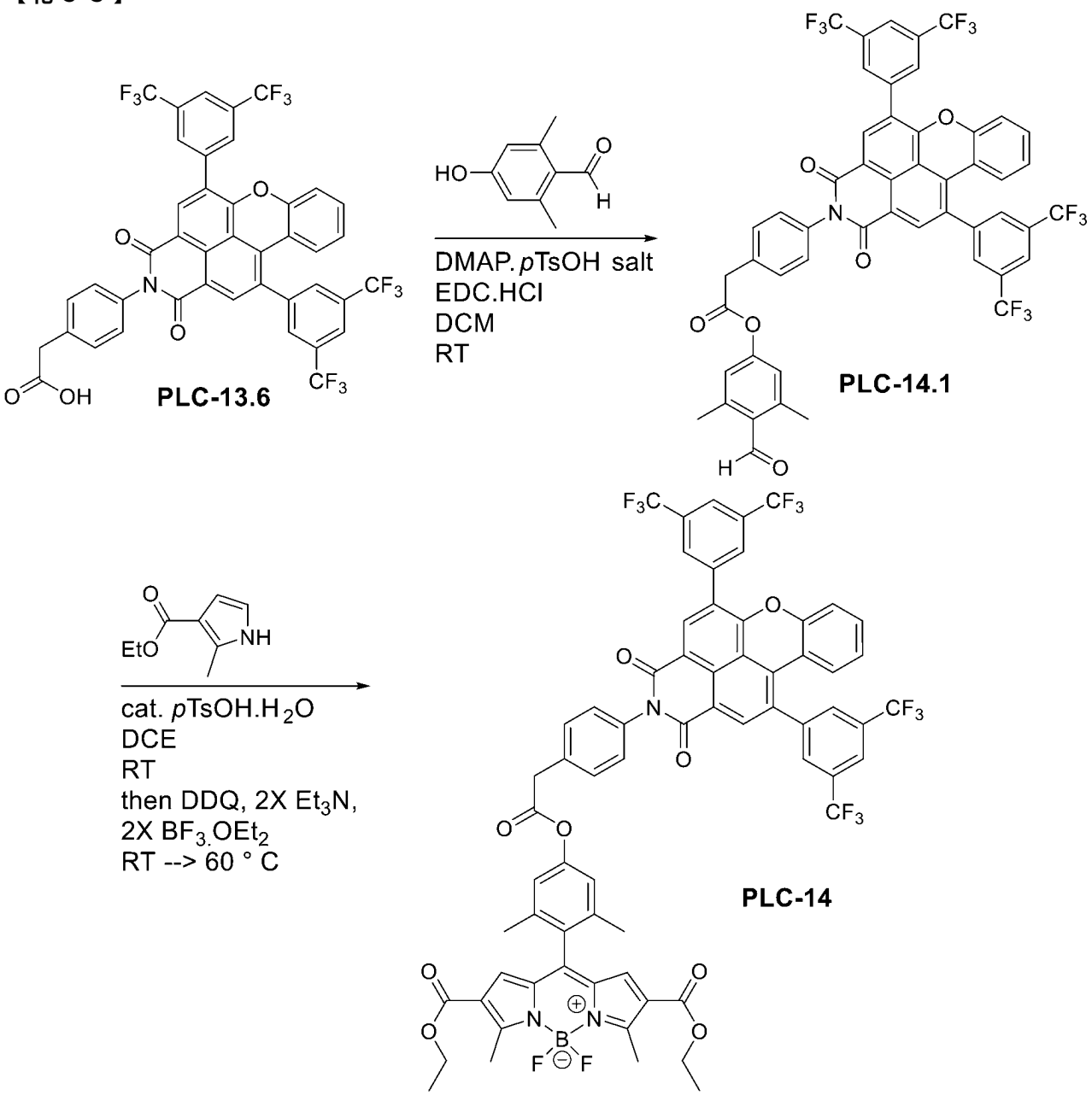
化合物ＰＬＣ－１３：（ジエチル１０－（４－（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，３，７，９－テトラメチル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－２，８－ジカルボキシレート）：ＰＬＣ－１３．６（０．１１３ｍｍｏｌ、８０ｍｇ）、ＰＬＣ－１３．７（ジエチル－５，５－ジフルオロ－１０－（４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル）－１，３，７，９－テトラメチル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－２，８－ジカルボキシレート（国際公開第２０２１１８８３９２号に記載のように合成、０．０７５０ｍｍｏｌ、３８ｍｇ）、及びＤＭＡＰ・ｐＴｓＯＨ塩（０．１５０ｍｍｏｌ、４４ｍｇ）を撹拌子とともに４０ｍＬのスクリューキャップバイアルに入れた。バイアルに乾燥ＤＣＭ（１０ｍＬ）を加え、混合物を撹拌して溶液を得た。バイアルにＤＩＣ（０．２６３ｍｍｏｌ、０．４１ｍＬ）を加えた。反応物をキャップし、室温で一晩撹拌した。粗反応混合物をヘキサンで希釈し、ローダー内の約２０ｇのフラッシュシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（１２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン、溶離０％（２ＣＶ）→５０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン（３０ＣＶ））により精製した。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固した。橙色の固体を７０ｍｇ（７８％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{65}H_{46}BF_8N_3O_9$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝１１７６；実測値：１１７６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　８．７１（ｓ，１Ｈ）、８．４８（ｓ，１Ｈ）、７．９５～７．８０（ｍ，６Ｈ）、７．６６（ｔ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，４Ｈ）、７．４７～７．３５（ｍ，３Ｈ）、７．３１（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．１０（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．５Ｈｚ，１Ｈ）、７．０５（ｓ，２Ｈ）、６．９６（ｄｄｄ，Ｊ＝８．４，７．１，１．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２８（ｑ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，４Ｈ）、４．０２（ｓ，２Ｈ）、２．８４（ｓ，６Ｈ）、２．１５（ｓ，６

Ｈ）、１．７３（ｓ，６Ｈ）、１．３４（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１６８】

化合物ＰＬＣ－１４の合成

【化５３】



【０１６９】

化合物ＰＬＣ－１４．１：（４－ホルミル－３，５－ジメチルフェニル２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＰＬＣ－１４．１を乾燥ジクロロメタン（２０ｍＬ）中のＰＬＣ－１３．６（０．１５０ｍｍｏｌ、１２７ｍｇ）、４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（０．４５０ｍｍｏｌ、６８ｍｇ）、ＤＭＡＰ・ｐＴｓＯＨ塩（０．３００ｍｍｏｌ、８８ｍｇ）及びＥＤＣ・ＨＣｌ（０．５２５ｍｍｏｌ、１０１ｍｇ）から合成し、室温で一晩撹拌した。粗反応混合物をローダー内の約２５ｇのフラッシュシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（８０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ヘキサン、溶離０％（２ＣＶ）→５０％ＥｔＯＡｃ／ＥｔＯＡｃ（２０ＣＶ））により精製した。ＮＭＲは、約４０ｍｏｌ％の４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンズアルデヒ

ドを示す。次の工程でそのまま使用する。黄色の固体を１２０ｍｇ（８１％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{51}H_{27}F_{12}NO_6$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝９７８；実測値：９７８。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　１０．５５（ｓ，１Ｈ）、８．７６（ｓ，１Ｈ）、８．５１（ｓ，１Ｈ）、８．２７（ｄ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，２Ｈ）、８．０７（ｓ，１Ｈ）、８．０３（ｔ，Ｊ＝２．３Ｈｚ，３Ｈ）、７．６５～７．５７（ｍ，２Ｈ）、７．４９（ｄｄｄ，Ｊ＝８．６，６．１，２．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．４１～７．３５（ｍ，２Ｈ）、７．３１～７．２３（ｍ，１Ｈ）、７．０５～６．９５（ｍ，２Ｈ）、６．９２（ｓ，２Ｈ）、４．０１（ｓ，２Ｈ）、２．６２（ｓ，６Ｈ）。

【０１７０】

化合物ＰＬＣ－１４：（ジエチル１０－（４－（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－３，７－ジメチル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－２，８－ジカルボキシレート）：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに撹拌子を入れ、フィン付き凝縮器／ガスアダプター、及び流量制御バルブを取り付け、アルミニウム製のヒートブロックに入れた。システムをアルゴンでフラッシュした。フラスコに、ＰＬＣ－１４．１（０．２８９ｍｍｏｌ、１２０ｍｇ）、エチル２－メチル－１Ｈ－ピロール－３－カルボキシレート（０．５７８ｍｍｏｌ、８７ｍｇ）、及び無水ＤＣＥ（２０ｍＬ）を加えた。システムを室温で撹拌し、ヘッドスペースをアルゴンで３０秒間フラッシュし、次いでｐＴｓＯＨ・H_2O（０．０８６８ｍｍｏｌ、１６ｍｇ）を加えた。ヘッドスペースを更に３０秒間フラッシュし、次いでシステムを閉じ、アルゴン下で撹拌した。反応混合物を５０℃で加熱し、一晩撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、ＤＤＱ（０．４９２ｍｍｏｌ、１１１ｍｇ）を加えた。反応物を室温で３０分間撹拌し、次いでEt_3N（２．３１３ｍｍｏｌ、０．３２ｍＬ）、及びBF_3・OEt_2（３．４６８ｍｍｏｌ、０．４３ｍＬ）を加えた。１分後、Et_3N（２．３１３ｍｍｏｌ、０．３２ｍＬ）及びBF_3・OEt_2（３．４６８ｍｍｏｌ、０．４３ｍＬ）の添加を繰り返した。反応物を５０℃に加熱し、１時間撹拌した。粗反応混合物を減圧下で蒸発させてＤＣＥの大部分を除去し、次いでローダー内の約２５ｇのフラッシュシリカゲルにロードした。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（１２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／トルエン、溶離０％（２ＣＶ）→１０％ＥｔＯＡｃ／トルエン（６０ＣＶ））により精製した。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固させた。橙色の固体を１０６ｍｇ（６６％の収率）得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{67}H_{44}BF_{14}N_3O_9$についての計算値（Ｍ＋Ｈ）＝１３１２；実測値：１３１２。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　８．７７（ｓ，１Ｈ）、８．５１（ｓ，１Ｈ）、８．２９～８．２５（ｍ，２Ｈ）、８．０７（ｓ，１Ｈ）、８．０３（ｄ，Ｊ＝１．９Ｈｚ，３Ｈ）、７．７０～７．６１（ｍ，２Ｈ）、７．４９（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，５．９，２．８Ｈｚ，１Ｈ）、７．４３～７．３６（ｍ，２Ｈ）、７．３２～７．２４（ｍ，１Ｈ）、７．０８（ｓ，２Ｈ）、７．０５～６．９５（ｍ，４Ｈ）、４．２６（ｑ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，４Ｈ）、４．０４（ｓ，２Ｈ）、２．９３（ｓ，６Ｈ）、２．１７（ｓ，６Ｈ）、１．３２（ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ，６Ｈ）。

【０１７１】

例３　光学特性評価のための薄膜の製造

ガラス基材を、実質的に以下のように作製した。１インチ×１インチの大きさの１．１ｍｍ厚のガラス基材をサイズに合わせて切断した。次に、ガラス基材を洗剤及び脱イオン（ＤＩ）水で洗浄し、新しいＤＩ水ですすぎ、約１時間超音波処理した。次に、ガラスをイソプロパノール（ＩＰＡ）中に浸し、約１時間超音波処理した。次に、ガラス基材をアセトン中に浸し、約１時間超音波処理した。次に、ガラスをアセトン浴から取り出し、室温にて窒素ガスで乾燥させた。

【０１７２】

ポリ（メチルメタクリレート）（ＰＭＭＡ）の２５重量％溶液（米国マサチューセッツ州バーリントンのMilliporeSigmaからＧＰＣによる平均分子量１２００００）を、トルエン中で調製した。トルエン中で調製したＰＭＭＡポリマーを、完全に溶解するまで６０℃で一晩撹拌した。［ＰＭＭＡ］ＣＡＳ：９０１１－１４－７；［トルエン］ＣＡＳ：１０８－８８－３。

【０１７３】

上記で調製した２５％ＰＭＭＡ溶液（３．４ｍＬ）を、上記のようにして作製した発色団色素２ｍｇに密封容器内で加え、ボルテックスを用いて５分間よく混合し、３０分間超音波処理した。次いで、ＰＭＭＡ／発色団溶液を、１０００ＲＰＭで２０秒間、作製したガラス基材上にスピンコーティングした。得られた湿式コーティングは約１０μｍの厚さを有していた。この方法で、吸収、放出／ＦＷＨＭ及び量子収率測定のために３つの試料をそれぞれ作製した。スピンコーティングした試料を１５０℃のオーブン内で５分間焼き付け、残量溶媒を蒸発させた。ＰＭＭＡ中で調製したＰＬＣ－１及びＰＬＣ－２のデータを以下の表２及び表３に示す。ＰＬＣ－１及びＰＬＣ－２はポリ（アクリル酸ブチル）（ＰＢＡ）中でも調製し、ＰＢＡ溶液をＰＭＭＡ溶液の代わりに使用した。ポリ（アクリル酸ブチル）（ＰＢＡ）溶液（ＧＰＣによる平均分子量約９９０００）は、Sigma Aldrichから購入した（ＣＡＳ：９００３－４９－０）。ＰＢＡ中で調製したＰＬＣ－１及びＰＬＣ－２のデータを以下の表２及び表３に示す。

【０１７４】

吸収スペクトル測定のため、１インチ×１インチの試料をShimadzuのＵＶ－３６００ＵＶ－ＶＩＳ－ＮＩＲ分光光度計（米国メリーランド州コロンビアのShimadzu Instruments, Inc.）に挿入した。

【０１７５】

上記のように作製された１インチ×１インチのフィルム試料の蛍光スペクトルを、Ｆｌｕｏｒｏｌｏｇ分光蛍光光度計（Horiba Scientific、米国ニュージャージー州、エジソン）を使用してそれぞれの最大吸収波長（maximum absorbance wavelength）で設定された励起波長を用いて決定した。最大放出及びＦＷＨＭを表１に示す。

【０１７６】

ＰＬＣ－１について得られた吸収／放出スペクトルを図１に示す。ＰＬＣ－２について得られた吸収／放出スペクトルを図２に示す。

【０１７７】

上記のように作製された１インチ×１インチの試料の量子収率を、HamamatsuのＣ１１３４７絶対ＰＬ量子収率分光計（米国カリフォルニア州キャンベルのHamamatsu Inc.）によって決定した。波長を３９０ｎｍから４５０ｎｍ（励起波長として）まで３０ｎｍ毎にスキャンし、量子収率を測定した。０．５インチ×０．５インチのサイズのフィルムを測定のためにガラスから取り出した。４５０ｎｍでのＱＹ結果を表１に報告する。

【０１７８】

上記のように作製された１インチ×１インチのフィルム試料の蛍光スペクトルを、Ｆｌｕｏｒｏｌｏｇ分光蛍光光度計（Horiba Scientific、米国ニュージャージー州、エジソン）を使用してそれぞれの最大吸収波長で設定された励起波長を用いて決定した。最大放出及びＦＷＨＭを表１に示す。

【０１７９】

上記のように作製された１インチ×１インチの試料の量子収率を、Ｑｕａｎｔａｒｕｓ－ＱＹ分光光度計（Hamamatsu Inc.、米国カリフォルニア州、キャンベル）を使用して、それぞれの最大吸収波長で励起させて決定した。結果を表１に報告する。

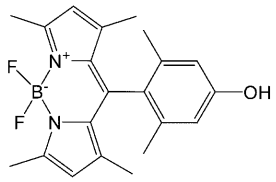
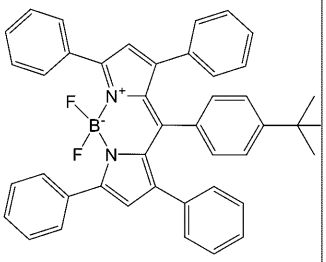
【０１８０】

フィルムの特性評価の結果（吸収ピーク波長（absorbance peak wavelength）、ＦＷＨＭ、及び量子収率）をＴａｂｌｅ１に示す。

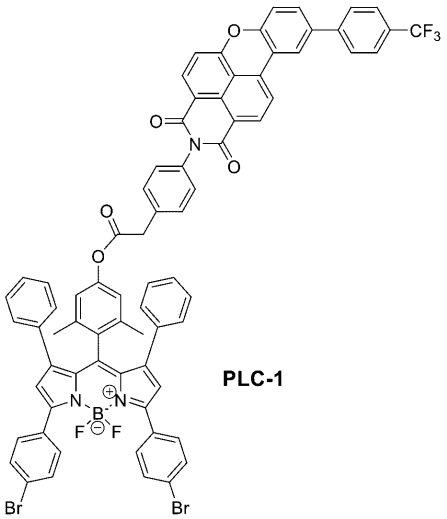
【０１８１】

【表１】

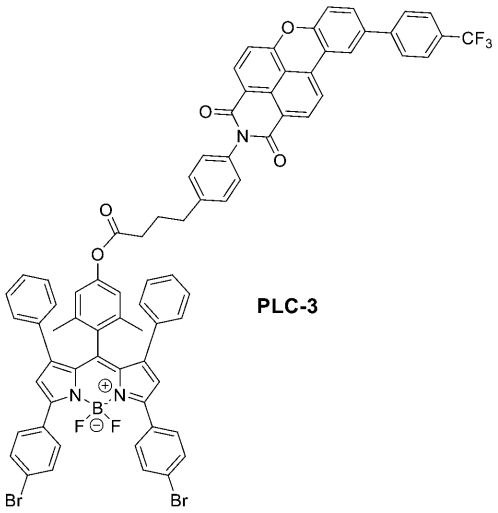
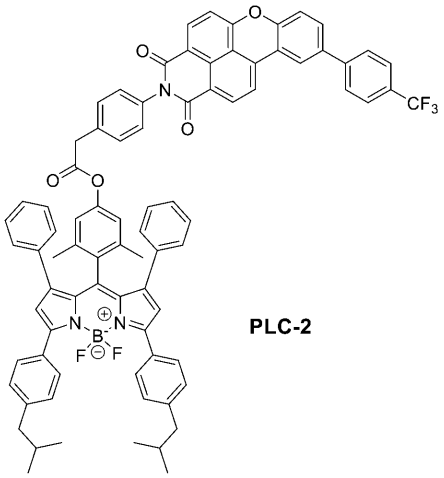
Table 1.

Compound	Structure	Emission (nm)	FWHM (nm)	QY@450nm excitation
CE-1		512	24	<1%
CE-2		592	37	<1%

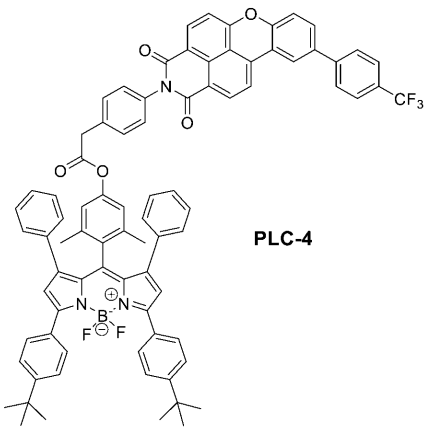
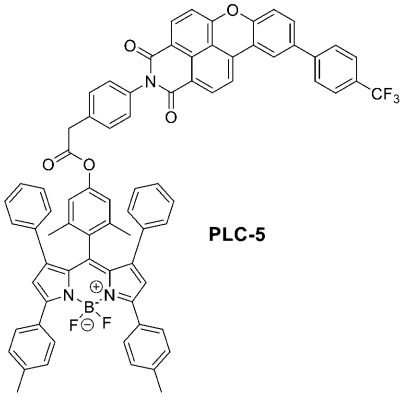
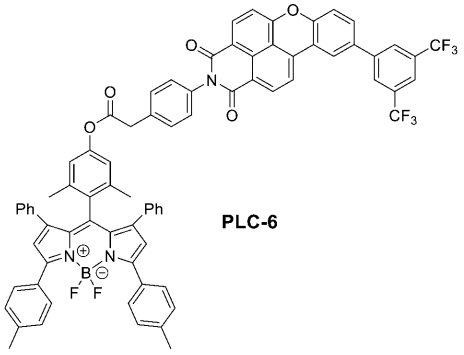
【表２】

Cmpd	Structure	Abs In PMMA (nm)	Emission in PMMA (nm)	FWHM (nm)	QY (@450 nm)
PLC-1	 PLC-1	568	600	38	89%

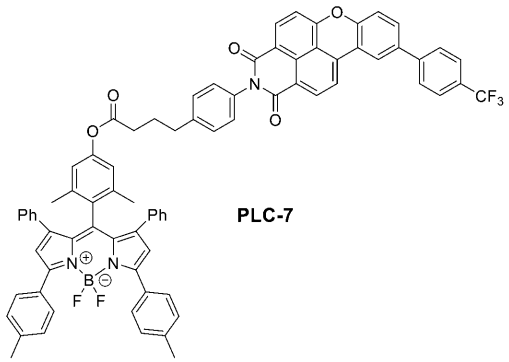
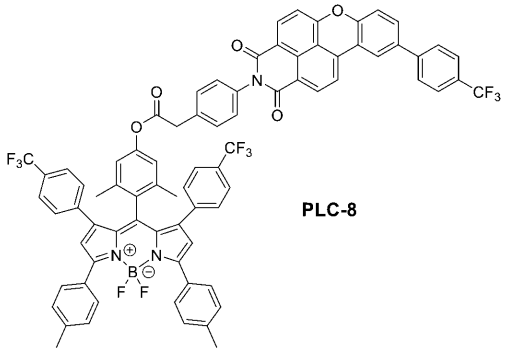
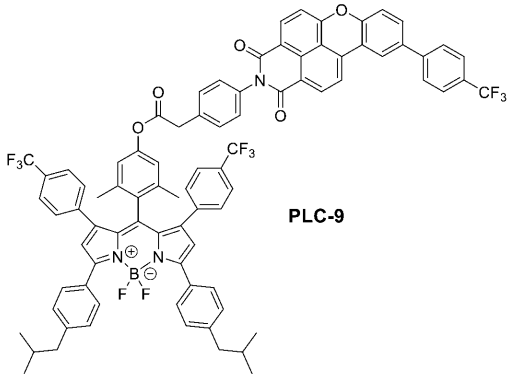
【表３】

PLC-3	 PLC-3	568	601	38	89.7%
PLC-2	 PLC-2	574	606	37	90.5%

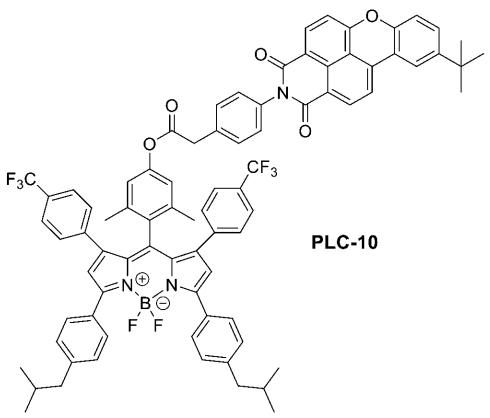
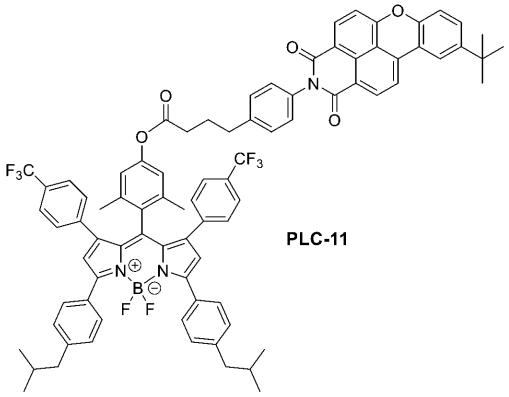
【表４】

PLC-4	 PLC-4	574	604	37	90.4%
PLC-5	 PLC-5	571	602	38	90.8%
PLC-6	 PLC-6	571	604	38	89.3%

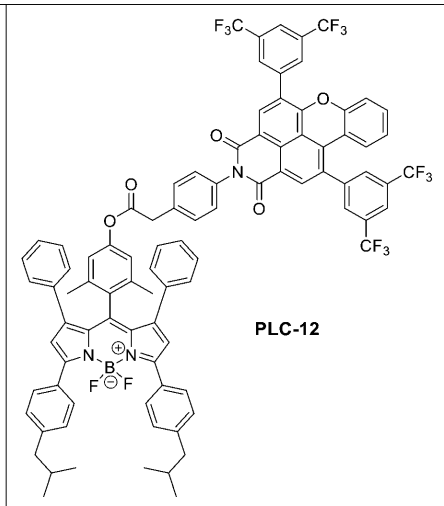
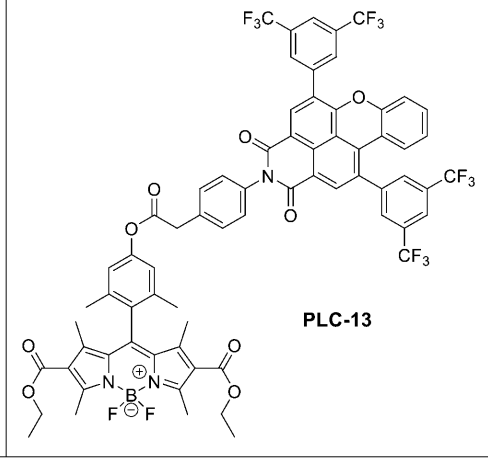
【表５】

PLC-7	 PLC-7	571	603	36	91.1%
PLC-8	 PLC-8	575	608	38	91.2%
PLC-9	 PLC-9	576	610	40	89.9%

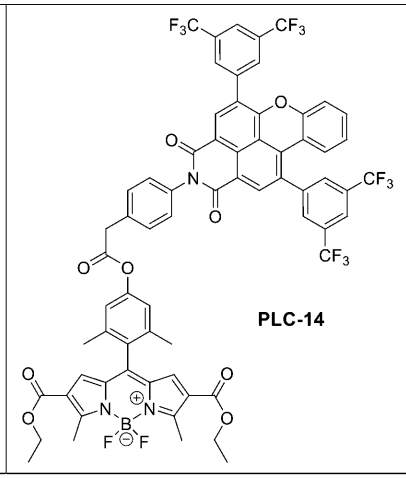
【表６】

PLC-10	 PLC-10	578	610	38	90.0%
PLC-11	 PLC-11	578	610	39	89.9%

【表７】

PLC-12	 PLC-12	574	606	38	91%
PLC-13	 PLC-13	503	513	23	92%

【表８】

PLC-14	 PLC-14	513	522	22	92%

【０１８２】

さらに、上記のようなＰＭＭＡフィルム及びＰＢＡ／ＡＡフィルムの量子収率の結果を以下のＴａｂｌｅ２及びＴａｂｌｅ３に提供する。

【０１８３】

【表９】

Table 2

PLC-1	PMMA	PBA/AA
QY% (450)	0.89	0.800
QY% (390)	0.876	0.702

【０１８４】

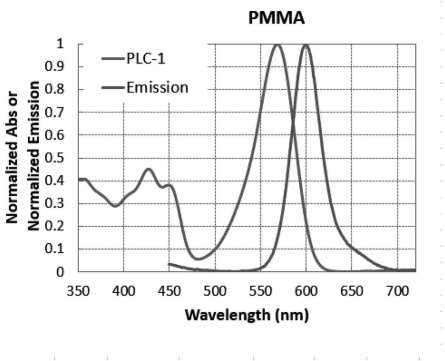
【表１０】

Table 3

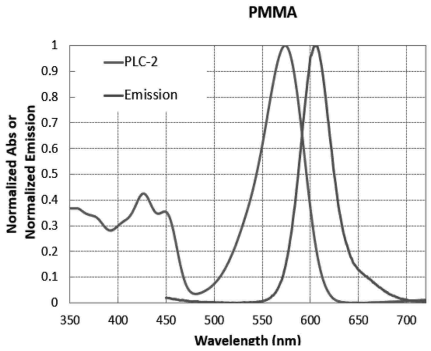
PLC-2	PMMA	PBA/AA
QY% (450)	0.905	0.844
QY% (390)	0.903	0.758

【図面】

【図１】



【図２】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/062461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H01L33/50
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3 505 592 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 3 July 2019 (2019-07-03) compounds F-4 the whole document -----	1-21
A	WO 2020/053124 A1 (BASF SE [DE]) 19 March 2020 (2020-03-19) light conversion film comprising a mixture of e.g. a xanthenoisoquinoline derivate (dye 26 on page 90) and a BODIPY compound (e.g. B18 on page 117 is BODIPY, claim 7, page 122, second last compound); claim 1 the whole document ----- -/--	1-21

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 May 2023	19/05/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ziegler, Jan

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/062461

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/026402 A1 (ABBOTT LAB [US]) 11 February 2021 (2021-02-11) xanthenoisoquinoline; examples 29,32 the whole document	1-21
A	XIAONENG CUI ET AL: "Perylene-Derived Triplet Acceptors with Optimized Excited State Energy Levels for Triplet–Triplet Annihilation Assisted Upconversion", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 79, no. 5, 21 February 2014 (2014-02-21), pages 2038-2048, XP055476678, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo402718e scheme 1 the whole document	1-21

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2023/062461

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 3505592 A1	03-07-2019	CN 109642154 A	16-04-2019
		EP 3505592 A1	03-07-2019
		JP 6756839 B2	16-09-2020
		JP WO2018038138 A1	24-06-2019
		KR 20190031547 A	26-03-2019
		US 2019185745 A1	20-06-2019
		US 2021380881 A1	09-12-2021
		WO 2018038138 A1	01-03-2018
WO 2020053124 A1	19-03-2020	CN 112739794 A	30-04-2021
		EP 3850056 A1	21-07-2021
		JP 2022500707 A	04-01-2022
		KR 20210057037 A	20-05-2021
		TW 202020057 A	01-06-2020
		US 2022049158 A1	17-02-2022
		WO 2020053124 A1	19-03-2020
WO 2021026402 A1	11-02-2021	EP 4010433 A1	15-06-2022
		JP 2022543618 A	13-10-2022
		US 2022291223 A1	15-09-2022
		WO 2021026402 A1	11-02-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

００８、カールスバッド、アパートメント ティー、ビア サントス ２３２５
(72)発明者 ディン、シンリャン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１３０、サン ディエゴ、ティバートン ロード １３５６７
(72)発明者 ルー、ヘップ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２０７８、サン マルコス、エッジウォーター ドライブ ６６７
(72)発明者 ワン、ポン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１２８、サンディエゴ、ダップル ウェイ １２０６２
(72)発明者 サジョートー、 ティッサ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２０１０、カールスバッド、メサ トレイル プレイス ４８２４

Ｆターム（参考） 2H148 AA07
4H048 AA03 AB92 VA22 VA32 VB10