(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0145972
(43) 공개일자 2024년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 25/075* (2006.01)
*H01L 33/50* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*C09K 11/06* (2022.01)
*H01L 25/0753* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7019959
(22) 출원일자(국제) 2023년02월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/062461
(87) 국제공개번호 WO 2023/158976
국제공개일자 2023년08월24일
(30) 우선권주장
63/311,579 2022년02월18일 미국(US)
63/379,583 2022년10월14일 미국(US)

(71) 출원인
**닛토덴코 가부시키가이샤**
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
(72) 발명자
**정 스쥔**
미국 캘리포니아주 92129 샌디에이고 오렌지 헤이븐 플레이스 8390
**햄메이커 제프리 알.**
미국 캘리포니아주 92126 샌디에이고 케이샤 테라스 7417
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**하영욱**

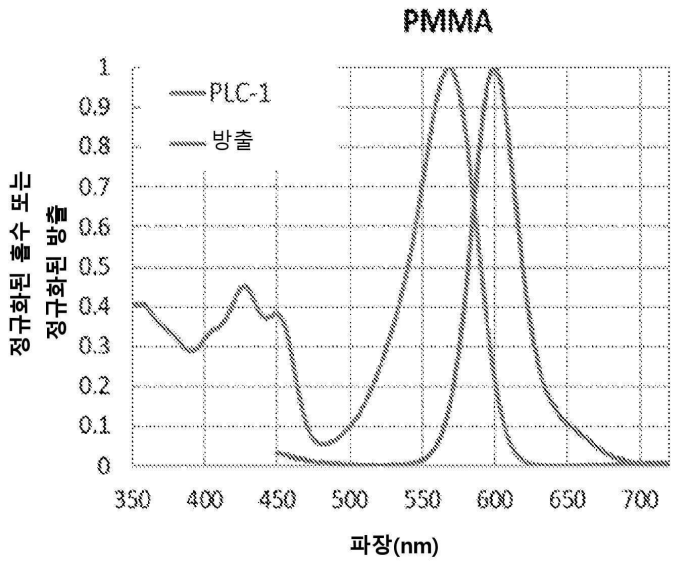
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **붕소 함유 환상 발광 화합물 및 이를 함유하는 색변환 필름**

## (57) 요 약

본 개시는 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체에 공유 결합된 BODIPY를 포함하는 신규의 포토루미네선스 복합체, 이 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름, 및 이것을 사용하는 백라이트 유닛에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***H01L 33/502*** (2013.01)
*C09K 2211/1007* (2013.01)
*C09K 2211/1029* (2013.01)
*C09K 2211/1055* (2013.01)
*C09K 2211/1088* (2013.01)

(72) 발명자
**차이 제**
미국 캘리포니아주 92008 칼스배드 비아 산토스 2325 아파트 티
**딩 싱량**
미국 캘리포니아주 92130 샌디에이고 티버턴 로드 13567
**루 히엡**
미국 캘리포니아주 92078 샌마르코스 에지워터 드라이브 667
**왕 펭**
미국 캘리포니아주 92128 샌디에이고 대플 웨이 12062
**사조토 티사**
미국 캘리포니아주 92010 칼스배드 메사 트레일 플레이스 4824

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체;

비치환 에스테르 또는 치환 에스테르인 링커 복합체; 및

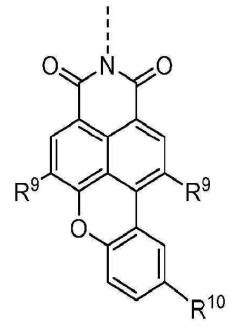
붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 포토루미네선스 복합체로서:

상기 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시키고, 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분에 전달하고, 상기 BODIPY 부분은 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 상기 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는 포토루미네선스 복합체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것인 포토루미네선스 복합체.

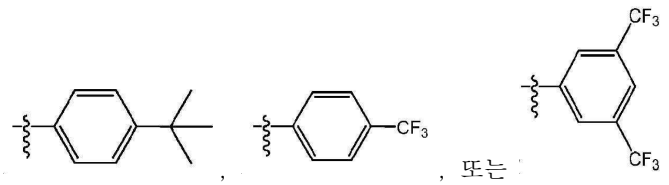



[식 중, $R^9$는 H, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고, $R^{10}$은 H, $C_1$-$C_4$ 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이다.]

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 선택적으로 치환된 아릴기는,

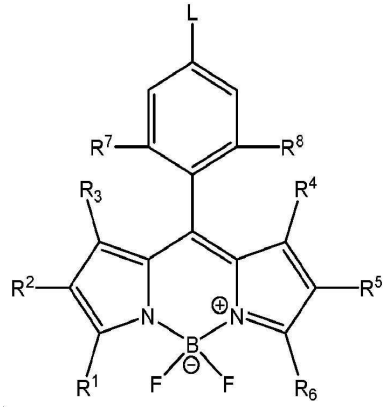



를 포함하는 포토루미네선스 복합체.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 BODIPY 부분은 하기 일반식을 갖는 포토루미네선스 복합체.



[식 중, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$은 독립적으로 H, $C_1$-$C_3$ 알킬, 아릴, 에스테르, 또는 에테르이고; 또한

식 중, $R^7$ 및 $R^8$은 독립적으로 H 또는 메틸기(-$CH_3$)이고; 또한

식 중, L은 비치환 에스테르 또는 치환 에스테르를 포함하는 링커 복합체이다.]

**청구항 5**

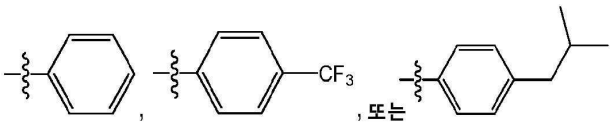
제 4 항에 있어서,

상기 $R^3$ 및 $R^4$는 독립적으로 H, 메틸, 또는 선택적으로 치환된 아릴기인 포토루미네선스 복합체.

**청구항 6**

제 6 항에 있어서,

상기 선택적으로 치환된 아릴기는,



를 포함하는 포토루미네선스 복합체.

**청구항 7**

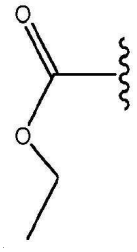
제 4 항에 있어서,

상기 $R^2$ 및 $R^5$는 에스테르인 포토루미네선스 복합체.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 에스테르는,

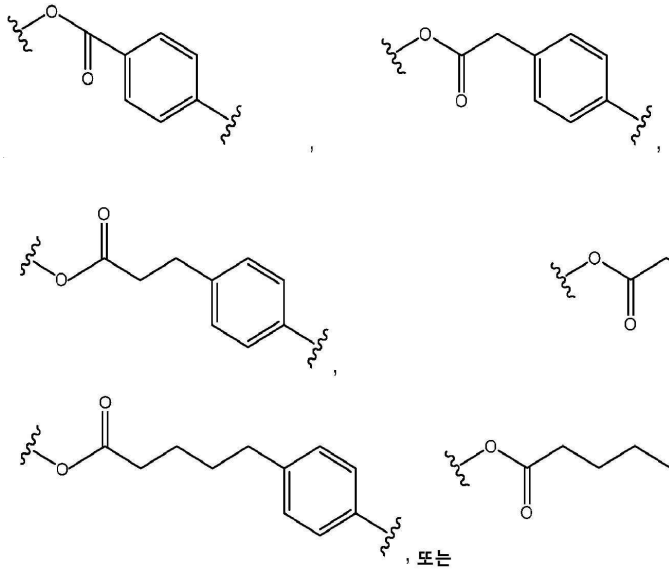


인 포토루미네선스 복합체.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 링커 복합체는 치환된 에스테르이고,

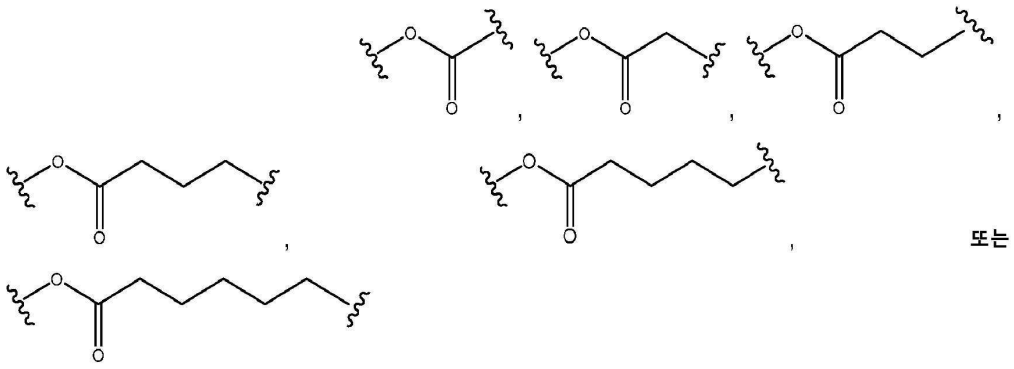


을 포함하는 포토루미네선스 복합체.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 링커 복합체는 비치환 에스테르이고,

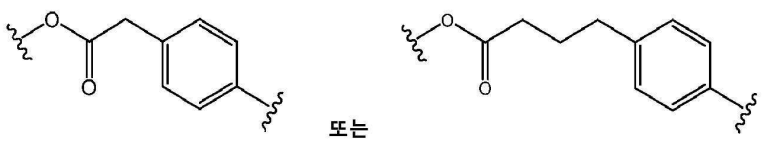


을 포함하는 포토루미네선스 복합체.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 링커 복합체의 치환 에스테르는,

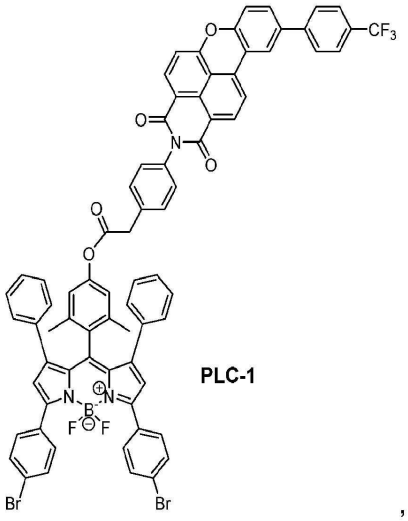


인 포토루미네선스 복합체.

**청구항 12**

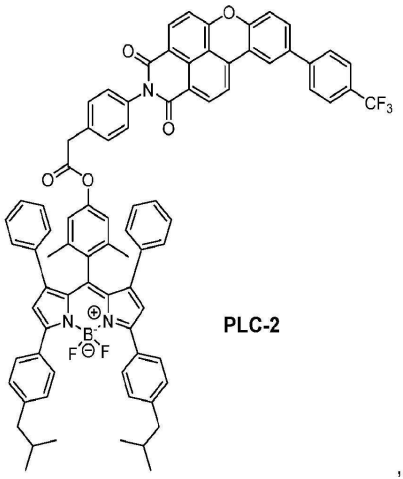
제 1 항에 있어서,

상기 포토루미네선스 복합체는,



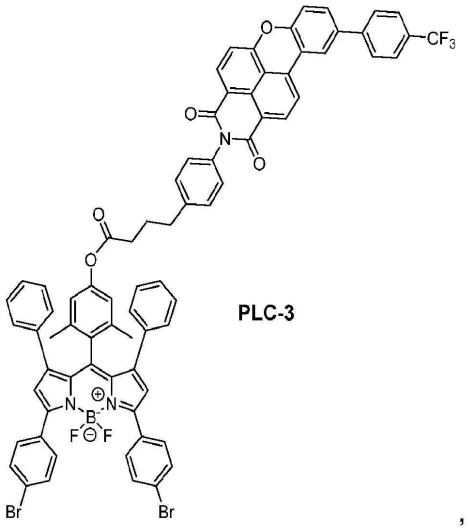
PLC-1

,

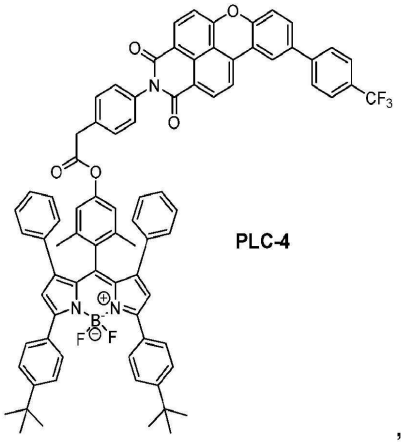


PLC-2

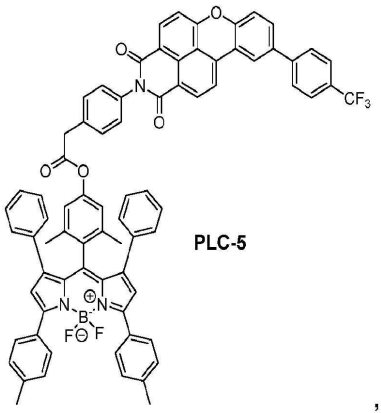
,



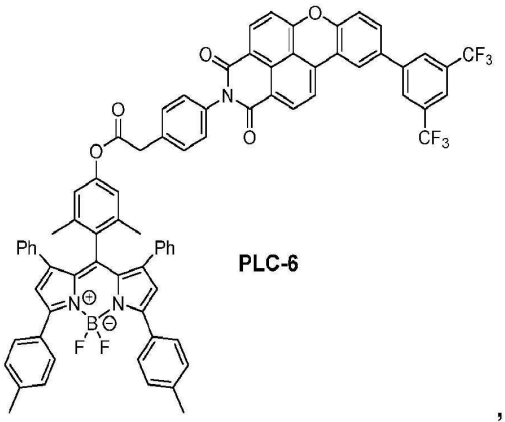
PLC-3 ,



PLC-4 ,

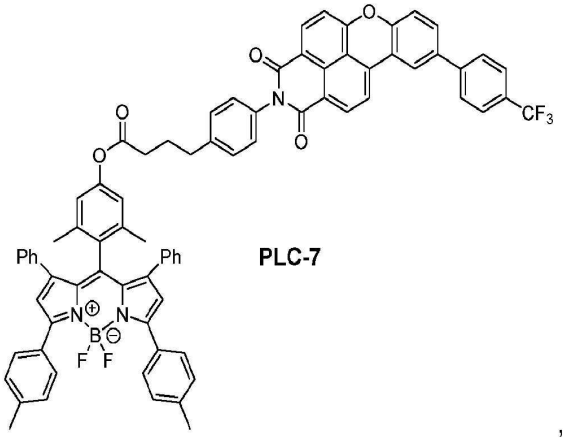


PLC-5 ,



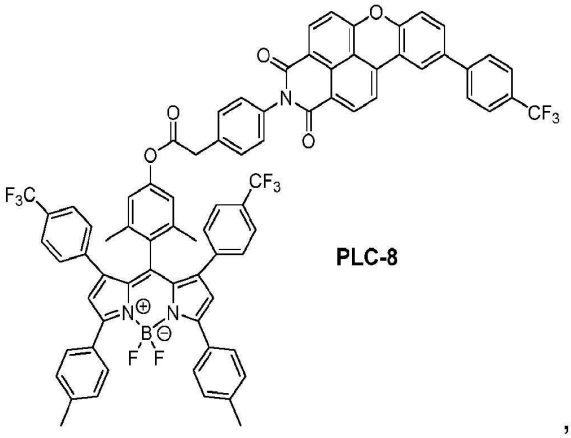
PLC-6

,



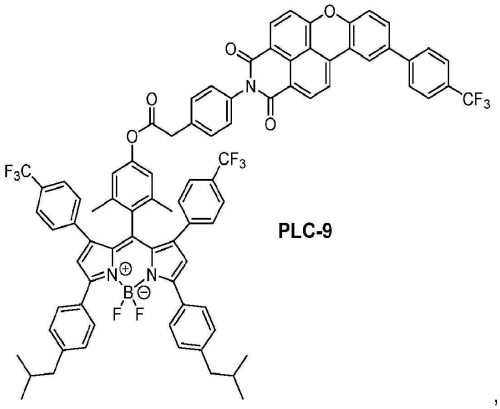
PLC-7

,



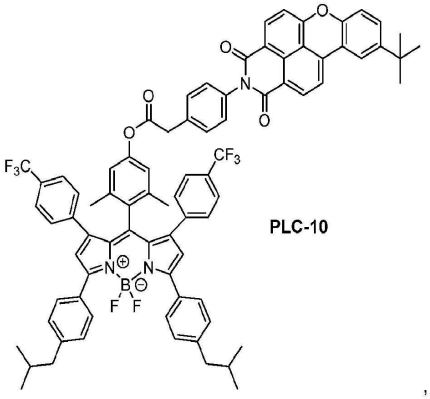
PLC-8

,



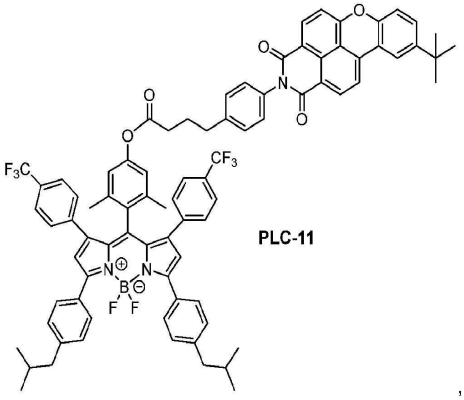
PLC-9

,



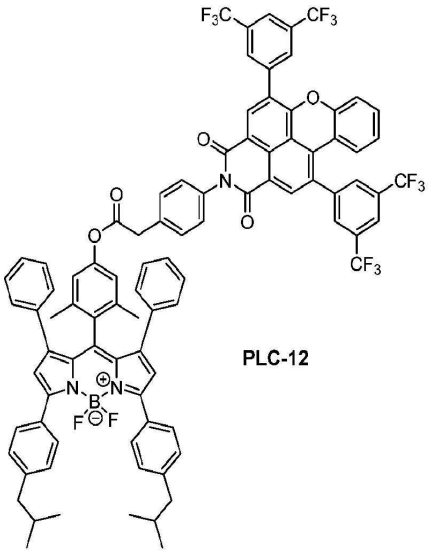
PLC-10

,



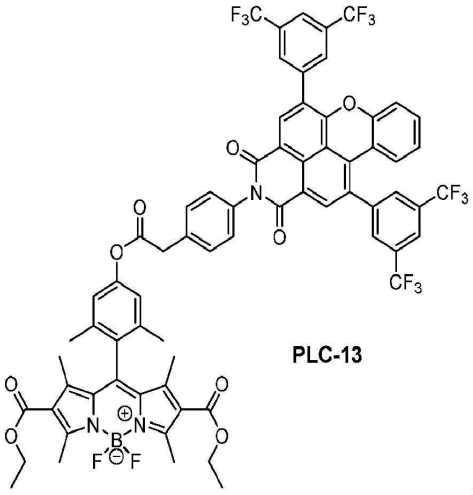
PLC-11

,



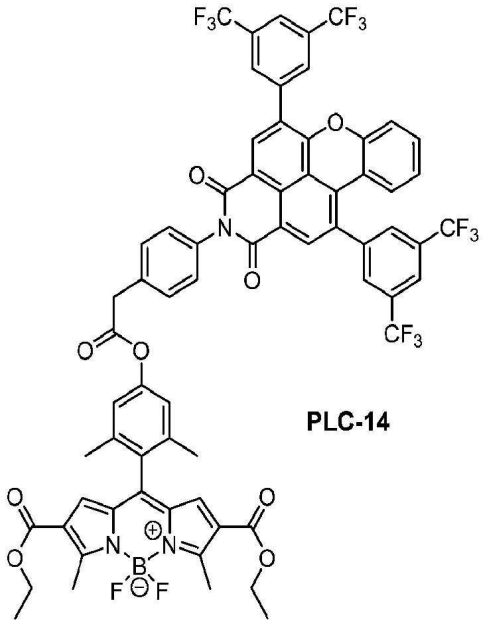
PLC-12

,



PLC-13

,



PLC-14

,

또는 그 조합을 포함하는 포토루미네선스 복합체.

**청구항 13**

투명 기판층;

수지 매트릭스를 포함하는 색변환 층; 및

상기 수지 매트릭스 내에 분산된 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 포토루미네선스 화합물을 포함하는 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

상기 수지 매트릭스는 폴리(메틸아크릴레이트)를 포함하는 색변환 필름.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서,

상기 수지 매트릭스는 폴리(부틸아크릴레이트)를 포함하는 색변환 필름.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서,

상기 필름은 10㎛~200㎛의 두께를 갖는 색변환 필름.

**청구항 17**

제 13 항에 있어서,

상기 필름은 약 400nm-약 480nm 파장 범위의 광을 흡수하고, 575nm-약 645nm 파장 범위의 광을 방출하는 색변환 필름.

**청구항 18**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 포토루미네선스 복합체와 바인더 수지를 용매에 용해시키는 단계; 및

상기 투명 기판의 대향하는 표면 중 하나에 혼합물을 적용하는 단계를 포함하는 색변환 필름의 제조 방법.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 바인더 수지는 폴리(부틸아크릴레이트)를 포함하는 방법.

**청구항 20**

제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛.

**청구항 21**

제 20 항에 기재된 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 발명자: 정 스쥔, 햄메이커 제프리 알., 차이 제, 딩 싱량, 루 히엡, 왕 펭, 및 사조토 티사

[0002] (관련 출원에 대한 상호 참조)

[0003] 본 출원은 2022년 2월 18일에 출원된 미국 가출원번호 63/311,579 및 2022년 10월 14일에 출원된 미국 가출원번호 63/379,583에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원 모두 그 전체가 참조로 포함된다.

[0004] 본 발명은 색변환 필름에 사용되는 화합물, 또한 이를 포함하는 백라이트 유닛 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0005] 본 개시에 달리 명시되지 않는 한, 본 개시에 기재된 재료는 본 출원의 청구범위에 대한 종래기술이 아니며, 이 섹션에 포함된다고 해서 종래기술로 인정되는 것은 아니다.

[0006] 색 재현에 있어서, 색역(gamut 또는 color gamut)은 텔레비전 또는 모니터와 같은 장치에서 사용 가능한 색상의 소정의 완전한 서브세트이다. 예를 들면, 순수한 분광 원색을 사용하여 달성한 광색역 색공간인 Adobe™ Red Green Blue(RGB)는 더 넓은 색역을 제공하여 디스플레이를 통해 보이는 가시 색상을 보다 사실적으로 표현하기 위해 개발되었다. 광색역을 제공할 수 있는 장치에 의해 디스플레이가 더욱 생생한 색상을 나타낼 수 있게 할 수 있다고 생각된다.

[0007] 고화질 대화면 디스플레이가 일반화됨에 따라, 더욱 고성능이고, 더욱 얇고, 높은 기능성의 디스플레이에 대한 요구가 증가해 오고 있다. 현재의 발광 다이오드(LED)는 청색 광원이 녹색 형광체, 적색 형광체 또는 황색 형광체를 여기시켜 백색 광원을 얻음으로써 얻어진다. 그러나, 현재 녹색 및 적색 형광체의 방출 피크의 반치전폭(FWHM)은 일반적으로 40nm를 초과하여, 녹색과 적색 색상 스펙트럼이 겹쳐서 서로를 완전히 구별할 수 없는 색상을 렌더링하게 된다. 이러한 겹침은 연색성 부족 및 색역의 저하를 초래한다.

[0008] 색역의 열화를 교정하기 위해 LED와 함께 양자점을 포함하는 필름을 사용하는 방법이 개발되었다. 그러나, 양자점은 독성, 낮은 효율성, 고비용의 캡슐화 공정, 및 크기 균일성을 포함한 다양한 단점을 갖고 있다.

[0009] 따라서, 색변환 필름, 백라이트 유닛, 및 디스플레이 장치에 있어서 성능 향상에 대한 요구가 존재한다.

## 발명의 내용

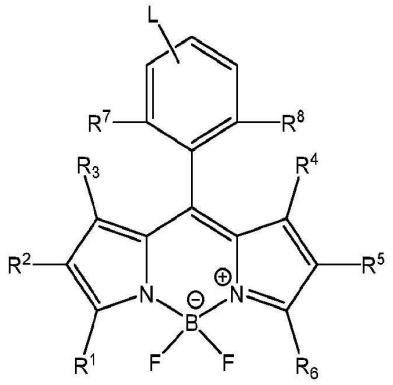
[0010] 본원에 기재된 포토루미네선스 복합체(photoluminescent complex)는 텔레비전, 컴퓨터 모니터, 스마트 장치 및 컬러 디스플레이를 활용하는 임의의 다른 장치에서 구별 가능한 색상 간의 대비를 향상시키는 데 사용될 수 있다. 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 우수한 청색광 흡광도 및 좁은 발광 대역폭을 가지며, 40nm 미만의 발광 대역의 반치전폭(FWHM)을 갖는 신규의 색변환 염료를 제공한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 제 1 파장의 광을 흡수하고, 제 1 파장보다 더 높은 제 2 파장의 광을 방출한다. 본원에 개시된 포토루미네선스 복합체는 발광 장치에 사용하기 위한 색변환 필름과 함께 활용될 수 있다. 본 개시의 색변환 필름은 색상 스펙트럼 내의 겹침을 감소시켜 색 열화를 감소시킴으로써, 고품질의 연색성으로 된다.

[0011] 일부 실시형태는 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체; 비치환 에스테르 또는 치환 에스테르를 포함하는 링커 복합체; 및 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분에 공유 결합시킬 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분에 전달한다. 일부 실시형태에 있어서, BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는다.

[0012] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 최대 40nm의 반치전폭(FWHM)을 갖는 발광 대역을 가질 수 있다.

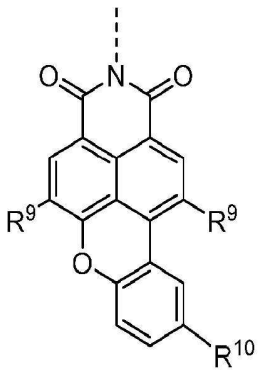
[0013] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 스토크스 시프트(stokes shift)인, 청색광 흡수 부분의 여기 피크와 BODIPY 부분의 방출 피크 사이의 차이를 45nm 이상 가질 수 있다.

[0014] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 하기 식을 가질 수 있다:



[0015]

[0016] 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것일 수 있다:



[0017]

[0018] 여기서, $R^9$는 H, $C_1$-$C_4$ 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고, 여기서 치환된 관능기는 선택적으로 치환된 $C_1$-$C_3$ 메틸기, 예를 들면 트리플루오로메틸($-CF_3$)일 수 있다.

[0019] 일부 실시형태는 투명 기판층; 색변환 층; 및 적어도 하나의 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 층은 수지 매트릭스를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 적어도 하나의 포토루미네선스 복합체는 수지 매트릭스 내에 분산된다. 일부 실시형태에 있어서, 수지 매트릭스는 폴리(부틸아크릴레이트)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 10㎛~약 200㎛의 두께를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 본 개시의 색변환 필름은 400nm~약 480nm 범위의 청색광을 흡수하고, 510nm~약 560nm 파장 범위의 광을 방출할 수 있다. 다른 실시형태는 400nm~약 480nm 범위의 청색광을 흡수하고, 575nm~약 645nm 파장 범위의 광을 방출할 수 있는 색변환 필름을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층을 더 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 투명 기판층은 2개의 대향하는 표면을 포함하고, 여기서 색변환 층은 대향하는 표면 중 하나 상에 배치된다.

[0020] 일부 실시형태는 색변환 필름의 제조 방법을 포함하고, 상기 방법은 포토루미네선스 복합체 및 바인더 수지를 용매에서 용해시키는 단계; 및 투명 기판의 대향하는 표면 중 하나에 혼합물을 적용하는 단계를 포함한다.

[0021] 일부 실시형태는 본원에 기재된 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛을 포함한다.

[0022] 일부 실시형태는 본원에 기재된 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치를 포함한다.

[0023] 본 출원은 우수한 색역 및 발광 특성을 갖는 포토루미네선스 복합체, 상기 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름의 제조 방법, 및 상기 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛을 제공한다. 이들 및 그외 실시형태에 대해서 이하에 더욱 상세하게 설명한다.

## *도면의 간단한 설명*

[0024] 도 1은 포토루미네선스 복합체(PLC-1)의 한 실시형태의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 2는 포토루미네선스 복합체(PLC-2)의 한 실시형태의 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 개시는 포토루미네선스 붕소 함유 환상 발광 복합체, 및 색변환 필름, 백라이트 유닛 및 디스플레이 장치에서의 그 사용에 관한 것이다. 이들 복합체는 종종 더 간단하게 포토루미네선스 복합체라고 불린다. 포토루미네선스 복합체는 색변환 필름 내에서 하나 이상의 소망하는 발광 대역폭의 투과를 개선 및 증대시키는 데 사용될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 소망하는 제 1 발광 대역폭의 투과를 향상시키고 제 2 발광 대역폭의 투과를 감소시킬 수 있다. 예를 들면, 색변환 필름은 2개 이상의 색상 간의 대비 또는 강도를 증대시켜서, 서로의 차이를 높일 수 있다. 또한, 본 개시는 본원에 기재된 색변환 필름을 제조하는 방법을 포함한다.

[0026] 본원에 사용된 바와 같이, 화합물 또는 화학 구조가 "치환된" 또는 "선택적으로 치환된" 것으로 칭해진 경우, 이는 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있다. 치환된 기는 비치환된 모 구조로부터 유도되며, 여기서 모 구조 상의 하나 이상의 수소원자는 하나 이상의 치환기로 독립적으로 대체된다. 하나 이상의 형태에 있어서, 치환기는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 또는 $C_3$-$C_7$ 헤테로알킬에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0027] 본원에서 사용된 용어 "알킬"기는 지방족 탄화수소기를 지칭한다. 알킬기는 "포화 알킬"기일 수 있으며, 이는 알켄 또는 알킨 부분을 전혀 함유하지 않다는 것을 의미한다. 또한, 알킬 부분은 "불포화 알킬" 부분일 수 있고, 이는 적어도 하나의 알켄 또는 알킨 부분을 함유한다는 것을 의미한다. "알켄 부분"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합(-C=C-)을 갖는 기를 지칭하고, "알킨" 부분은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합(-C≡C-)을 갖는 기를 의미한다. 포화 또는 불포화든지 알킬 부분은 분기상, 직쇄상 또는 환상일 수 있다.

[0028] 알킬 부분은 1~6개의 탄소원자를 가질 수 있다(본원에 나타내어져 있든 없든, "1~6"과 같은 수치 범위는 주어진 범위 내의 각 정수를 지칭한다: 예를 들면 "1~6의 탄소원자"는 알킬기가 1개의 탄소원자, 2개의 탄소원자, 3개의 탄소원자 등, 6개 이하의 탄소원자를 가질 수 있다는 것을 의미하지만, 본 정의에는 수치 범위가 지정되지 않은 용어 "알킬"의 존재도 포함된다. 본원에서 지정된 화합물의 알킬기는 "$C_1$-$C_6$ 알킬" 또는 유사한 명칭으로 지정될 수 있다. 단지 예로서, "$C_1$-$C_6$ 알킬"은 알킬쇄에 1~6개의 탄소원자가 있음을 나타내고, 즉 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 또는 t-부틸이다. 따라서, $C_1$-$C_6$ 알킬에는 $C_1$-$C_2$ 알킬, $C_1$-$C_3$ 알킬, $C_1$-$C_4$ 알킬, $C_1$-$C_5$ 알킬이 포함된다. 알킬기는 치환 또는 비치환일 수 있다. 전형적인 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3차 부틸, 펜틸, 헥실, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0029] 본원에 사용된 용어 "헤테로알킬"은 구성성분 탄소원자 중 하나 이상이 질소, 산소 또는 황으로 대체된 본원에 정의된 바와 같은 알킬기를 지칭한다. 그 예는 $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 예를 들면 $-CH_2-NH-O-CH_3$ 등과 같이 2개 이하의 헤테로원자가 연속적일 수 있다.

[0030] 용어 "방향족"은 $4n+2\pi$ 전자를 포함하는 비편재화된 π-전자 시스템을 갖는 평면 환을 지칭하며, 여기서 n은 정수이다. 방향환은 5개, 6개, 7개, 8개, 9개 또는 9개 초과의 원자로 형성될 수 있다. 방향족은 선택적으로 치환될 수 있다. 용어 "방향족"은 탄소환식 아릴(예를 들면, 페닐) 및 복소환식 아릴(또는 "헤테로아릴" 또는 헤테로방향족")기(예를 들면, 피리딘)를 모두 포함한다. 이 용어는 단환식 또는 축환 다환식(즉, 인접한 탄소원자의 쌍을 공유하는 환) 기를 포함한다.

[0031] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 환을 형성하는 각각의 원자가 탄소원자인 방향환을 의미한다. 아릴환은 5개, 6개, 7개, 8개 또는 8개 초과의 탄소원자로 형성될 수 있다. 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 아릴기의 예는 페닐, 나프탈레닐, 페난트레닐 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0032] 용어 "아랄킬"은 본원에 정의된 아릴로 치환된 본원에 정의된 알킬 라디칼을 지칭한다. 비제한적인 아랄킬기는 벤질, 페네틸; 등을 포함한다.

[0033] 본원에 사용된 용어 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 의미한다.

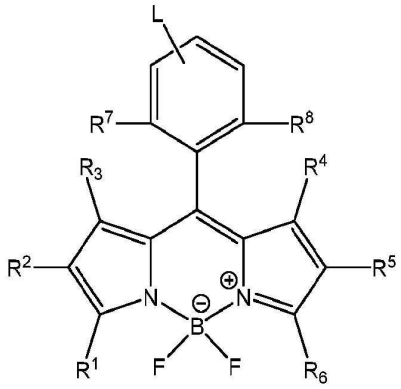
[0034] 본원에 사용된 용어 "결합", "결합된", "직접 결합" 또는 "단일 결합"은 결합에 의해 결합된 원자가 더 큰 구조의 일부로 간주되는 경우에, 2개의 원자 또는 2개의 부분 사이에서의 화학적 결합을 의미한다.

[0035] 본원에 사용된 용어 "부분"은 분자의 특정 세그먼트 또는 관능기를 지칭한다. 화학적 부분은 종종 분자에 내장 또는 부가된 화학물로 인식된다.

[0036] 용어 "에스테르"는 화학식 -COOR을 가진 화학적 부분을 지칭하고, 여기서 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴(탄소환을 통해 결합됨) 또는 복소환(탄소 환을 통해 결합됨)이다. 본원에 기재된 화합물 상의 임의의 히드록실 또는 카르복실 측쇄는 에스테르화될 수 있다. 임의의 적합한 방법을 사용하여 본 개시의 에스테르를 제조할 수 있다.

[0037] 용어 "할 수 있다" 또는 "일 수 있다"는 "이다" 또는 "아니다", 또는 대안적으로 "한다" 또는 "하지 않는다" 또는 "할 것이다" 또는 "하지 않을 것이다" 등의 약기로 해석되어야 한다. 예를 들면, "색변환 필름은 투명 기판층을 포함할 수 있다"라는 진술은, 예를 들면 "일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층을 포함한다" 또는 "일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층을 포함하지 않는다"로 해석되어야 한다.

[0038] 본원에 사용된 용어 "BODIPY"는 이치환된 붕소 원자, 통상적으로 $BF_2$ 단위와 복합체화된 디피로메텐을 포함하는 하기 화학식:

[0039] 


[0040] 을 갖는 화학적 부분을 지칭한다. BODIPY 코어의 IUPAC 명칭은 4,4-디플루오로-4-보라-3a,4a-디아자-s-인다센이다. 일부 실시형태에 있어서, L은 링커 복합체이다.

[0041] 본원에 사용된 용어 "크산테노이소퀴놀린" 또는 "크산테노이소퀴놀린 유도체" 또는 "XI"는 하기 화학식을 갖는 화학적 부분을 지칭한다:

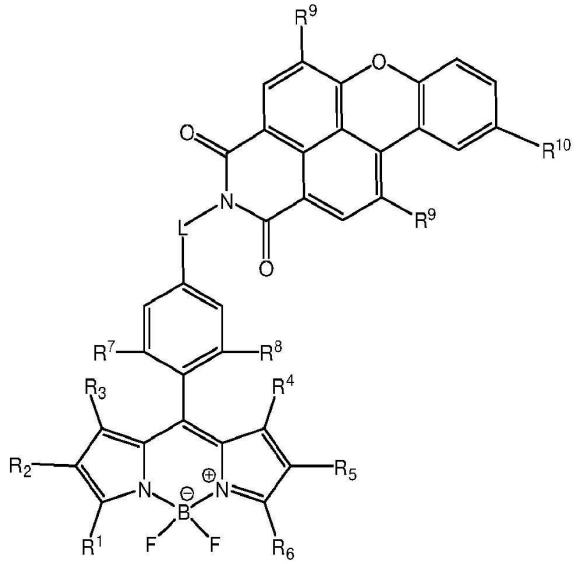
[0042] 


[0043] 크산테노이소퀴놀린 코어의 IUPAC 명칭은 1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-1,3(2H)-디온이다.

[0044] 본 개시는 제 1 파장의 광 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하는 포토루미네선스 복합체에 관한 것이다. 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 흡수 발광 부분과 방출 발광 부분을 포함하며, 이들은 링커를 통해 결합되어, 이들의 거리는 흡수 발광 부분이 그 에너지를 수용체 발광 부분으로 전달하도록 최적화되며, 여기서 수용체 발광 부분은 흡수된 제 1 파장보다 큰 제 2 파장의 에너지를 방출한다.

[0045] 일부 실시형태는 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체; 링커 복합체; 및 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분에 공유 결합시킬 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 화학식 B-L-X로 표시될 수 있으며, 여기서 B는 BODIPY 부분이고, L

은 링커 복합체이고, X는 크산테노이소퀴놀린 유도체이다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0046]

[0047] 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광을 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분에 전달하며, 여기서 BODIPY 부분은 제 1 파장보다 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출한다. 여기된 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 BODIPY 부분으로의 에너지 전달은 푀스터 공명 에너지 전달(FRET)을 통해 발생한다고 생각된다. 이러한 생각은 청색광 흡수 대역에 하나(크산테노이소퀴놀린 유도체)와 BODIPY 흡수 대역에 하나의 2개의 주요 흡수 대역이 있고, BODIPY 부분의 발광 파장에는 하나의 발광 대역만이 위치한 포토루미네선스 복합체의 흡광도/발광 스펙트럼에 기인한다(도 1 및 도 2 참조).

[0048] 일 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 높은 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 방출 양자 수율은 약 50%, 약 55%, 약 60%, 약 65%, 또는 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85%, 약 90%, 또는 약 90%를 초과할 수 있다. 방출 양자 수율은 방출된 광자수를 흡수된 광자수로 나누어 측정할 수 있으며, 이는 발광 부분의 방출 효율과 등가이다. 일부 실시형태에 있어서, 흡수 발광 부분은 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 양자 수율은 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%)를 초과하거나 또는 거의 100% 이하일 수 있다. 필름에서의 양자 수율 측정은 분광 광도계, 예를 들면 Quantaurus-QY 분광 광도계(Hamamatsu, Inc., 미국 캘리포니아주 캠벨)에 의해 이루어질 수 있다.

[0049] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 발광 대역을 가지며, 여기서 발광 대역은 40nm 미만의 반치전폭(FWHM)을 가질 수 있다. FWHM은 대역의 최대 방출 강도의 절반인 방출 강도에서의 발광 대역의 폭(나노미터)이다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 35nm 이하, 약 30nm 이하, 약 25nm 이하, 약 20nm 이하인 발광 대역 FWHM 값을 갖는다. 일부 실시형태에 있어서, FWHM은 약 20nm-약 25nm, 약 25-30nm, 약 30-35nm, 또는 약 35-40nm이다.

[0050] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 45nm 이상의 스토크스 시프트를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "스토크스 시프트"는 포토루미네선스 복합체(또는 그 부분)의 여기 피크와 포토루미네선스 복합체(또는 그 부분)의 방출 피크 사이의 거리를 의미한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 스토크스 시프트는 약 45-50nm, 약 50-55nm, 약 55-60nm, 약 60-65nm, 약 65-70nm, 약 70-75nm, 약 75-80nm, 약 80-85nm, 약 85-90nm, 약 90-95nm, 약 95-100nm, 또는 약 100nm 초과, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 수일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 스토크스 시프트는 100nm 초과, 120nm 초과, 130nm 초과, 140nm 초과, 150nm 초과, 또는 170nm 초과일 수 있다. 예를 들면, 청색광 흡수 부분과 BODIPY 부분의 방출 피크 사이의 스토크스 시프트는 본원에 개시된 임의의 수 또는 범위일 수 있다.

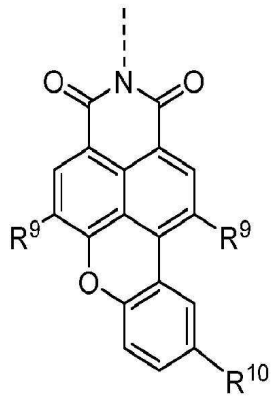
[0051] 일부 실시형태에 있어서, 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 조정 가능한(또는 조절 가능한) 발광 파장을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, BODIPY 부분 상의 상이한 치환체를 활용하면, 발광 파장을 약 610nm-약

645nm 사이로 조절할 수 있다. 일부 예에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 610nm-약 645nm, 약 610-615nm, 약 615-620nm, 약 620-625nm, 약 625-630nm, 약 630-635nm, 약 635-640nm, 약 640-645nm, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 방출 피크 파장을 가질 수 있다.

[0052] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 하나 이상의 파장에서 광 에너지를 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 크산테노이소퀴놀린 부분은 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분은 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분과 포토루미네선스 복합체의 크산테노이소퀴놀린 부분은 모두 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 부분은 약 400nm~약 470nm 사이의 피크 흡수 최대 파장을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 피크 흡수는 약 400nm-약 405nm, 약 405-410nm, 약 410-415nm, 약 415-420nm, 약 420-425nm, 약 425-430nm, 약 430-435nm, 약 435-440nm, 약 440-445nm, 약 445-450nm, 약 450-455nm, 약 455-460nm, 약 460-465nm, 약 465-470nm, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분은 약 500nm-약 600nm, 약 500-510nm, 약 510-520nm, 약 520-530nm, 약 530-540nm, 약 540-550nm, 약 550-555nm, 약 555-560nm, 약 560-565nm, 약 565-570nm, 약 570-575nm, 약 575-585nm, 약 585-590nm, 약 590-600nm, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 피크 흡수 최대 파장을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 400nm-약 405nm, 약 405-410nm, 약 410-415nm, 약 415-420nm, 약 420-425nm, 약 425-430nm, 약 430-435nm, 약 435-440nm, 약 440-445nm, 약 445-450nm, 약 450-455nm, 약 455-460nm, 약 460-465nm, 약 465-470nm, 약 500-600nm, 약 500-510nm, 약 510-520nm, 약 520-530nm, 약 530-540nm, 약 540-550nm, 약 550-555nm, 약 555-560nm, 약 560-565nm, 약 565-570nm, 약 570-575nm, 약 575-585nm, 약 585-590nm, 약 590-600nm, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 흡수 파장을 가질 수 있다.

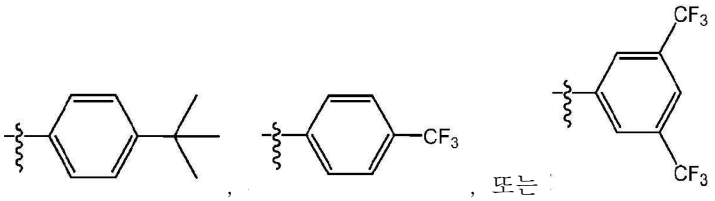
[0053] 다른 실시형태는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체의 에너지가 BODIPY 부분으로 전달되는 것을 개선하기 위해 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분의 공간적 거리가 링커 복합체를 통해 조절되는 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시킨다. 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분으로 전달하며, 여기서 BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는다.

[0054] 일부 실시형태는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체(XI 유도체)를 포함하고, 여기서 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것일 수 있다:




[0055]

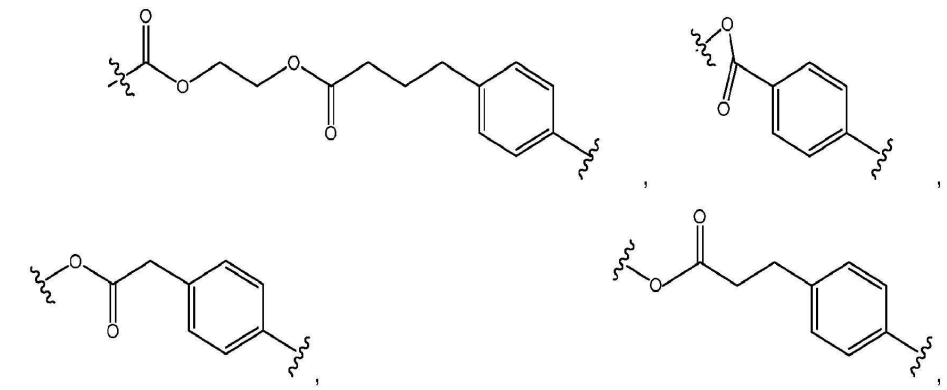
[0056] 여기서 $R^9$는 독립적으로 H, 메틸, 또는 선택적으로 치환된 아릴기일 수 있고, $R^{10}$은 독립적으로 H, $C_{1-4}$ 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 치환된 페닐 또는 벤질기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 아릴기는 트리플루오로메틸 부분으로 치환될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 치환된 아릴기는,

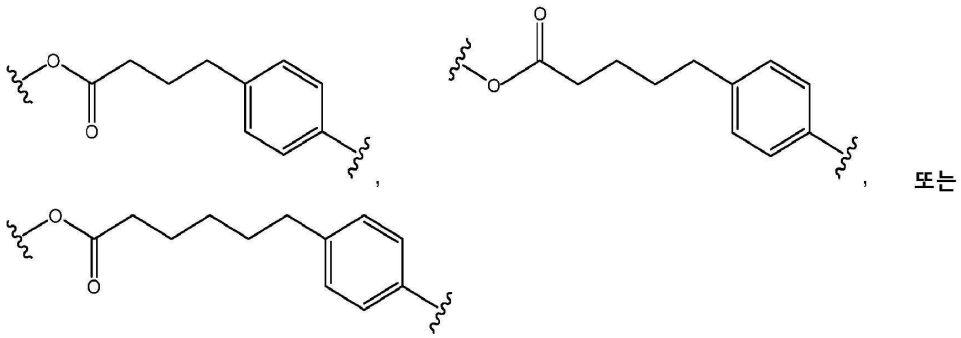
[0057] 

[0058] 일 수 있다.

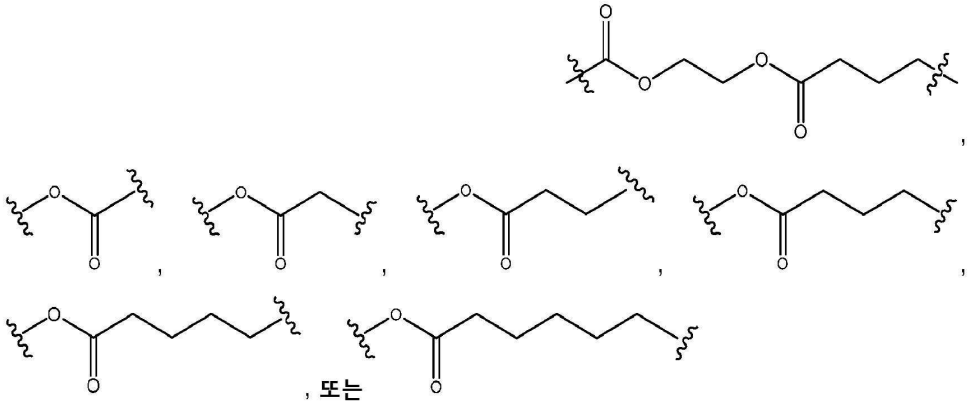
[0059] 링커 복합체 L은 청색 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분과 공유 결합시킨다. 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 최적화하도록 조절될 수 있다. 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 조절함으로써, 양자 수율이 향상될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 분리하는 거리는 약 8Å 이상일 수 있다. 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 거리를 유지할 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이에 단일 결합을 포함할 수 있다.

[0060] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 선택적으로 치환된 $C_1$-$C_6$ 에스테르기를 포함할 수 있다. 링커 복합체가 치환된 에스테르기를 포함하는 경우, 링커 복합체는 하기 구조 중 하나를 포함할 수 있다:

[0061] 

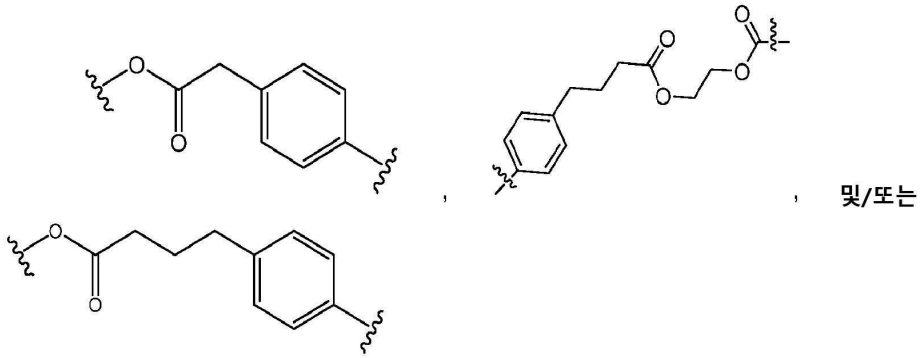
[0062] 

[0063] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 비치환된 에스테르기를 포함할 수 있다. 링커 복합체가 비치환된 에스테르기를 포함하는 경우, 링커 복합체는 하기 구조 중 하나를 포함할 수 있다:



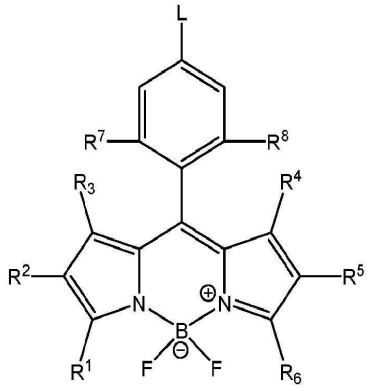
[0064]

[0065] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 치환된 에스테르 링커를 포함할 수 있다. 치환된 에스테르 링커는 하기 구조 중 하나를 포함할 수 있다:



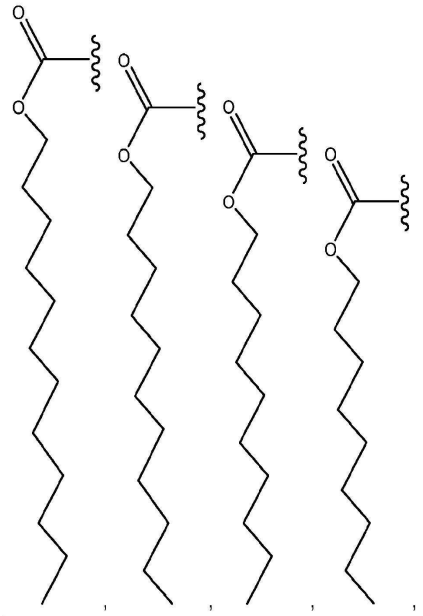
[0066]

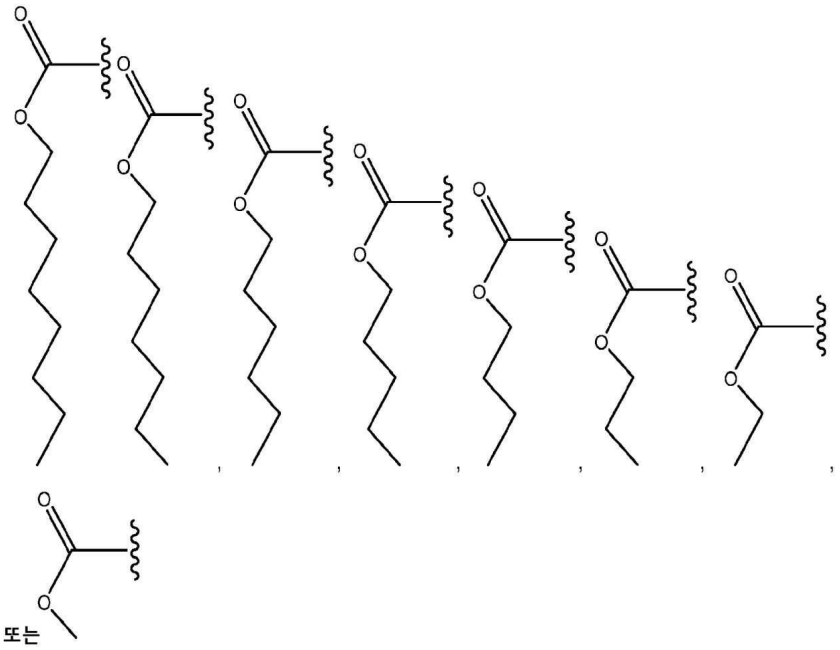
[0067] 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 BODIPY 부분을 포함할 수 있다. BODIPY 부분은 하기 일반식을 가질 수 있다:

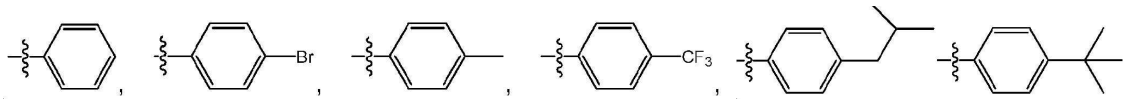


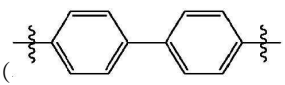
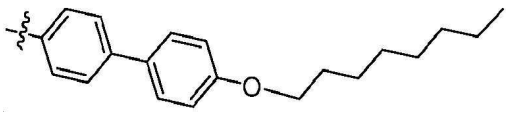
[0068]

[0069] 일부 실시형태에 있어서, $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$은 독립적으로 H, $C_1$-$C_3$ 알킬, 아릴, 에스테르 또는 에테르에서 선택될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, $R^7$ 및 $R^8$은 독립적으로 H 또는 메틸기($-CH_3$)에서 선택될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, $R^2$ 및 $R^5$는 독립적으로 H 또는 $C_1$-$C_{12}$ 에스테르에서 선택될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, $R^2$ 및/또는 $R^5$는 하기 구조 중 하나를 포함할 수 있다:

[0070] 

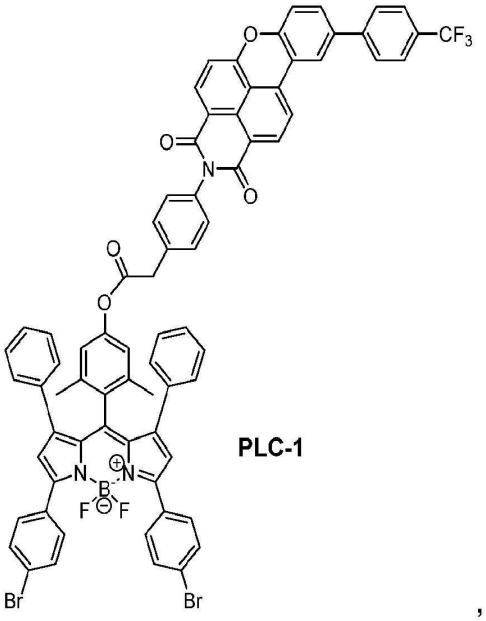
[0071] 


[0072] 본 개시의 BODIPY 부분은 BODIPY 부분일 수 있으며, 여기서 $R^3$ 및 $R^4$는 각각 선택적으로 치환된 아릴기, 예를 들면 페닐기일 수 있고; $R^1$, $R^2$, $R^5$ 및 $R^6$은 독립적으로 H, 치환된 아릴기(예를 들면 선택적으로 치환된 페닐기, 예를 들면 

), 디페닐기(  ), 및/또는 $C_2$-$C_{10}$ 알킬에테르 치환된 페닐기(예를 들면  )일 수 있다.

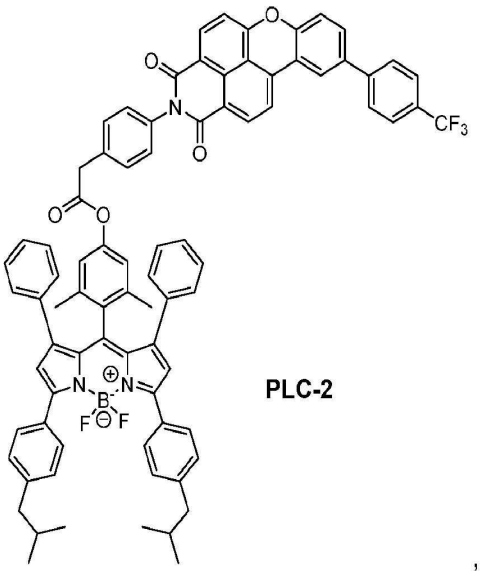
[0073] 본 발명의 포토루미네선스 복합체는 하기 구조로 표시될 수 있으며, 이는 예시의 목적으로 제공되며 이들에 제

한되는 것으로 해석되어서는 안 된다:



PLC-1

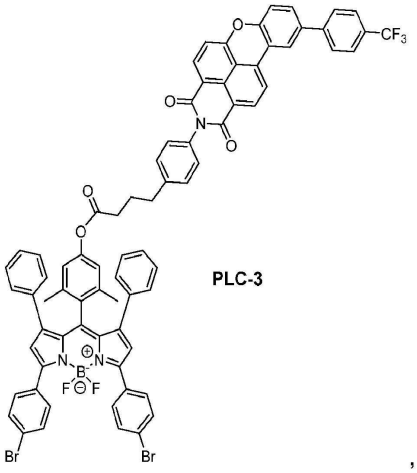
,



PLC-2

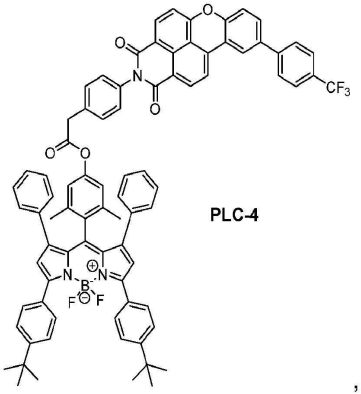
,

[0074]



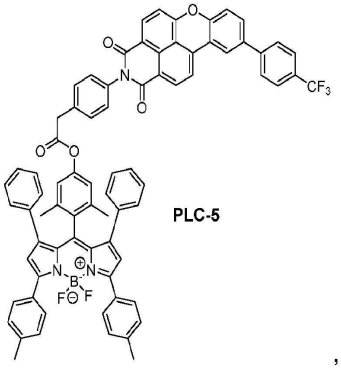
PLC-3

,



PLC-4

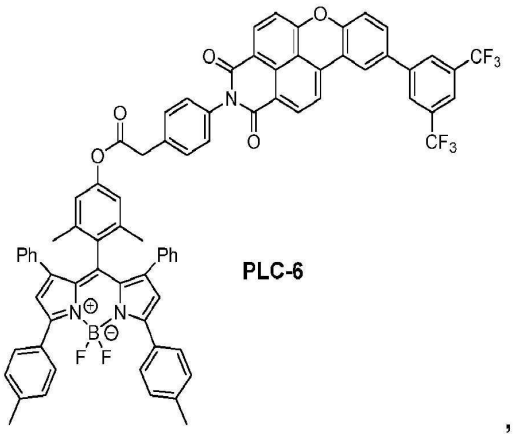
,



PLC-5

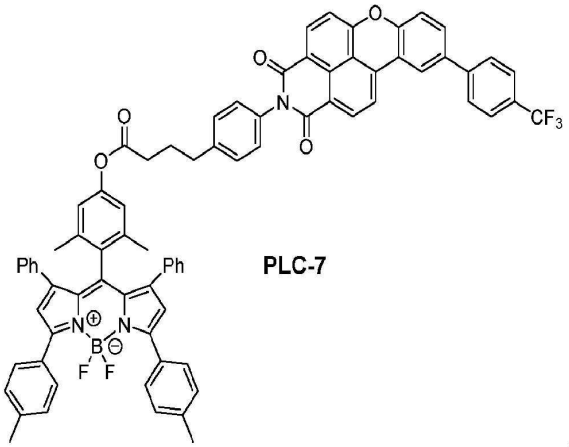
,

[0075]



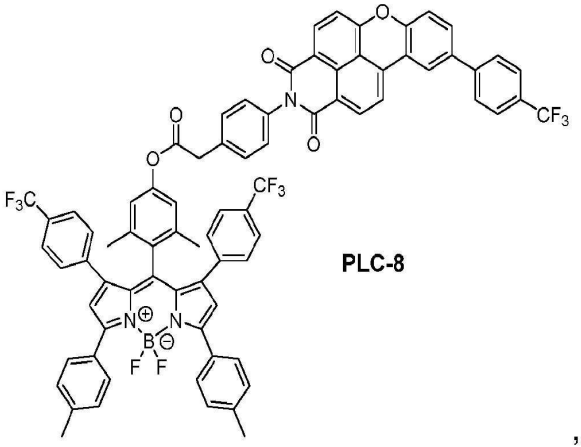
PLC-6

,



PLC-7

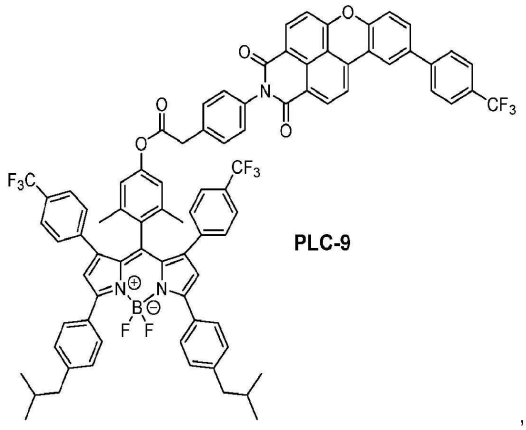
,



PLC-8

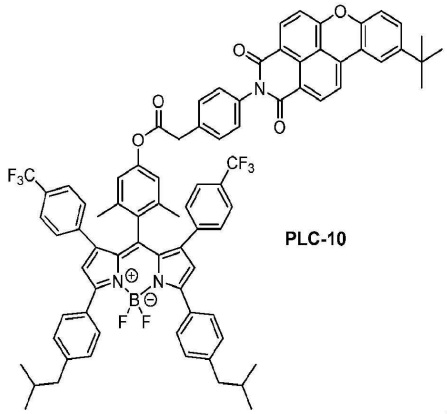
,

[0076]



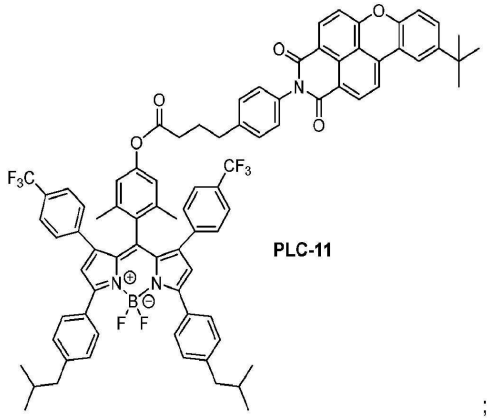
PLC-9

,



PLC-10

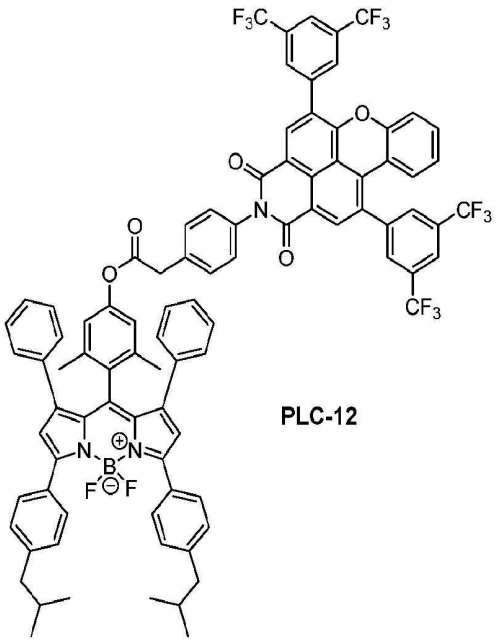
,



PLC-11

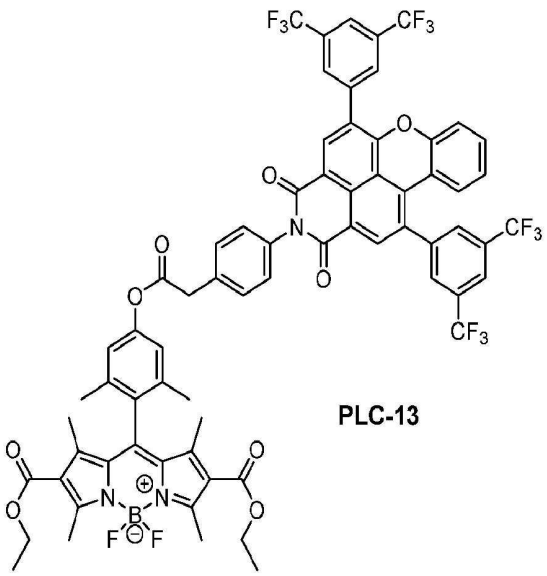
;

[0077]



PLC-12

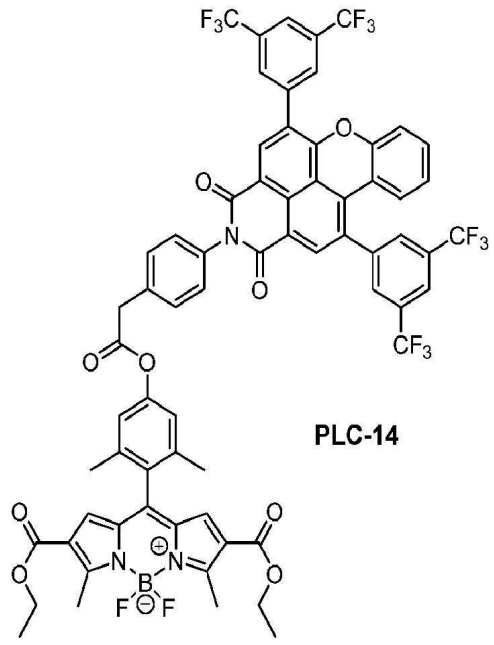
,



PLC-13

,

[0078]



PLC-14

[0079] ', 또는 임의의 이들 구조의 조합.

[0080] 일부 실시형태는 색변환 필름을 포함하며, 여기서 색변환 필름은 색변환 층을 포함하며, 여기서 색변환 층은 수지 매트릭스 및 수지 매트릭스 내에 분산된 상술한 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 본원에 기재된 복합체 중 하나 이상을 포함하는 것으로 기재될 수 있다.

[0081] 일부 실시형태는 두께가 약 1㎛-약 200㎛일 수 있는 색변환 필름을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 두께가 약 1㎛-약 5㎛, 약 5-10㎛, 약 10-15㎛, 약 15-20㎛, 약 20-40㎛, 약 40㎛-80㎛, 약 80~120㎛, 약 120~160㎛, 약 160~200㎛, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 두께를 갖는 것으로 기재될 수 있다.

[0082] 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 400nm-약 480nm 파장의 광을 흡수할 수 있고, 또한 약 610nm-약 645nm 범위의 광을 방출할 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 610nm-약 645nm 범위의 광을 방출할 수 있다.

[0083] 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층을 포함할 수 있다. 투명 기판층은 2개의 대향하는 표면을 갖고, 여기서 색변환 층은 발광원에 인접하게 될 투명층의 표면 상에 배치되어 그 표면과 물리적으로 접촉할 수 있다. 상기 투명 기판은 특별히 제한되지 않으며, 당업자는 당업계에서 사용되는 것들에서 투명 기판을 선택할 수 있을 것이다. 투명 기판의 일부 비제한적인 예에는 PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PEN(폴리에틸렌나프탈레이트), PC(폴리카보네이트), PMA(폴리메틸아크릴레이트), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), CAB(셀룰로오스아세테이트 부티레이트), PVC(폴리비닐클로라이드), PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PETG(글리콜 수식 폴리에틸렌테레프탈레이트), PDMS(폴리디메틸실록산), COC(시클로올레핀 코폴리머), PGA(폴리글리콜라이드 또는 폴리글리콜산), PLA(폴리락트산), PCL(폴리카프로락톤), PEA(폴리에틸렌아디페이트), PHA(폴리히드록시알카노에이트), PHBV(폴리(3-히드록시부티레이트-코-3히드록시발레레이트), PBE(폴리부틸렌테레프탈레이트), PTT(폴리트리메틸렌테레프탈레이트), PBA(폴리부틸아크릴레이트), (아크릴산)이 포함된다. 적합한 폴리머는 [HAB5](Nitto Denko, 일본 오사카)일 수 있다. 상술한 수지 중 임의의 수지는 상응하는/각각의 모노머 및/또는 폴리머일 수 있다.

[0084] 일부 실시형태에 있어서, 투명 기판은 2개의 대향하는 표면을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 대향하는 표면 중 하나 상에 배치되어 물리적으로 접촉할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름이 배치되지 않은 투명 기판의 측은 광원에 인접할 수 있다. 기판은 색변환 필름 제조시 지지체로서 기능할 수 있다. 사용되는 기판의 유형은 특별히 제한되지 않으며, 재료 및/또는 두께도 투명하고 지지체로서 기능할 수 있는 것이라면 제한되지 않는다. 당업자는 지지 기판으로 사용하기 위해 재료 및 두께를 결정할 수 있다.

[0085] 일부 실시형태는 색변환 필름을 제조하는 방법을 포함하며, 여기서 상기 방법은 본원에 기재된 포토루미네선스 화합물 및 바인더 수지를 용매에 용해시키는 단계; 및 혼합물을 투명 기판의 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

[0086] 포토루미네선스 복합체(들)와 사용될 수 있는 바인더 수지는 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 에틸렌-비닐알콜 코폴리머 수지, 에틸렌-비닐아세테이트 코폴리머 수지 및 이들의 비누화 생성물, AS 수지, 폴리에스테르 수

지, 염화비닐-비닐아세테이트 코폴리머 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐포스폰산(PVPA), 폴리스티렌 수지, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리술폰, 나일론, 셀룰로오스 수지 및 셀룰로오스 아세테이트 수지와 같은 수지를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리에스테르 수지 및/또는 아크릴 수지일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리메타크릴레이트(PMMA)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 부틸아크릴레이트를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 50%, 75%, 95% 부틸아크릴레이트[코폴리머]를 포함하는 코폴리머 혼합물일 수 있다. PMMA와 비교하여 폴리(부틸아크릴레이트)(PBA) 매트릭스는 보다 비극성 환경(구조 중에 n-부틸알킬쇄를 가짐)을 제공할 수 있다고 생각된다. PBA의 비극성 환경으로 인해 발색단 염료가 매트릭스 내에서 서로 더 많이 응집/적층되어, 전하 이동을 유발할 수 있으며, 그 결과로서 PBA에서 더 낮은 양자 수율이 일반적으로 얻어진다고 생각된다.

[0087] 복합체와 수지를 용해 또는 분산시키기 위해 사용될 수 있는 용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 및 옥탄과 같은 알칸; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 및 시클로옥탄과 같은 시클로알칸; 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알콜, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 데칸올, 운데칸올, 디아세톤알콜, 및 푸르푸릴알콜과 같은 알콜; 메틸 셀로솔브™, 에틸 셀로솔브™, 부틸 셀로솔브™, 메틸 셀로솔브™ 아세테이트, 및 에틸 셀로솔브™ 아세테이트와 같은 셀로솔브™; 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 및 디프로필렌글리콜 디메틸에테르와 같은 프로필렌글리콜 및 그 유도체; 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 및 아세토페논과 같은 케톤; 디옥산 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 부틸아세테이트, 아밀아세테이트, 에틸부티레이트, 부틸부티레이트, 디에틸옥살레이트, 에틸피루베이트, 에틸 2-히드록시부티레이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 및 메틸 3-메톡시프로피오네이트와 같은 에스테르; 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 및 테트라클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 크레졸과 같은 방향족 탄화수소; 및 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 및 N-메틸피롤리돈과 같은 극성이 높은 용매를 포함할 수 있다.

[0088] 일부 실시형태는 백라이트 유닛을 포함하며, 여기서 백라이트 유닛은 상술한 색변환 필름을 포함할 수 있다.

[0089] 다른 실시형태는 디스플레이 장치를 포함할 수 있고, 이 장치는 본원에 기재된 백라이트 유닛을 포함할 수 있다.

[0090] 달리 명시하지 않는 한, 본 명세서 및 실시형태에 사용된 성분의 양, 분자량, 반응 조건 등과 같은 특성 등을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 명시하지 않는 한, 본 명세서 및 첨부된 실시형태에 기재된 수치 파라미터는 얻고자 하는 소망하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 최소한으로 등가물의 의론의 적용을 제한하기 위한 시도는 아니다. 실시형태의 범위에 있어서, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자 자릿수의 수를 고려하고 일반적인 반올림 기술을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0091] 개시된 프로세스 및/또는 방법에 대해, 프로세스 및 방법에서 수행되는 기능은 문맥에 의해 지시될 수 있는 바와 같이 상이한 순서로 구현될 수 있다. 또한, 개략적인 단계 및 동작은 예시로만 제공되며, 일부 단계 및 동작은 선택적일 수 있으며, 더 적은 단계 및 동작으로 결합되거나, 또는 추가 단계 및 동작으로 확장될 수 있다.

[0092] 본 개시는 상이한 다른 구성요소 내에 포함되거나 또는 이와 연결된 상이한 구성요소를 설명하는 경우가 있다. 이렇게 묘사된 아키텍처는 단지 예일 뿐이며, 동일하거나 유사한 기능을 달성하는 다수의 다른 아키텍처가 구현될 수 있다.

[0093] 본 개시 및 첨부된 실시형태에서 사용된 용어(예를 들면, 첨부된 실시형태의 본문)는 일반적으로 "개방" 용어로 의도된다(예를 들면, 용어 "포함하는"은 "제한되지 않지만, 포함하는"으로 해석되어야 하고, 용어 "갖는"은 "적어도 갖는"으로 해석되어야 하고, 용어 "포함하다"는 "이에 제한되지 않지만, 포함한다"로 해석되어야 하는 등). 또한, 특정 개수의 요소가 도입되는 경우, 이는 문맥에 의해 지시될 수 있는 바와 같이, 적어도 인용된 수를 의미하는 것으로 해석될 수 있다(예를 들면, 다른 수식어 없이 "2개의 열거"의 기본적인 열거는 2개 이상의 열거 중 적어도 2개의 열거를 의미함). 본 개시에서 사용된 바와 같이, 2개 이상의 대안적인 용어를 제시하는 임의의 이접성 단어 및/또는 구는 용어 중 하나, 용어 중 어느 하나, 또는 둘 모두를 포함할 가능성을 고려하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들면, 구 "A 또는 B"는: "A" 또는 "B" 또는 "A와 B"의 가능성을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0094] 본 개시를 설명하는 맥락에서(특히 하기 실시형태의 맥락에서) 사용된 용어 "a", "an", "the" 및 유사한 지시대

상은, 본원에 달리 표시되지 않거나 또는 문맥상 명확하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에 제공된 임의의 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들면 "~와 같은")의 사용은 단지 본 개시를 더 잘 설명하기 위한 것이며, 임의의 실시형태의 범위에 제한을 두지 않는다. 명세서의 어떤 언어도 본 개시의 실시에 필수적인 임의의 비구현된 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0095] 본원에 개시된 대안적인 요소 또는 실시형태의 그룹화는 제한으로 해석되어서는 안 된다. 각 그룹 구성원은 개별적으로 또는 그룹의 다른 구성원 또는 본원에서 발견되는 다른 요소와 임의의 조합으로 참조 및 구현될 수 있다. 그룹의 하나 이상의 구성원이 편의 및/또는 특허성을 이유로 그룹에 포함되거나 또는 그룹에서 삭제될 수 있다는 것은 예상된다. 임의의 이러한 포함 또는 삭제가 발생하면, 본 명세서는 수정된 그룹을 포함하는 것으로 간주되고, 따라서 첨부된 실시형태에서 사용되는 모든 마쿠쉬형 그룹의 묘사를 충족한다.

[0096] 본 개시를 수행하기 위해 본 발명자들에게 알려진 최상의 모드를 포함하는 소정의 실시형태가 본원에서 설명된다. 물론, 이들 설명된 실시형태에 대한 변형은 상술한 설명을 읽으면 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명자는 숙련된 기술자가 이러한 변형을 적절하게 채용할 것으로 기대하고, 본 발명자는 본 개시가 본원에 구체적으로 기재된 것 이외의 방법으로 실시되기를 의도한다. 따라서, 실시형태는 적용 가능한 법률이 허용하는 대로 실시형태에 언급된 주제의 모든 수정 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에서 달리 나타내지 않거나 또는 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형에 있어서 상기 요소의 임의의 조합이 고려된다. 마지막으로, 본원에 개시된 실시형태는 실시형태의 원리를 설명하는 것으로 이해된다. 채용될 수 있는 다른 수정은 실시형태의 범위 내에 있다. 따라서, 예를 통해 제한하는 것은 아니지만, 대안적인 실시형태가 본원의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 실시형태는 정확히 도시 및 기재된 실시형태로 제한되지 않는다.

[0097] **실시형태**

[0098] **실시형태 1.**

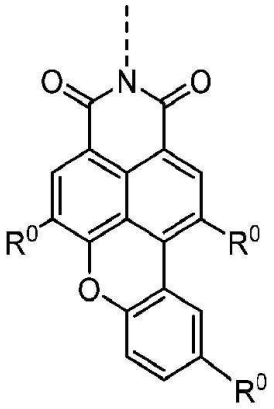
[0099] 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체;

[0100] 비치환 에스테르 또는 치환 에스테르인 링커 복합체; 및

[0101] 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 포토루미네선스 복합체로서:

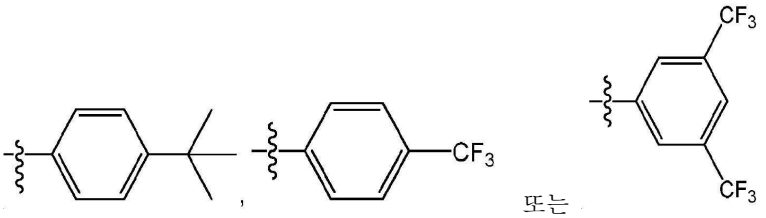
[0102] 상기 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시키고, 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고 BODIPY 부분에 에너지를 전달하고, 상기 BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 또한 상기 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는 포토루미네선스 복합체.

[0103] **실시형태 2.** 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것인, 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체:

[0104] 

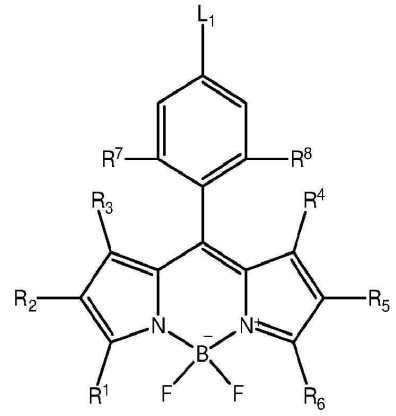

[0105] 여기서 $R^0$는 결합, H, $C_1$-$C_4$ 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이다.

[0106] **실시형태 3.** 상기 선택적으로 치환된 아릴기는:

[0107] 

[0108] 을 포함하는, 실시형태 2의 포토루미네선스 복합체.

[0109] **실시형태 4.** 상기 BODIPY 부분은 하기 일반식의 것인, 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체:

[0110] 

[0111] 여기서 $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$, $R^6$은 독립적으로 결합, H, $C_1$-$C_3$ 알킬, 아릴, 에스테르 및/또는 에테르에서 선택되고; 또한

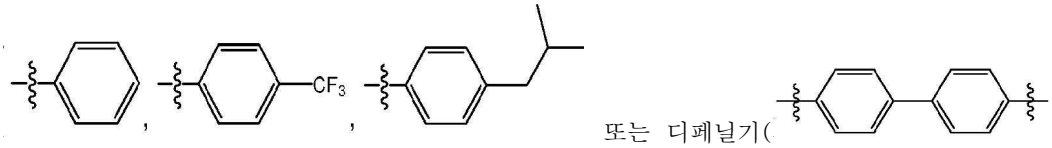
[0112] 여기서 $R^7$ 및 $R^8$은 독립적으로 결합, H 또는 메틸기(-$CH_3$)에서 선택될 수 있고; 또한

[0113] 여기서 $L_1$은 링커 복합체이고, 상기 링커 복합체는 비치환 에스테르 또는 치환 에스테르이다.

[0114] **실시형태 5.** $R^3$ 및 $R^4$는 각각 아릴기, 예를 들면 페닐기일 수 있는, 실시형태 4의 포토루미네선스 복합체.

[0115] **실시형태 6.** 상기 아릴기는 페닐기일 수 있는, 실시형태 5의 포토루미네선스 복합체.

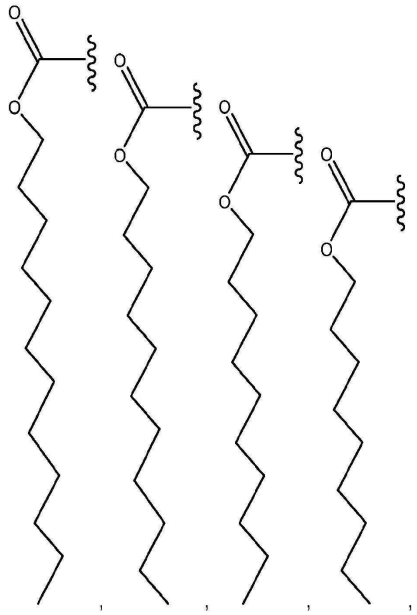
[0116] **실시형태 7.** 상기 페닐기는:

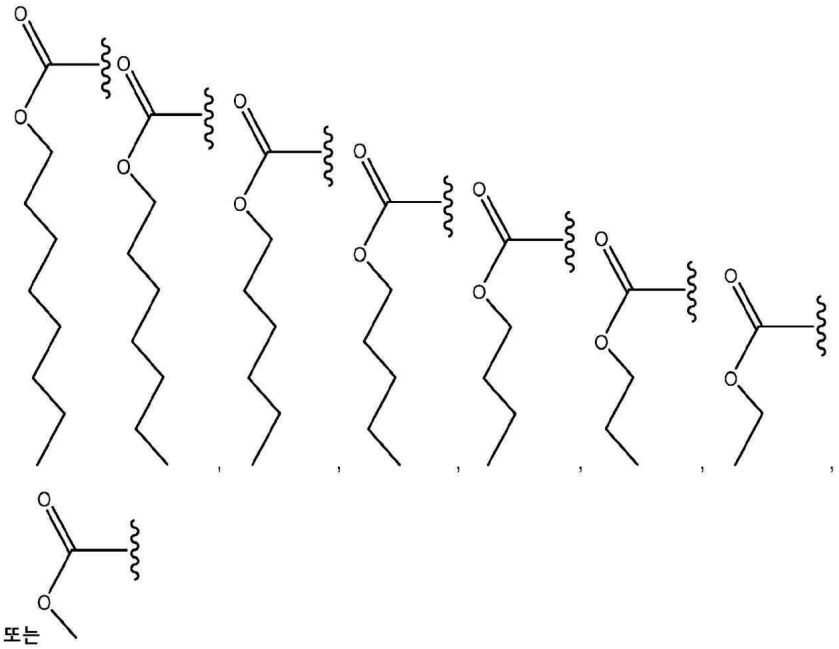
[0117]  또는 디페닐기(  )을 포함하는, 실시형태 6의 포토루미네선스 복합체.

[0118] **실시형태 8.** 상기 에테르기는 $C_2$-$C_{10}$ 알킬에테르기일 수 있는, 실시형태 4의 포토루미네선스 복합체.

[0119] **실시형태 9.** 상기 $R^2$ 및 $R^5$는 각각 에스테르기일 수 있는, 실시형태 4의 포토루미네선스 복합체.

[0120] **실시형태 10.** 상기 에스테르기는 $C_1$-$C_{12}$ 에스테르

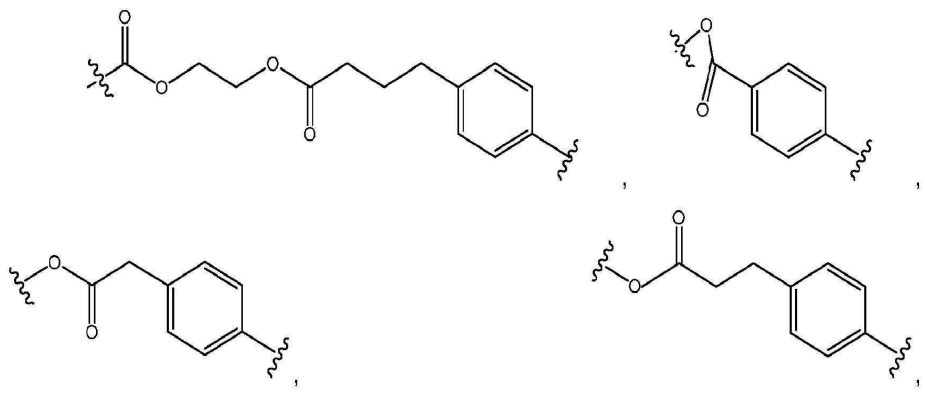
[0121] (, , , , )

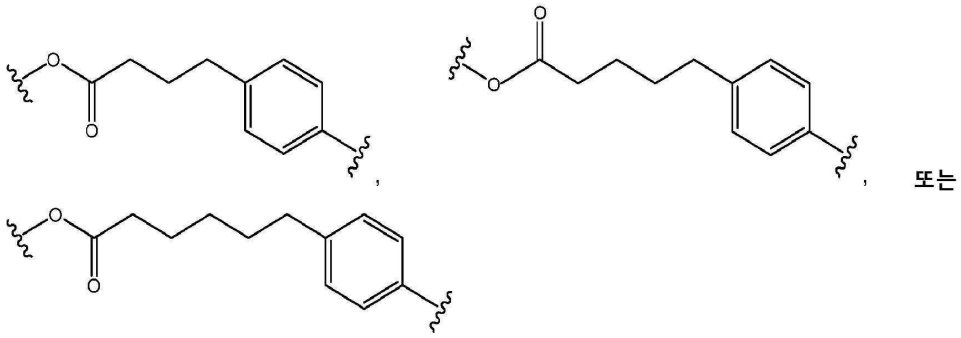
[0122] 

)

[0123] 일 수 있는, 실시형태 9의 포토루미네선스 복합체.

[0124] **실시형태 11.** 상기 링커는,

[0125] 

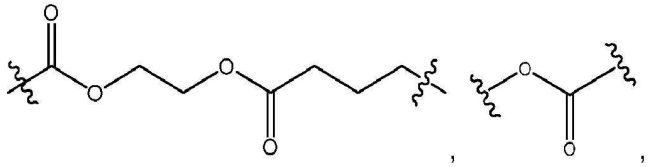


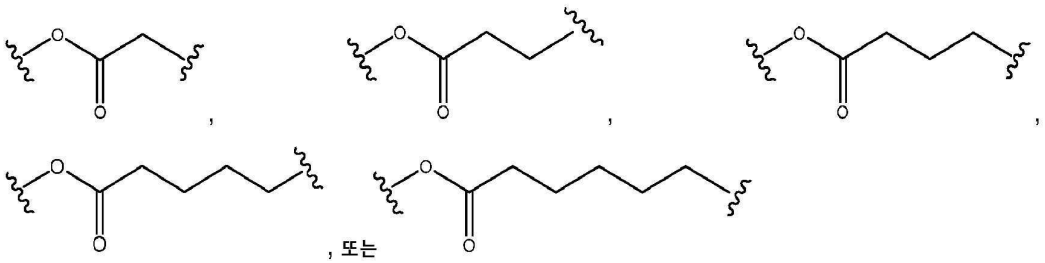
또는

[0126]

[0127] 을 포함하는, 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체.

[0128] **실시형태 12.** 상기 비치환 에스테르 링커는,

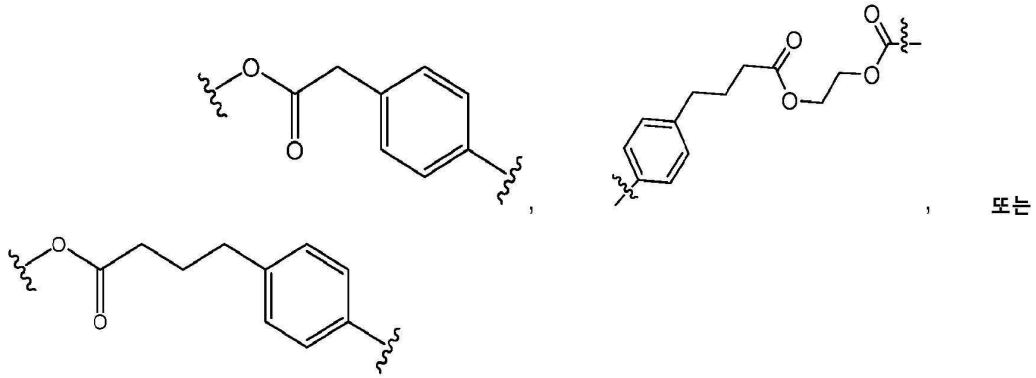
[0129] 

[0130] 

또는

[0131] 을 포함하는, 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체.

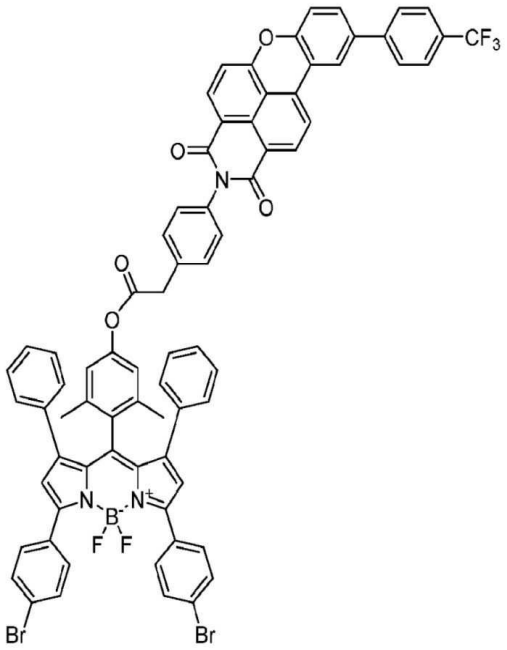
[0132] **실시형태 13.** 상기 링커 복합체의 치환된 에스테르는 하기 구조 중 하나인, 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12의 포토루미네선스 복합체:



또는

[0133]

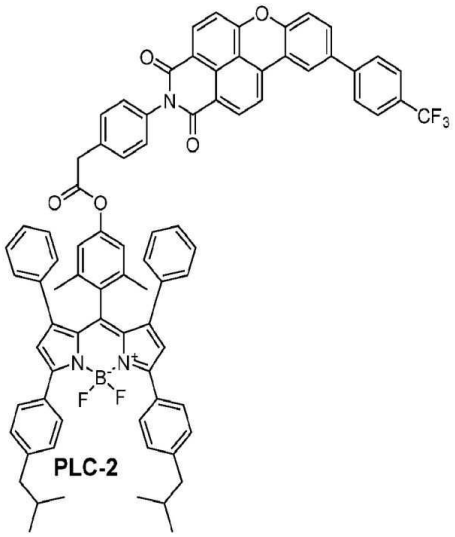
[0134] **실시형태 14.** 상기 포토루미네선스 복합체는 하기 구조 중 하나 또는 이들의 조합 중 하나인, 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체:



**PLC-1**

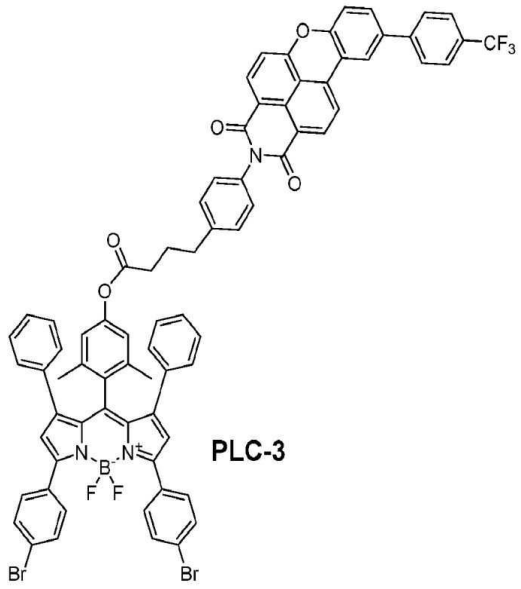
**화학식** : $C_{74}H_{45}BBr_2F_5N_3O_5$
**정확한 질량** : 1319.17
**분자량** : 1321.80

[0135] , **PLC-1**




화학식: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$
정확한 질량: 1275.48
분자량: 1276.22

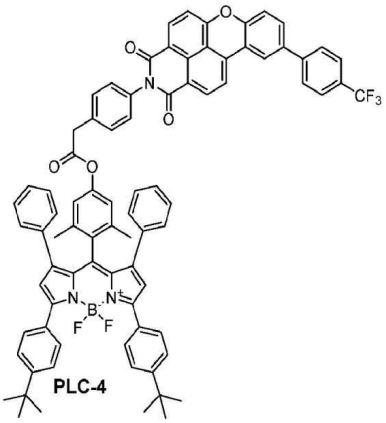
PLC-2




C 화학식: $C_{76}H_{49}BBr_2F_5N_3O_5$
정확한 질량: 1347.21
분자량: 1349.85

PLC-3

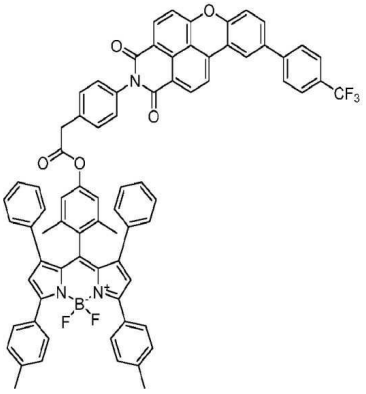
[0136]



PLC-4

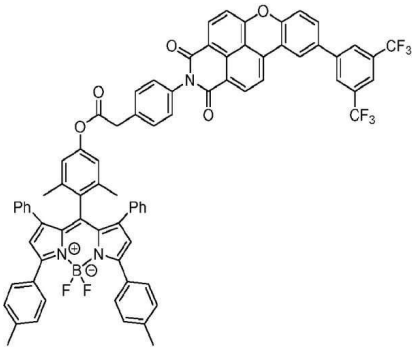
화학식: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$
정확한 질량: 1275.48
분자량: 1276.22

PLC-4



PLC-5

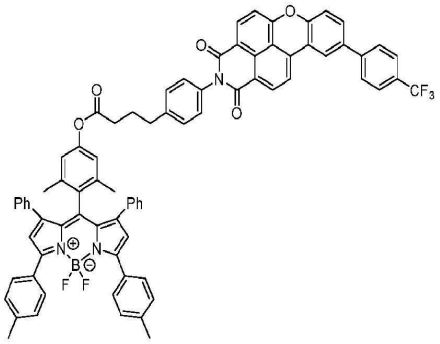
PLC-5



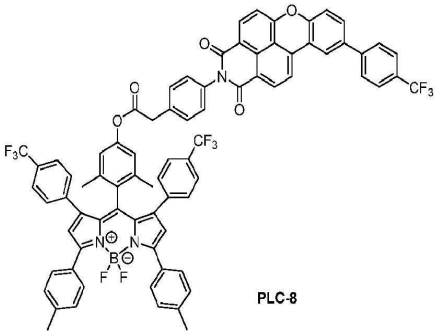
PLC-6

PLC-6

[0137]

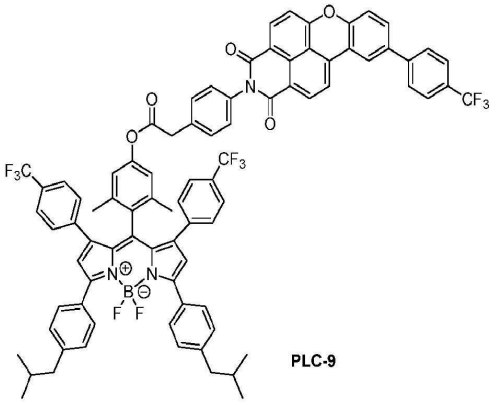



**PLC-7**




화학식: $C_{78}H_{49}BF_{11}N_3O_5$
분자량: 1328.06

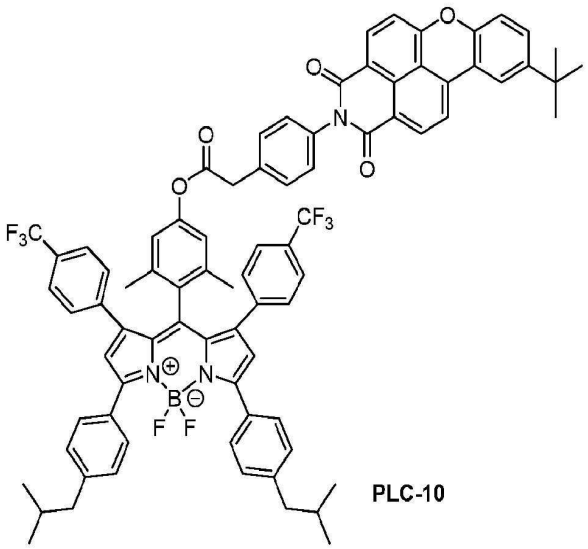
**PLC-8**




화학식: $C_{84}H_{61}BF_{11}N_3O_5$
분자량: 1412.22
Lot #: 1644-49-3A1
질량: 19.0 mg

**PLC-9,**

[0138]

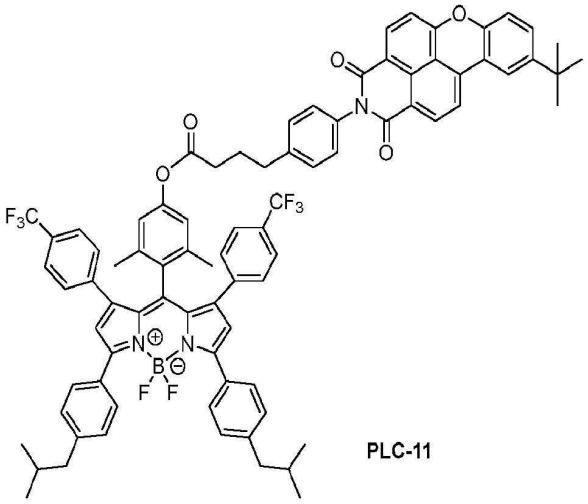


PLC-10

화학식: $C_{81}H_{66}BF_8N_3O_5$
분자량: 1324.23

;

;

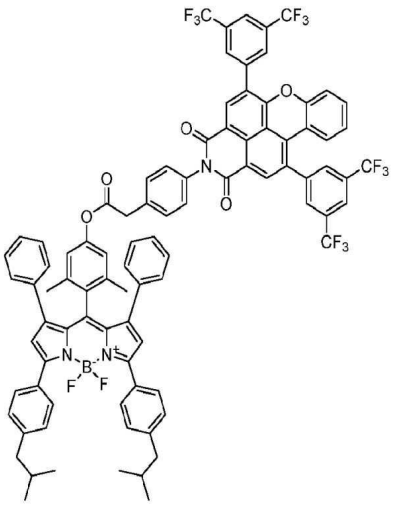


PLC-11

화학식: $C_{83}H_{70}BF_8N_3O_5$
분자량: 1352.29

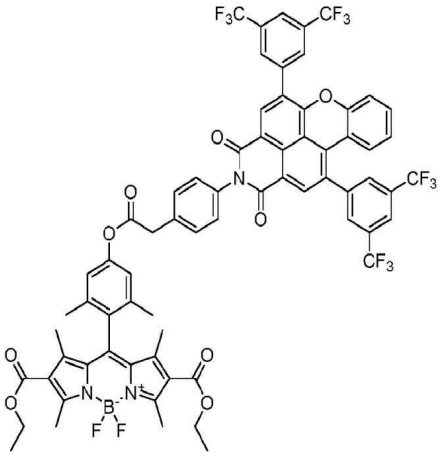
;

[0139]



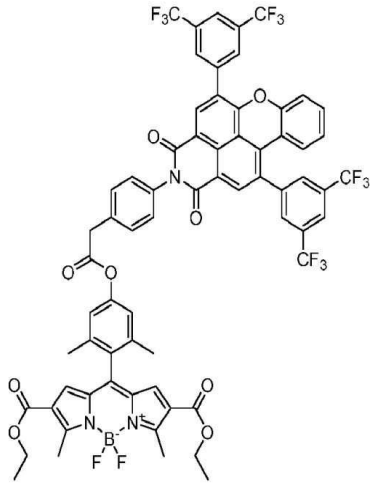
화학식: $C_{91}H_{64}BF_{14}N_3O_5$
분자량: 1556.32

**PLC-12;**



화학식: $C_{69}H_{48}BF_{14}N_3O_9$
분자량: 1339.33
정확한 질량: 1339.94

**PLC-13;**



화학식: $C_{67}H_{44}BF_{14}N_3O_9$
정확한 질량: 1311.29
분자량: 1311.89

**PLC-14;**

[0140]

[0141] **실시형태 15.** 투명 기판층;

[0142] 수지 매트릭스를 포함하는 색변환 층; 및

[0143] 적어도 하나의 포토루미네선스 착체를 포함하는 색변환 필름으로서:

[0144] 상기 적어도 하나의 포토루미네선스 복합체는 상기 수지 매트릭스 내에 분산된 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 또는 14의 포토루미네선스 화합물을 포함하는 색변환 필름.

[0145] **실시형태 16.** 상기 수지 매트릭스는 폴리부틸아크릴레이트를 포함하는, 실시형태 15의 색변환 필름.

[0146] **실시형태 17.** 단일항 산소 퀀처를 더 포함하는, 실시형태 15의 색변환 필름.

[0147] **실시형태 18.** 라디칼 스캐빈저를 더 포함하는, 실시형태 15의 색변환 필름.

[0148] **실시형태 19.** 상기 필름은 10㎛~200㎛의 두께를 갖는, 실시형태 15의 색변환 필름.

[0149] **실시형태 20.** 상기 필름은 약 400nm-약 480nm 파장 범위의 광을 흡수하고, 575nm-약 645nm 파장 범위의 광을 방출하는, 실시형태 15의 색변환 필름.

[0150] **실시형태 21.** 색변환 필름을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

[0151] 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 또는 14의 포토루미네선스 복합체와 바인더 수지를 용매

에 용해시키는 단계; 및

[0152] 투명 기판의 대향하는 표면에 혼합물을 적용하는 단계를 포함하는, 색변환 필름의 제조 방법.

[0153] **실시형태 22.** 상기 바인더 수지는 폴리부틸아크릴레이트(HAB5)를 포함하는, 실시형태 21의 방법.

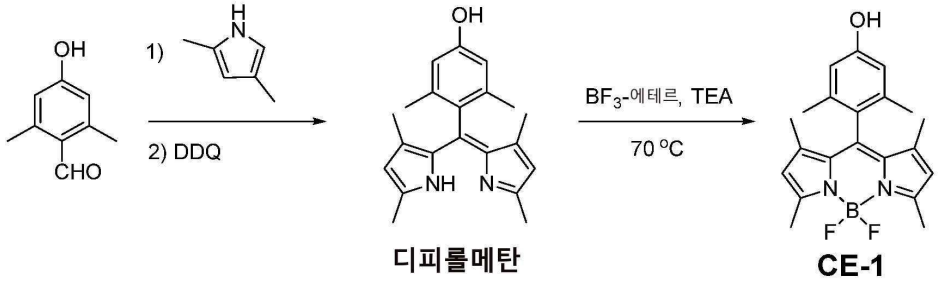
[0154] **실시형태 23.** 실시형태 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛.

[0155] **실시형태 24.** 실시형태 23의 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치.

[0156] **실시예**

[0157] 본원에 기재된 포토루미네선스 복합체의 실시형태는 색변환 필름에 사용되는 다른 형태의 염료에 비해 개선된 성능을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이러한 이점은 하기 실시예에 의해 추가로 입증되며, 이는 본 개시를 예시하기 위한 것일 뿐, 어떤 방식으로든 범위 또는 기본 원리를 제한하려는 의도는 아니다.

[0158] **실시예 1.1 비교예 1(CE-1):**




[0159]

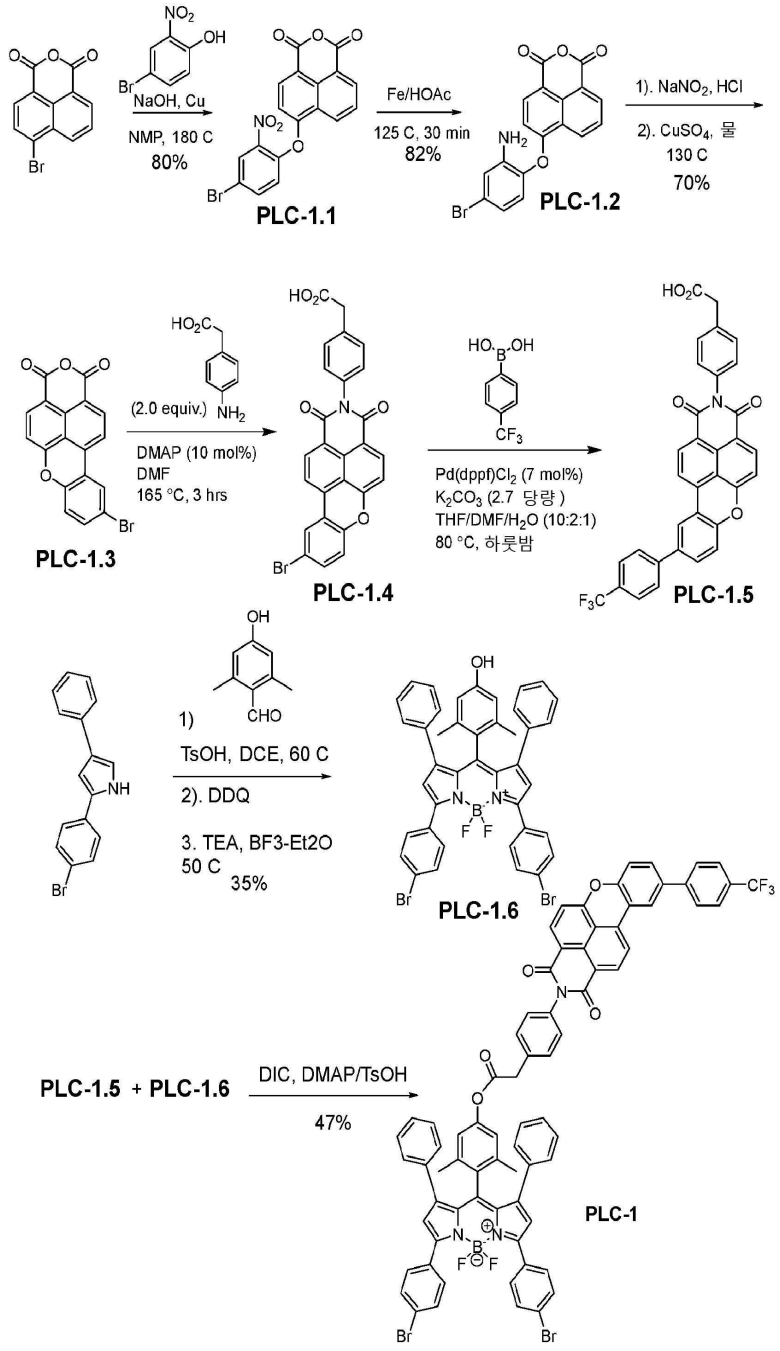
[0160] CE-1: 0.75g의 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(5mmol) 및 1.04g의 2,4-디메틸피롤(11mmol)을 100mL의 무수 디클로로메탄에 용해시켰다. 이 용액을 30분 동안 탈기했다. 그 다음, 트리플루오로아세트산 한 방울을 첨가했다. 이 용액을 아르곤 기체 분위기하에 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 용액에 DDQ(2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논)(2.0g)을 첨가하고, 그 혼합물을 하룻밤 교반했다. 다음날, 용액을 여과한 다음, 디클로로메탄으로 세척하여 디피롤메탄(1.9g)을 얻었다. 다음으로, 디피롤메탄 1.0g을 THF 60mL에 용해시켰다. 이 용액에 트리메틸아민 5mL를 첨가한 후, 10분 동안 탈기시켰다. 탈기 후, 트리플루오로보론-디에틸에테르 5 mL를 천천히 첨가한 다음, 70℃에서 30분 동안 가열했다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, 디클로로메탄을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 분획물을 수집하고, 감압 하에 건조하여 0.9g의 주황색 고체를 얻었다(76% 수율). LCMS(APCI+): $C_{21}H_{24}BF_2N_2O$(M+H)에 대해 계산치= 369; 측정치: 369. $^1$H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 6.64(s, 2H), 5.97(s, 2H), 4.73(s, 1H), 2.56(s, 6H), 2.09(s, 6H), 1.43(s, 6H).

[0161] **실시예 1.2 비교예 2(CE-2):**

[0162] 비교예 2는 Wakamiya, Atsushi et al. Chemistry Letters, 37(10), 1094-1095; 2008년에 기재된 바와 같이 합성했다.

[0163] **실시예 2 포토루미네선스 복합체의 합성:**

[0164] **화합물 PLC-1의 합성**




[0165]

[0166] **화합물 PLC-1.1**: 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(2.77g, 10mmol), 4-브로모-2-니트로페놀(3.27g, 15mmol)의 혼합물을 진공하에서 30분 동안 탈기한 후, 무수 NMP(50mL)를 첨가한 다음, 수산화나트륨(0.2g, 5mmol) 및 구리 분말(0.318g, 5mmol)을 첨가했다. 이 혼합물에 아르곤을 20분 동안 살포한 다음, 아르곤 분위기하에 하룻밤 180℃에서 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 이 용액에 20% 염산 수용액 50mL를 적하한 후, 물 50mL를 첨가했다. 얻어진 혼합물을 3시간 동안 방치한 다음, 여과하여 침전물을 수집하고, 이를 진공에서 건조하여 4.6g의 조 생성물을 얻었다. 조 생성물을 30mL 아세톤에 분산시키고, 하룻밤 실온에서 교반하여 불순물을 용해시켰다. 여과하고 진공에서 건조하여 소망하는 생성물로서 황갈색 고체를 얻었다(3.3g, 80% 수율). LCMS(APCI+): $C_{18}H_9BrNO_6$(M+H)에 대한 계산치=413.95; 실측치: 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).

[0167] **화합물 PLC-1.2**: 아세트산(50mL) 중에서 PLC-1.1(1.5g, 3.6mmol), 철 분말(0.60g, 10.8mmol)의 혼합물을 125℃

에서 30분 동안 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 이 혼합물에 물 100mL를 교반하면서 첨가했다. 얻어진 혼합물을 여과하고 물로 세척하고, 공기 및 진공에서 건조하여 고체(1.35g, 82% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{18}H_{10}BrNO_4$에 대한 계산치=382.98; 실측치: 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).

[0168] **화합물 PLC-1.3**: PLC-1.2(2.65g, 6.9mmol)를 아세트산(50mL)/물(10mL)에 분산시키고, 0℃로 냉각시켰다. 교반하면서 미리 냉각된 염산(2.8mL, 34.5mmol)을 첨가한 후, 물 15mL 중의 아질산나트륨 용액(3.57g, 52mmol)을 0℃에서 적하했다. 전체를 0℃에서 1시간 동안 교반한 후, 추가 깔대기로 옮기고, 130℃에서 1시간에 걸쳐 황산구리 용액(물 140mL 중의 12g, 47mmol)에 적하했다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전물을 여과 수집하고, 물(100mL×3)로 세척한 후, 50mL 아세톤 중에서 40℃에서 30분 동안 교반했다. 여과하고, 공기 중에서 그 다음 진공에서 건조하여 황갈색 고체(1.76g, 70% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{18}H_8BrO_4$(M+H)에 대한 계산치=366.95; 실측치: 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).

[0169] **화합물 PLC-1.4**: 2-(4-(9-브로모-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산: DMF(8mL) 중의 PLC-1.3(400.0mg, 1.1mmol), 4-아미노페닐아세트산(329.4mg, 2.2mmol) 및 DMAP(9.3mg, 0.080mmol)의 혼합물을 실온에서 탈기시켰다. 그 다음, 이 혼합물을 165℃ 이하로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지했다. TLC 및 LCMS는 관찰 가능한 부반응 없이 ~95% 전환율을 나타냈다. 혼합물을 50℃로 냉각시켰다. 그 다음, 이를 물-얼음 욕조로 미리 냉각시킨 아세톤 용액(40mL)에 부었다. 혼합물을 0℃에서 2시간 동안 유지한 후 실온에서 하룻밤 계속 교반했다. 진공 여과를 통해 고체를 수집하고 아세톤(4mL)으로 세척했다. 그리고, 진공 오븐에 의해 100℃에서 3시간 동안 건조시켜 순수한 화합물 PLC-1.4를 황갈색 고체(395.0mg, 수율 73%)로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{26}H_{14}BrNO_5$([M+H]+)에 대한 계산치=500 실측치: 500. $^1$H NMR(400MHz, $CDC_{12}CDC_{12}$) 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).

[0170] **화합물 PLC-1.5**: 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산: 100mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 PLC-1.4(400.0mg, 0.80mmol), 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산(262.2mg, 1.6mmol), Pd(dppf)$Cl_2$(41.0mg, 0.056mmol) 및 THF/DMF/H2O(22mL/4.4mL/2.2mL) 중의 $K_2CO_3$(298.0mg, 2.2mmol)을 실온에서 탈기시켰다. 반응 혼합물을 80℃까지 가열하고, 반응을 이 온도에서 하룻밤 유지했다. TLC를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 반응을 0.1N HCl(150mL) 및 EtOAc(150mL)를 첨가하여 워크업했다. 수상을 THF(150mL×3)로 추가로 추출했다. 합한 유기상을 무수 $Na_2SO_4$로 건조시키고, 회전증발기 하에서 농축하고, EtOAc 중의 DCM(0-40%, 0.1% TFA 포함)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-1.5를 황색/황갈색으로 얻었다. 363.0mg, 80% 수율. MS(APCI): 화학식: $C_{33}H_{18}F_3NO_5$([M+H]+)에 대한 계산치=566 실측치: 566. $^1$H 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).

[0171] **화합물 PLC-1.6**:

[0172] 단계 1: 2-(4-브로모페닐)-4-페닐-1H-피롤(PLC-1.2)(1.0g, 3.36mmol), 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(0.252g, 1.68mmol) 및 1,2-디클로로에탄(50mL) 중의 p-TsOH(50mg)의 혼합물을 60℃에서 48시간 동안 가열했다. LCMS 분석은 주요 피크가 m/e+=727의 소망하는 생성물임을 나타낸다.

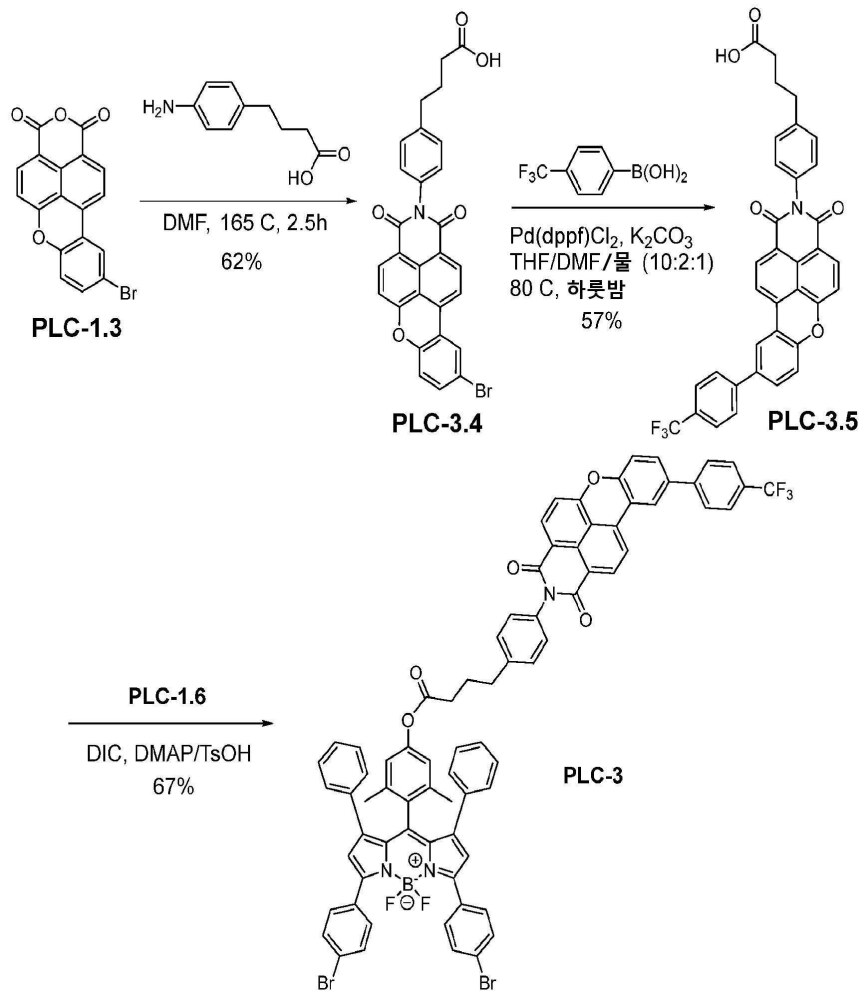
[0173] 단계 2: 단계 1로부터의 혼합물에 DDQ(2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논)(570mg, 2.51mmol)를 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반했다. LCMS 분석은 반응이 m/e-=723의 주요 피크에서 완료되었음을 나타낸다.

[0174] 단계 3: 단계 2로부터의 혼합물에 트리에틸아민(1.7mL, 12mmol), 삼불화붕소 디에틸에테레이트($BF_3 \cdot OEt_2$)(3.5mL, 28mmol)를 0℃에서 첨가했다. 전체를 50℃에서 1시간 동안 가열했다. LCMS는 m/e-=772의 메인 피

크에서 반응이 완료되었음을 나타낸다. 이 혼합물을 100mL의 디클로로메탄(DCM)으로 희석한 다음, 물로 2회, 염수로 1회 세척한 다음, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0%~100% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 제 2 주요 피크를 수집하고, 감압하에 용매를 제거한 후, 소망하는 생성물을 자색 고체로서 얻었다(0.45g, 수율 34.6%). LCMS(APCI)로 확인했다: $C_{41}H_{29}BBr_2F_2N_2O$(M-)에 대한 계산치: 772.07; 실측치: 772. $^1$H 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).

[0175] 화합물 PLC-1: PLC-1.6(50mg, 0.0645mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(50mg, 0.089mmol), DIC(0.15mL, 0.945mmol), DCM(5mL) 중의 DMAP/p-TsOH(50mg, 0.17mmol)를 실온에서 하룻밤 교반한 후, 20mL DCM으로 희석하고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0%~100% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피에 의해 정제했다. 주요 소망하는 분획물을 수집했다. 감압하에 용매를 제거하고, 메탄올로 분쇄하고, 여과하면, 암자색 고체(40mg, 수율 47%)를 얻는다. LCMS(APCI-): $C_{74}H_{45}BBr_2F_5N_3O_5$에 대한 계산치: 1319.19; 실측치: 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).

[0176] **화합물 PLC-3의 합성**




[0177]

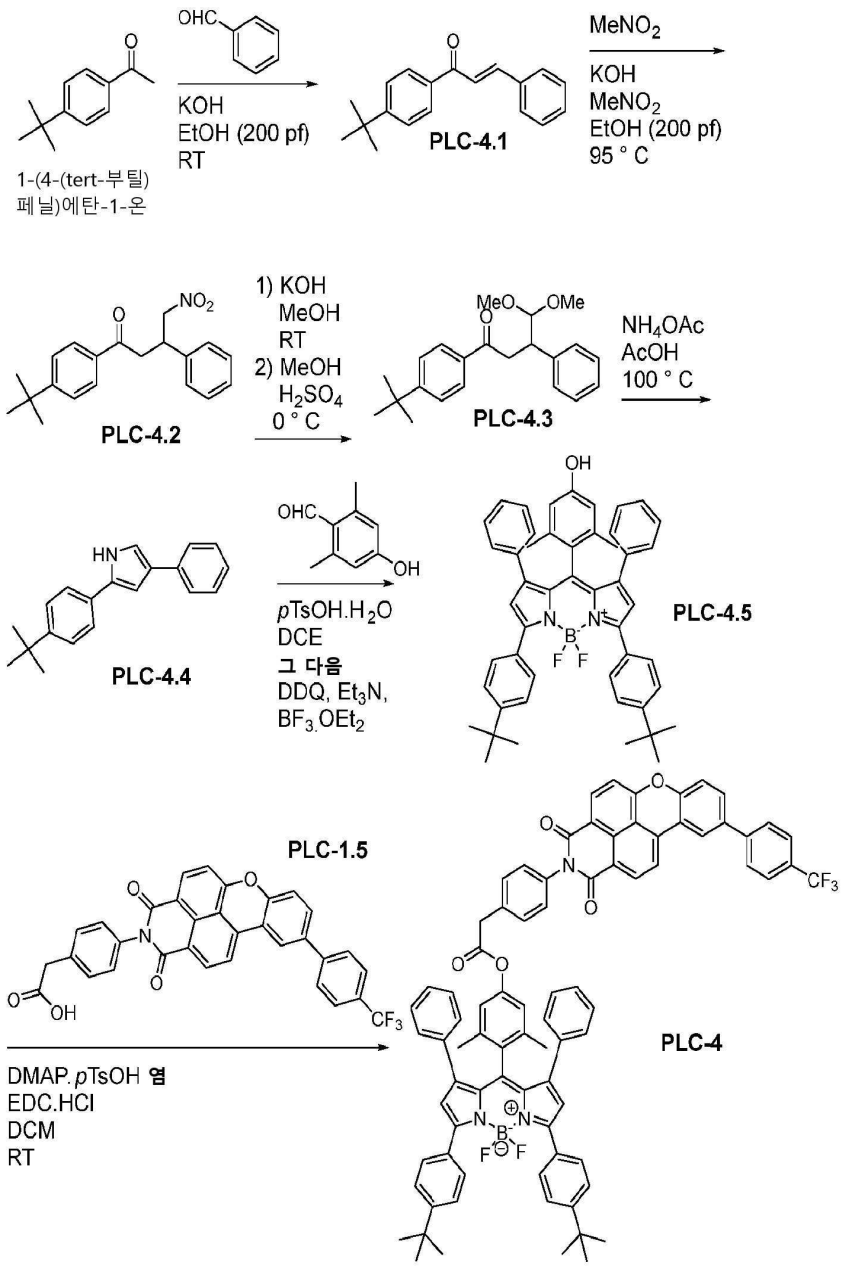
[0178] **화합물 PLC-3.4**: 10mL DMF 중에서 PLC-1.3(550mg, 1.5mmol), 4-(4-아미노페닐)부탄산(537mg, 3mmol) 및 DMAP(12.2mg, 0.1mmol)의 혼합물을 마이크로파 반응기에서 165℃에서 2.5시간 가열했다. 얻어진 용액을 교반하면서 50mL의 아세톤에 적하 했다. 침전물이 형성되고, 여과하고, 60℃의 진공 오븐에서 하룻밤 건조시켜 소망하는 생성물을 황갈색 고체(0.49g, 수율 62%)로서 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{28}H_{18}BrNO_5$에 대한 계산치=527.04; 실측

치: 527. $^{1}$H 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, 10 J=7.9Hz, 2H), 2.63-2.55(m, 2H), 2.27-2.15(m, 2H), 1.87-1.73(m, 2H).

[0179] **화합물 PLC-3.5**: THF/DMF/물(30mL/6mL/3mL)의 공용매 중에서 PLC-3.4(649mg, 1.23mmol), 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산(467mg, 2.46mmol), Pd(dppf)$Cl_2$(45mg, 0.06mmol), 탄산칼륨(345mg, 2.5mmol)의 혼합물을 탈기시키고, 80℃에서 하룻밤 가열 했다. 이 혼합물을 300mL의 에틸아세테이트 및 50mL의 0.6N 염산 수용액으로 워크업했다. 수상을 에틸아세테이트(150mL×3)로 추출했다. 유기상을 수집하고, 염수(100mL×2)로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시킨 후, 실리카겔 상에서 로딩하여 건조하고, DCM/EA(0.1% TFA를 포함하는 0%~80% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피에 의해 정제했다. 주요 소망하는 분획물을 수집하고, 감압하에서 용매를 제거하여 황색 고체를 얻었다(414mg, 수율 57%). $^{1}$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).

[0180] **화합물 PLC-3**: PLC-1.6(77.5mg, 0.1mmol), 4-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부탄산(100mg, 0.17mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol), DCM(8mL) 중의 DMAP/p-TsOH(29mg, 0.1mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한 후, DCM 10mL로 희석하고, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0%~5% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 소망하는 분획물을 수집하고, 감압하에 농축하고, 메탄올로 분쇄하고, 여과하여 암적색 고체(90mg, 67% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{76}H_{49}BBr_2F_5N_3O_5$에 대한 계산치: 1347.21; 실측치: 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).

[0181] **화합물 PLC-4의 합성**




[0182]

[0183] **화합물 PLC-4.1**: ((E)-1-(4-(tert-부틸)페닐)-3-페닐프로프-2-엔-1-온): 100mL 회수 플라스크에 교반 막대를 채웠다. 이 플라스크에 1-(4-(tert-부틸)페닐)에탄-1-온(10.0mmol, 1.83mL), 벤즈알데히드(10.0mmol, 1.00mL) 및 200프루프 에탄올(5mL)을 첨가했다. 이 혼합물을 실온에서 교반하고, 물(2.4ml)을 첨가한 후, 5M KOH(12.00mmol, 2.4mL)를 45초에 걸쳐 적하했다. 반응을 실온에서 6시간 동안 격렬하게 교반했다. 반응 혼합물을 물(50mL)로 희석하고, 10분 동안 교반했다. 침전물을 여과하고, 물로 세척했다. 흡인 건조시킨 후, DCM에 용해시키고, 진공에서 증발 건조시켰다. 황백색 고체를 제공한다(2.386g(90% 수율)). MS(APCI): 화학식: $C_{19}H_{20}O$(M+H)에 대한 계산치=265; 실측치: 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).

[0184] **화합물 PLC-4.2**: (1-(4-(tert-부틸)페닐)-4-니트로-3-페닐부탄-1-온): 화합물 PLC-4.2는 200 프루프 에탄올(11mL) 및 니트로메탄(11mL) 중에서 화합물 PLC-4.1(9.018mmol, 2.384g) 및 KOH(1.804mmol, 101mg)로부터 95℃에서 PLC-2.2와 유사한 방식(아래 참조)으로 1시간 동안 합성했다. 조 반응 혼합물을 물(100mL)과 EtOAc(100mL) 사이에서 분리했다. 소량의 NaCl을 첨가하여 에멀젼을 파괴했다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 진공에서 증발 건조시켰다. 갈색 오일 2.784g(95% 수율)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{23}NO_3$(M+H)에 대한 계산

치=326; 실측치: 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).

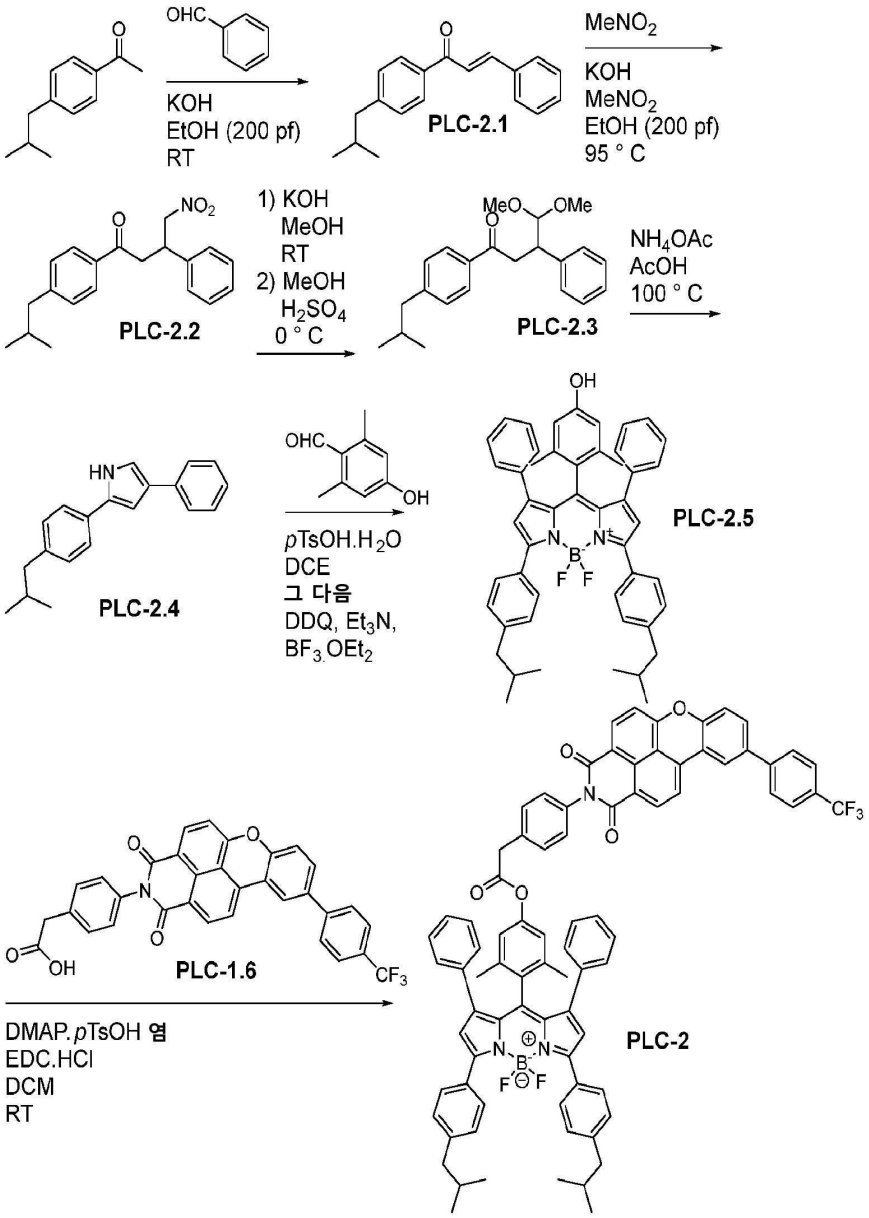
[0185] **화합물 PLC-4.4**: (2-(4-(tert-부틸)페닐)-4-페닐-1H-피롤):

[0186] PLC-4.2(6.822mmol, 2.220g)를 건조 THF(75mL) 및 건조 MeOH(40mL) 중에서 KOH(17.66mmol, 991mg)로 처리한 후, 이 용액을 건조 메탄올(40mL)과 96% $H_2SO_4$(8.5ml)의 빙냉 혼합물에 적하했다. 첨가 후, 반응을 실온까지 가온했다. 반응을 실온에서 추가로 1시간 동안 유지했다. LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 용액을 분쇄된 얼음에 붓고, EtOAc(150ml×3)로 추출했다. 합한 유기상을 $H_2O$ 중의 10%(w/w) $Na_2CO_3$로 세척하고, 그 다음 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 진공 회전증발기 하에서 농축하여 소망하는 생성물 PLC-4.3을 오일로서 얻었고, 이는 추가 정제 없이 다음 단계에 사용되었다. LCMS 및 NMR에 의해 조 생성물이 디메틸아세탈임을 확인했다. 조 아세탈을 아세트산(15mL)에 용해시키고, 암모늄아세테이트(33.155mmol)로 처리했다. 100℃에서 하룻밤 가열한 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물을 첨가했다. 얻어진 침전물을 여과하고, DCM에 용해시키고, $MgSO_4$로 건조시켰다. 조 침전물을 ~20g의 실리카겔 상에서 증발시키고, 이 실리카를 로더에 배치했다. 실리카겔(120g, 고체 로드, 평형화 20% EtOAc/헥산, 0%(2CV)에서 20% EtOAc/헥산(15CV)으로 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 소망하는 생성물 PLC-4.4가 밝은 청자색 고체로 1452mg(화합물 PLC 4.2로부터 수율 77.3%)이 얻어진다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{21}N$(M+H)에 대한 계산치=276; 실측치: 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).

[0187] **화합물 PLC-4.5**: (4-(3,7-비스(4-(tert-부틸)페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀): PLC-4.5는 PLC-4.4(1.00mmol, 275mg), 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(0.500mmol, 75mg) 및 p-TsOH·$H_2O$(0.200mmol, 38mg), 그 다음 DDQ(0.850mmol, 193mg), 2X $Et_3N$(4.00mmol, 0.56mL) 및 $BF_3·OEt_2$(6.00mmol, 0.74mL)로부터 건조 DCE(50mL) 중에서 PLC-2.5와 유사한 방식으로(아래 참조) 60℃에서, 그 다음 50℃에서 합성했다. 조 반응 혼합물을 헥산으로 희석하고, 로더 내의 ~20g의 실리카겔 상에 로딩했다. 실리카겔(120g, 고체 로드, 평형화 0% EtOAc/헥산, 0%(2CV)에서 20% EtOAc/헥산(20CV)로 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 짙은 적색 고체 219mg(30% 수율)가 얻어진다. MS(APCI): 화학식: $C_{49}H_{47}BF_2N_2O$(M+H)에 대한 계산치=729; 실측치: 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).

[0188] **화합물 PLC-4**: (4-(3,7-비스(4-(tert-부틸)페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): PLC-4는 PLC-4.5(0.075mmol, 55mg), PLC-1.5(0.113mmol, 64mg), DMAP·pTsOH 염(0.1108mmol, 33mg) 및 EDC·HCl(0.0831mmol, 16mg)로부터 PLC-2와 유사한 방식으로(아래 참조) 합성했다. 조 반응 혼합물을 헥산으로 희석하고, 로더 내의 ~20g의 실리카겔 상에 로딩했다. 실리카겔(80g 고체 로드, 평형화 0% EtOAc/헥산, 0%(2CV)에서 50% EtOAc/헥산(30CV)로 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 진한 적색 고체 81mg(84% 수율)이 얻어진다. MS(APCI): 화학식: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$(M+H)에 대한 계산치=1276; 실측치: 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).

[0189] **화합물 PLC-2의 합성:**




[0190]

[0191] **화합물 PLC-2.1**: ((E)-1-(4-이소부틸페닐)-3-페닐프로프-2-엔-1-온): PLC-2.1은 200 프루프 EtOH(10mL) 및 물(4.70mL) 중에서 1-(4-이소부틸페닐)에탄-1-온(19.57mmol, 3.540g), 벤즈알데히드(19.57mmol, 2.077g) 및 5N NaOH/물(23.48mmol, 4.70mL)로부터 PLC-4.1과 동일한 방식으로 합성했다. 회백색 고체 4.844g(94% 수율)이 얻어진다. MS(APCI): 화학식: $C_{19}H_{20}O$(M+H)에 대한 계산치=265; 실측치: 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).

[0192] **화합물 PLC-2.2**: (1-(4-이소부틸페닐)-4-니트로-3-페닐부탄-1-온): PLC-2.2는 니트로메탄(15mL) 및 200 프루프 에탄올(15mL) 중에서 PLC-4.1(18.323mmol, 4.844g) 및 KOH(2.346mmol, 137mg)로부터 PLC-4.2와 동일한 방식으로 95℃에서 합성했다. 반응 혼합물을 PLC-4.2와 동일한 방식으로 워크업하여 갈색 오일(실온에서 매우 천천히 고형화됨) 5.753g(97% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{23}NO_3$(M+H)에 대한 계산치=326; 실측치: 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,

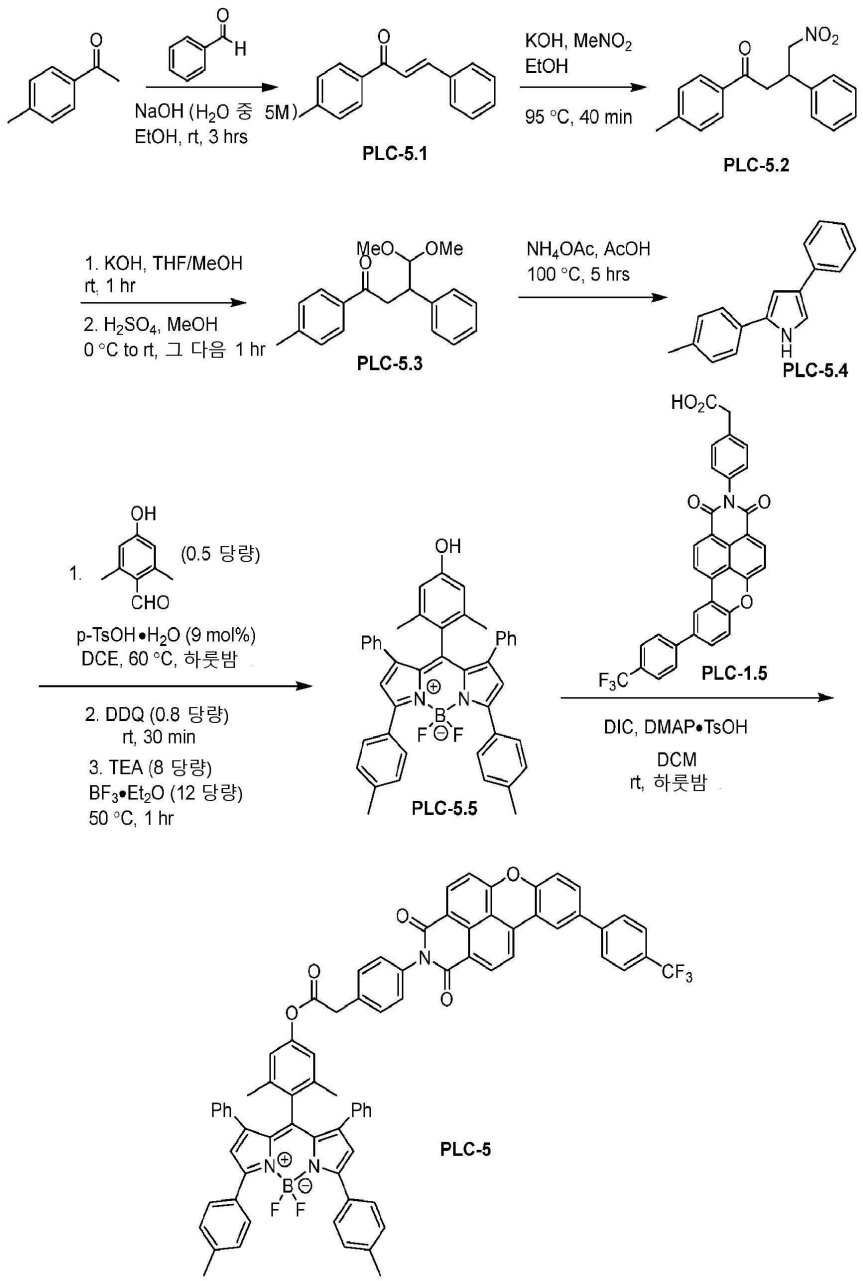
J=6.6Hz, 6H).

[0193] **화합물 PLC-2.3**: (2-(4-이소부틸페닐)-4-페닐-1H-피롤): PLC-2.3은 건조 THF(200ml) 및 건조 메탄올(100ml) 중에서, 그 다음 96% $H_2SO_4$(22ml) 및 건조 MeOH(100ml) 중에서 PLC-2.2(17.670mmol, 5.570g) 및 KOH(45.765mmol, 2.568g)로부터 PLC-4.3과 동일한 방식으로 0℃에서 합성했다. 조 생성물을 PLC-4.3과 동일한 방식으로 정제했다. 청자색 고체 2.981g(PLC-2.2로부터 수율 61%)이 얻어진다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{21}N$(M+H)에 대한 계산치=276; 실측치: 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).

[0194] **화합물 PLC-2.4**: (4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-디페닐-5H-4⅃4,5⅂4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀): PLC-2.4는 PLC-2.3(2.00mmol, 551mg), 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(1.00mmol, 150mg), 및 건조 DCE(50mL) 중의 pTsOH·$H_2O$(0.300mmol, 57mg), 그 다음 DDQ(1.70mmol, 386mg), 2X Et3N(8.000mmol, 1.12mL) 및 $BF_3$·$OEt_2$(12.00mmol, 1.48mL)로부터 60℃, 그 다음 50℃에서 PLC-4.4와 동일한 방식으로 합성했다. 이 화합물을 PLC-4.4와 동일한 방식으로 정제하여 진한 적색 고체 219mg(수율 30%)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{49}H_{47}BF_2N_2O$(M+H)에 대한 계산치=729; 실측치: 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).

[0195] **화합물 PLC-2**: (4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-디페닐-5H-4⅃4,5⅂4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): PLC-2는 PLC-2.5(0.075mmol, 55mg), PLC-1.6(0.113mmol, 64mg), DMAP·pTsOH 염(0.1108mmol, 33mg), 및 EDC·HCl(0.0831mmol, 16mg)을 PLC-4와 동일한 방식으로 합성했다. 생성물을 PLC-4와 동일한 방식으로 정제하여 진적색 고체 74mg(77% 수율)을 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{82}H_{63}BF_5N_3O_5$(M+H)에 대한 계산치=1276; 실측치: 1276. $^1$H NMR(400MHz, TCE) δ 8.70(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).

[0196] **화합물 PLC-5의 합성**




[0197]

[0198] **화합물 PLC-5.1:** (E)-3-페닐-1-(p-톨릴)프로프-2-엔-1-온: 200mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물(4-메틸페닐)메틸케톤(10.0g, 74.5mmol) 및 벤즈알데히드(8.3g, 78.2mmol)를 EtOH(100ml)와 함께 첨가했다. 이 용액에 NaOH(17.9mL, $H_2O$ 중 5M)를 적하했다. 첨가 후, 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 유지했다. TLC 및 LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 혼합물을 $H_2O$ 50mL로 희석했다. 생성물을 진공 여과로 수집하고, 50mL의 $H_2O$/10mL의 EtOH로 세척한 후, 동결건조로 추가로 건조하여, PLC-5.1을 추가 정제 없이 다음 단계를 위한 흰색 고체(15.5g, 수율 93%)로서 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{16}H_{14}O$([M-H]-)에 대한 계산치 =222; 실측치: 222. $^1H$ 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).

[0199] **화합물 PLC-5.2**: 4-니트로-3-페닐-1-(p-톨릴)부탄-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물 PLC-5.1(4.0g, 18.0mmol), 니트로메탄(20mL) 및 EtOH(20mL)를 첨가했다. 이 혼합물에 KOH(201.9mg, 3.6mmol)를 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 탈기시킨 후, 95℃까지 가열하고, 이 온도에서 40분 동안 유지했

다. LCMS를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, $H_2O$(200ml)를 첨가하여 워크업했다. 용액을 EtOAc(150mL×3)로 추출했다. 수상으로부터 유기상을 분리하는 것을 보조하도록 추출 중에 소량의 NaCl을 첨가했다. 합한 유기상을 무수 $Na_2SO_4$로 건조시키고, 회전증발기로 농축하여 PLC-5.2를 갈색 액체로 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. 정량적 수율. MS(APCI): 화학식: $C_{17}H_{17}NO_3$([M-H]-)에 대한 계산치=283; 실측치: 283. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0200] **화합물 PLC-5.3**: 4,4-디메톡시-3-페닐-1-(p-톨릴)부탄-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물 PLC-5.2(5.1g, 18.0mmol), THF(200mL) 및 MeOH(102ml)를 첨가했다. 이 용액에 KOH(2.5g, 45.0mmol)를 한꺼번에 첨가했다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 유지했다. 한편, MeOH(106mL) 중의 $H_2SO_4$(22mL) 용액을 0℃로 냉각했다. 그 다음, 이전 용액을 0℃에서 추가 깔때기를 통해 $H_2SO_4$ 용액에 적하했다. 첨가 후, 반응을 실온으로 가온했다. 반응을 실온에서 추가로 1시간 동안 유지했다. LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 용액을 분쇄된 얼음에 붓고, EtOAc(150ml×3)로 추출했다. 합한 유기상을 $H_2O$ 중 10%(w/w) $Na_2CO_3$로, 그 다음 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 진공 회전증발기 하에서 농축하여 PLC-5.3을 갈색 오일로 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. MS(APCI): 화학식: $C_{19}H_{22}O_3$([M-H]-)에 대한 계산치=252; 실측치: 252. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

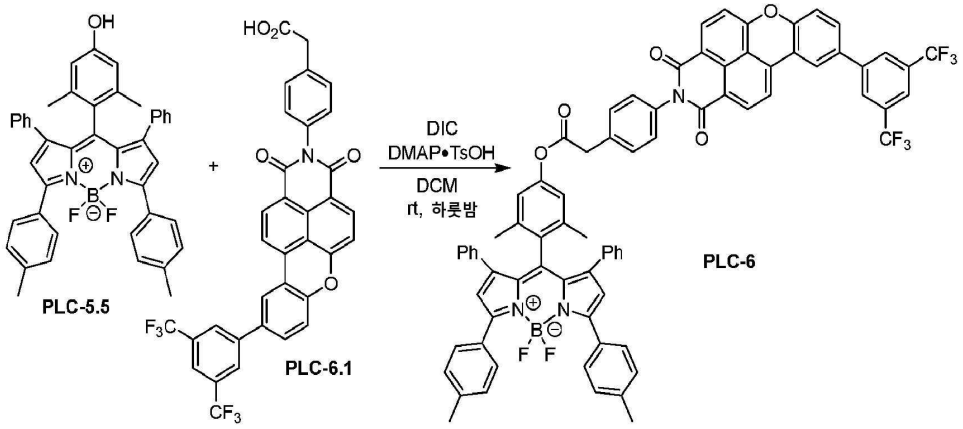
[0201] **화합물 PLC-5.4**: 4-페닐-2-(p-톨릴)-1H-피롤: 100ml 플라스크에 PLC-5.3(5.4g, 18.0mmol)과 AcOH(21.5mL) 중의 $NH_4 \cdot OAc$(6.7g, 87.5mmol)를 채웠다. 이 용액을 실온에서 탈기시켰다. 그 다음, 이를 100℃까지 가열하고, 이 온도에서 5시간 동안 계속 교반했다. TLC(헥산 중 50% EtOAc)는 반응이 완료되었음을 나타냈다. $H_2O$(150mL)를 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭하고, DCM(150mL×3)으로 추출했다. 합한 유기상을 포화 $NaHCO_3$ 및 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 회전증발기 하에서 농축시키고, 용리액으로 헥산 중 DCM(0%-100%)을 사용하여 실리카겔 플래시 크로마토그래피로 정제하여, 연자색 고체로서 순수한 화합물 PLC-5.4를 3단계에 걸쳐 3.5g, 수율 82%로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{17}H_{15}N$([M-H]-)에 대한 계산치=233; 실측치: 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).

[0202] **화합물 PLC-5.5**: 4-(5,5-디플루오로-1,9-디페닐-3,7-디-p-톨릴-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀: 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 공기 콘덴서 및 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-5.4(530.0mg, 2.3mmol) 및 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(170.6mg, 1.1mmol)를 첨가한 후, 무수 디클로로에탄(DCE, 25ml)을 첨가했다. 반응 혼합물에 Ar을 30분 동안 살포한 다음, p-TsOH·$H_2O$(38.0mg, 0.2mmol)를 첨가했다. 반응 용액을 60℃까지 가열하고, 이 온도를 하룻밤 유지했다. 그 다음, 반응을 실온으로 냉각시키고, DDQ(412.0mg, 1.8mmol)를 첨가했다. 반응을 실온에서 30분 동안 유지했다. 그 다음, $BF_3 \cdot OEt_2$(0.84mL, 6.8mmol) 및 $Et_3N$(0.63mL, 4.6mmol)을 실온에서 첨가했다. 반응 혼합물을 50℃까지 가열하고, 이 온도에서 1시간 동안 유지했다. $BF_3 \cdot OEt_2$(1.2mL) 및 $Et_3N$(0.8mL)을 실온에서 더 첨가했다. 반응 혼합물을 50℃에서 1시간 더 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중 DCM(0-100%)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-5.5를 진자색~황금색 고체로서 333.0mg, 45% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{43}H_{35}BF_2N_2O$([M-H]-)에 대한 계산치=644; 실측치: 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) .

[0203] **화합물 PLC-5**: 4-(5,5-디플루오로-1,9-디페닐-3,7-디-p-톨릴-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 화합물 1644-31(65.0mg, 0.10mmol), 1621-29(84.5mg, 0.15mmol), DIC(50.5mg, 0.40mmol) 및 DMAP·TsOH(58.8mg, 0.20mmol)를 첨가한

후, 무수 DCM(7ml)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중 DCM(20%-100%) 및 DCM 중의 EtOAc(0-8%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여, 순수한 1644-32를 진한 적자색 고체로서 얻었다. 고체를 MeOH(10ml)로 추가로 분쇄하여, PLC-5를 61.0mg, 51% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{76}H_{51}BF_5N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1192; 실측치: 1192. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 8.70(d, J=8.0Hz, 1H), 8.66(d, J=8.0 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).

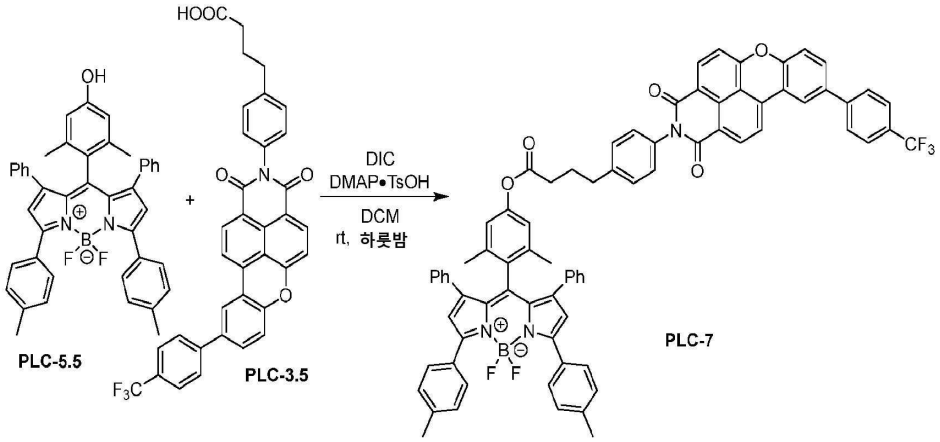
[0204] **화합물 PLC-6의 합성**




[0205]

[0206] **화합물 PLC-6:** 4-(5,5-디플루오로-1,9-디페닐-3,7-디-p-톨릴-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 화합물 PLC-5.5(65.0mg, 0.10mmol), 화합물 6.1(95.0mg, 0.15mmol, 2022년 9월 23일 출원된 PCT/US2022/076912의 합성 절차 참조), DIC(50.5mg, 0.40mmol) 및 DMAP·TsOH(58.8mg, 0.20mmol)를 첨가한 후 무수 DCM(7ml)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중 EtOAc(0-8%-14%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여, 순수한 PLC-6을 진한 적자색 고체를 얻었다. 고체를 MeOH(10ml)로 추가로 분쇄하여 1644-34을 48.0mg, 38% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{77}H_{50}BF_8N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1260: 실측치: 1260. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 8.71(d, J 25=8.0Hz, 1H), 8.66(d, J=8.0 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).

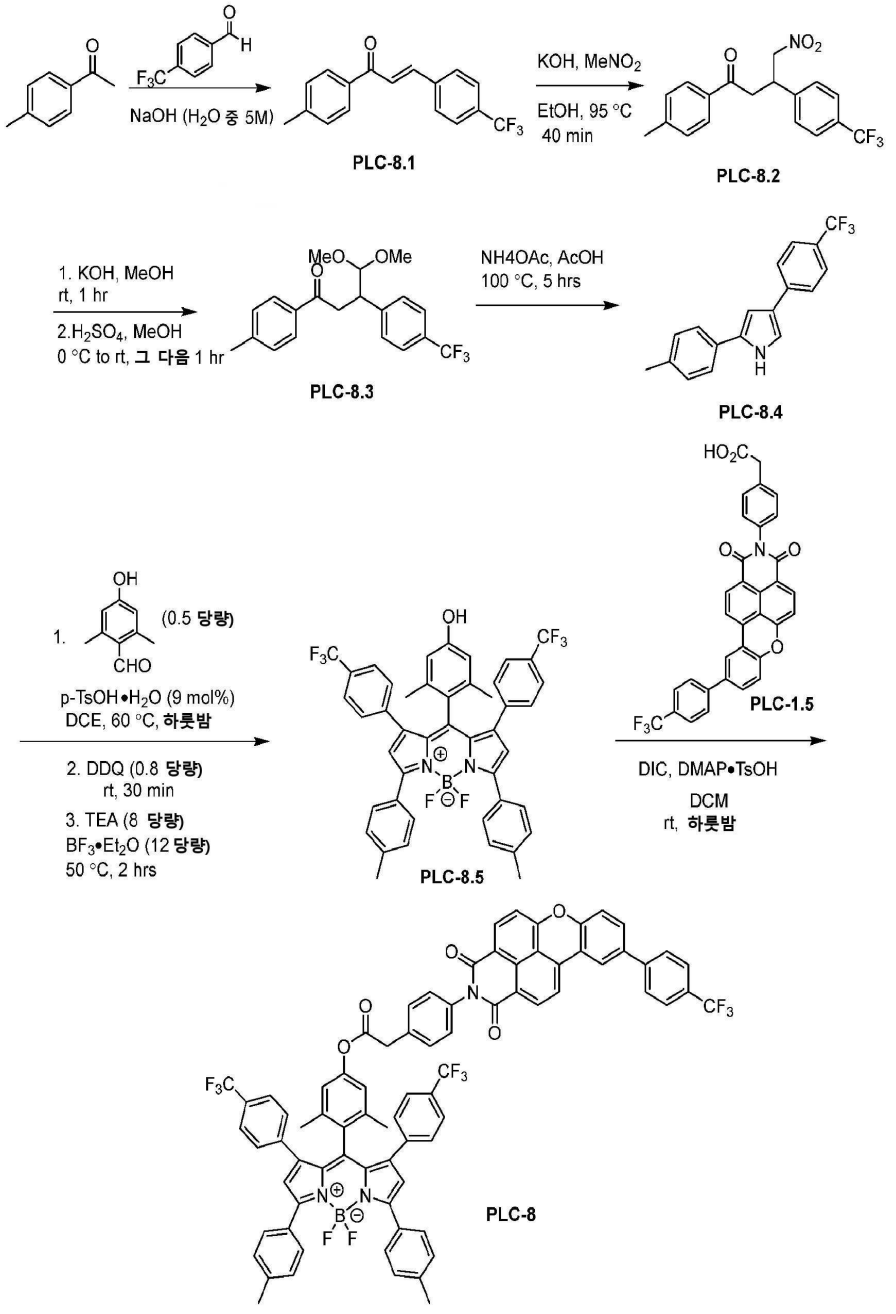
[0207] **화합물 PLC-7의 합성**




[0208]

[0209] 화합물 PLC-7: 4-(5,5-디플루오로-1,9-디페닐-3,7-디-p-톨릴-5H-4λ4,5λ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 4-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 화합물 PLC-5.5(65.0mg, 0.10mmol), PLC-3.5(89.0mg, 0.15mmol), DIC(50.5mg, 0.40mmol) 및 DMAP·TsOH(58.8mg, 0.20mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(7ml)을 첨가했다. 이 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중 EtOAc(0-60%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-7을 진한 적자색 고체로 얻었다. 고체를 MeOH(10ml)로 추가로 분쇄하여 PLC-7을 115.0mg, 94% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{78}H_{55}BF_5N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치: 1220; 실측치: 1220. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0210] <u>화합물 PLC-8의 합성</u>




[0211]

[0212] **화합물 PLC-8.1:** (E)-1-(p-톨릴)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)프로프-2-엔-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물(4-메틸페닐)메틸케톤(2.0g, 14.9mmol) 및 4-트리플루오로메틸벤즈알데히드(2.7g, 15.6mmol)를 EtOH(15ml)와 함께 첨가했다. 이 용액에 NaOH(3.6mL, $H_2O$ 중 5 M)를 적하했다. 첨가 후, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 유지했다. TLC 및 LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 혼합물을 $H_2O$ 50mL로 희석했다. 생성물을 진공 여과로 수집하고, $H_2O$ 50mL로 세척한 후 동결건조로 추가 건조하여 추가 정제 없이 다음 단계를 위한 백색 고체로서 PLC-8.1을 4.25g, 98% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{17}H_{13}F_3O$([M-H]-)에 대한 계산치=290 실측치: 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).

[0213] **화합물 PLC-8.2:** 4-니트로-1-(p-톨릴)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-8.1(2.0g, 6.9mmol), 니트로메탄(8mL) 및 EtOH(8mL)를 첨가했다. 이 혼합물에 KOH(77.4mg, 1.4mmol)를 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 탈기시킨 후 95℃까지 가열하고, 이 온도에서 30분 동안 유지했다. LCMS를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, $H_2O$(150ml)를 첨가하여 워크업했다. 용액을 EtOAc(100mL×3)로 추출했다. 수상으로부터 유기상을 분리하는 것을 보조하도록 추출 중에 소량의 NaCl을 첨가했다. 합한 유기상을 무수 $Na2SO_4$로 건조시키고 회전증발기로 농축하여 PLC-8.2를 갈색 액체로 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. 정량적 수율. MS(APCI): 화학식: $C_{18}H_{16}F_3NO_3$([M+H]+)에 대한 계산치=352; 실측치: 352. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0214] **화합물 PLC-8.3:** 4,4-디메톡시-1-(p-톨릴)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온: 250mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-8.2(2.4g, 6.9mmol), THF(77mL) 및 MeOH(39ml)를 첨가했다. 이 용액에 KOH(967.9mg, 17.3mmol)를 한번에 첨가했다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 유지했다. 한편, MeOH(41mL) 중의 $H_2SO_4$(9mL)의 용액을 0℃로 냉각했다. 그 다음, 이전 용액을 0℃에서 추가 깔때기를 통해 $H_2SO_4$ 용액에 적하했다. 첨가 후, 반응을 실온으로 가온했다. 반응을 실온에서 추가로 1시간 동안 유지했다. LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 용액을 분쇄된 얼음에 붓고, EtOAc(150ml×3)로 추출했다. 합한 유기상을 $H_2O$ 중의 10%(w/w) $Na_2CO_3$으로, 그 다음 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 진공 회전증발기 하에서 농축하여 PLC-8.3을 갈색 오일로 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{21}F_3O_3$([M-OMe]+)에 대한 계산치=335; 실측치: 335. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

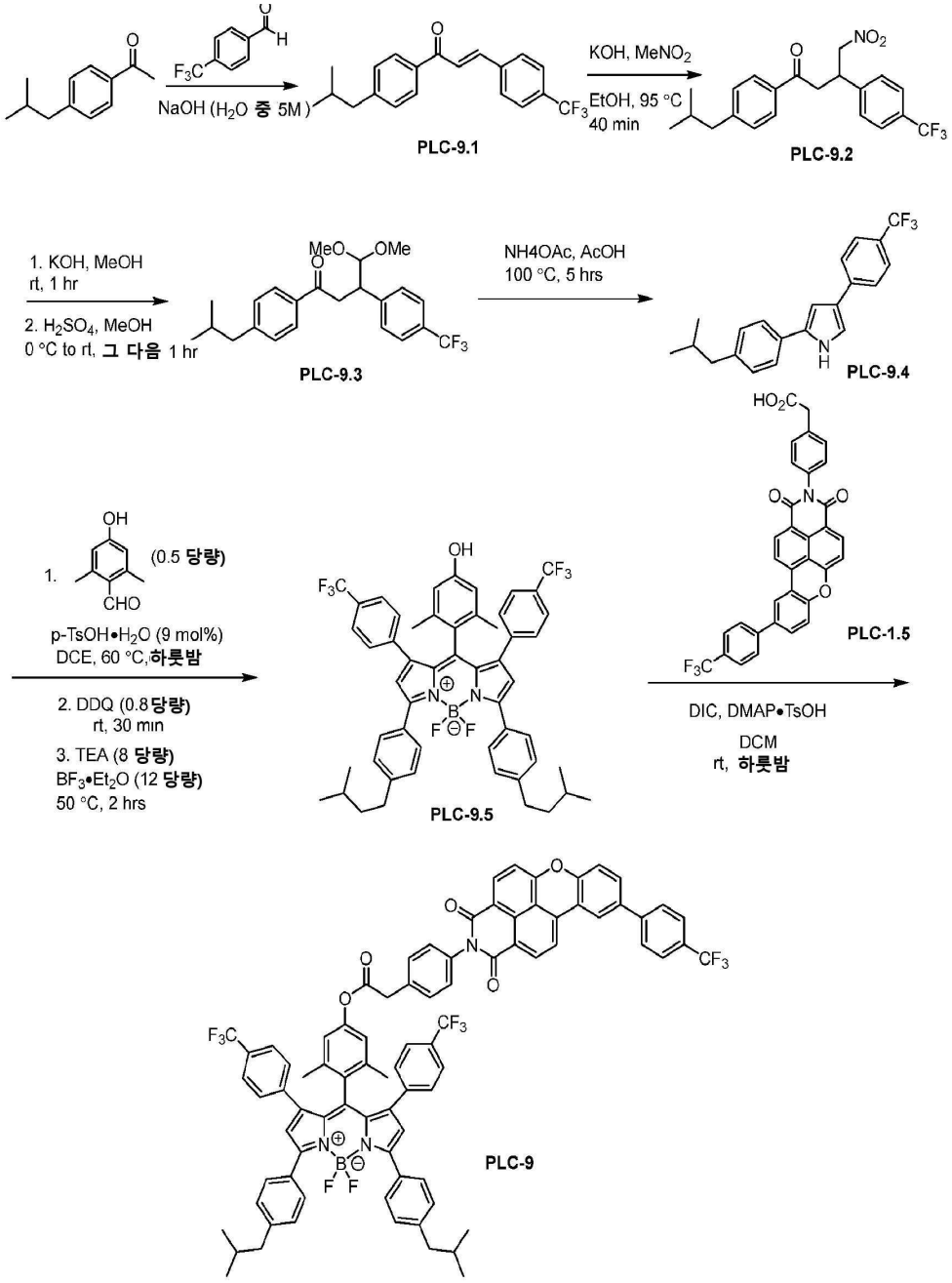
[0215] **화합물 PLC-8.4:** 2-(p-톨릴)-4-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-피롤: 100ml 플라스크에 PLC-8.3(2.5g, 6.9mmol) 및 AcOH(8.5mL) 중의 $NH_4 \cdot OAc$(2.6g, 33.5mmol)을 채웠다. 이 용액을 실온에서 탈기시켰다. 그 다음, 100℃로 가열하고, 이 온도에서 5시간 동안 계속 교반했다. TLC(헥산 중의 50% EtOAc)는 반응이 완료되었음을 나타냈다. $H_2O$(40mL)를 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭하고, DCM(60mL×3)으로 추출했다. 합한 유기상을 포화 $NaHCO_3$ 및 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 회전증발기 하에서 농축시키고, 용리액으로 헥산 중의 DCM(0%-100%)을 사용하여 실리카겔 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-8.4를 3단계에 걸쳐 청색 고체(1.4g, 65%)로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{18}H_{14}F_3N$([M-H]-)에 대한 계산치=300; 실측치: 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).

[0216] **화합물 PLC-8.5:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-디-p-톨릴-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀: 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 공기 콘덴서 및 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-8.4(602.6mg, 2.0mmol) 및 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(150.2mg, 1.0mmol)를 첨가한 후, 무수 디클로로에탄(22mL)을 첨가했다. 반응 혼합물에 Ar을 30분 동안 살포한 다음, p-TsOH · $H_2O$(34.2mg, 0.2mmol)를 첨가했다. 반응 용액을 60℃까지 가열하고 이 온도를 하룻밤 유지했다.

이어서, 반응을 실온으로 냉각시키고, DDQ(454.0mg, 2.0mmol)를 첨가했다. 반응을 실온에서 30분 동안 유지했다. 그 다음, $BF_3 \cdot OEt2$(1.5mL, 12.0mmol) 및 $Et_3N$(1.1mL, 8.0mmol)을 실온에서 첨가했다. 반응 혼합물을 50℃까지 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중의 DCM(0-100%)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 진한 청자색 고체로서 순수한 PLC-8.5(642.0mg, 82% 수율)를 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{45}H_{33}BF_8N_2O$([M-H]-)에 대한 계산치=780; 실측치: 780. $^1H$ NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 7.83(m, 4H), 7.31(m, 4H), 7.20(4H), 6.90(m, 4H), 6.50(s, 30·2H), 5.70(s, 2H), 4.36(bs, 1H), 2.44(s, 6H), 1.95(s, 6H).

[0217] **화합물 PLC-8:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-디-p-톨릴-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 PLC-8.5(78.0mg, 0.10mmol), PLC-1.5(84.5 35mg, 0.15mmol), DIC(50.5mg, 0.40mmol) 및 DMAP·TsOH(58.8mg, 0.20mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(8ml)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-8%-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-8을 진한 적자색 고체로 얻었다. 고체를 MeOH(10ml)로 추가로 분쇄하여 PLC-8을 15.0mg, 11% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{78}H_{49}BF_{11}N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1327; 실측치: 1327. $^1H$ 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).

[0218] **화합물 PLC-9의 합성**




[0219]

[0220] **화합물 PLC-9.1:** (E)-1-(4-이소부틸페닐)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)프로프-2-엔-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물 (4-이소부틸페닐)메틸케톤(2.0g, 11.3mmol) 및 4-트리플루오로메틸벤즈알데히드(2.1g, 11.9mmol)를 EtOH(15ml)와 함께 첨가했다. 이 용액에 NaOH(2.7mL, $H_2O$ 중 5M)를 적하했다. 첨가 후, 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 유지했다. TLC 및 LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 혼합물을 $H_2O$ 50mL로 희석했다. 생성물을 진공 여과로 수집하고, 50mL의 $H_2O$로 세척한 후, 동결건조로 추가 건조하여 추가 정제 없이 다음 단계를 위한 백색 고체로서 PLC-9.1을 3.66g, 97% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{20}H_{19}F_3O$([M-H]-)에 대한 계산치=332 실측치: 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).

[0221] **화합물 PLC-9.2:** 1-(4-이소부틸페닐)-4-니트로-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온: 100mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-9.1(2.0g, 6.0mmol), 니트로메탄(7mL) 및 EtOH(7mL)를 첨가했다. 이 혼합물에 KOH(67.3mg, 1.2mmol)를 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 탈기시킨 후, 95℃까지 가열하고, 이 온도에서

30분 동안 유지했다. LCMS를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, $H_2O$(150ml)를 첨가하여 워크업했다. 그 용액을 EtOAc(100mL×3)로 추출했다. 수상으로부터 유기상을 분리하는 것을 보조하도록 추출 중에 소량의 NaCl을 첨가했다. 합한 유기상을 무수 $Na_2SO_4$로 건조시키고, 회전증발기로 농축하여 PLC-9.2를 갈색 액체로 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. 정량적 수율. MS(APCI): 화학식: $C_{21}H_{22}F_3NO_3$([M+H]+)에 대한 계산치=394 실측치: 394. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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),

[0222] **화합물 PLC-9.3:** 1-(4-이소부틸페닐)-4,4-디메톡시-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온: 250mL 플라스크에 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 화합물 PLC-9.2(2.4g, 6.0mmol), THF(67mL) 및 MeOH(34ml)를 첨가했다. 이 용액에 KOH(841.7mg, 15.0mmol)를 한번에 첨가했다. 이 용액을 실온에서 1시간 동안 유지했다. 한편, MeOH(36mL) 중의 $H_2SO_4$(8mL) 용액을 0℃로 냉각했다. 그 다음, 이전 용액을 0℃에서 추가 깔때기를 통해 $H_2SO_4$ 용액에 적하했다. 첨가 후, 반응을 실온으로 가온했다. 반응을 실온에서 1시간 더 유지했다. LCMS는 반응이 완료되었음을 나타냈다. 반응 용액을 분쇄된 얼음에 붓고, EtOAc(150ml×3)로 추출했다. 합한 유기상을 $H_2O$ 중 10%(w/w) $Na_2CO_3$에 세척하고, 그 다음 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 진공 회전증발기 하에서 농축하여 갈색 오일로서 PLC-9.3을 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용했다. MS(APCI): 화학식 $C_{23}H_{27}F_3O_3$([M-OMe]+)에 대한 계산치=378; 측정치: 378. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

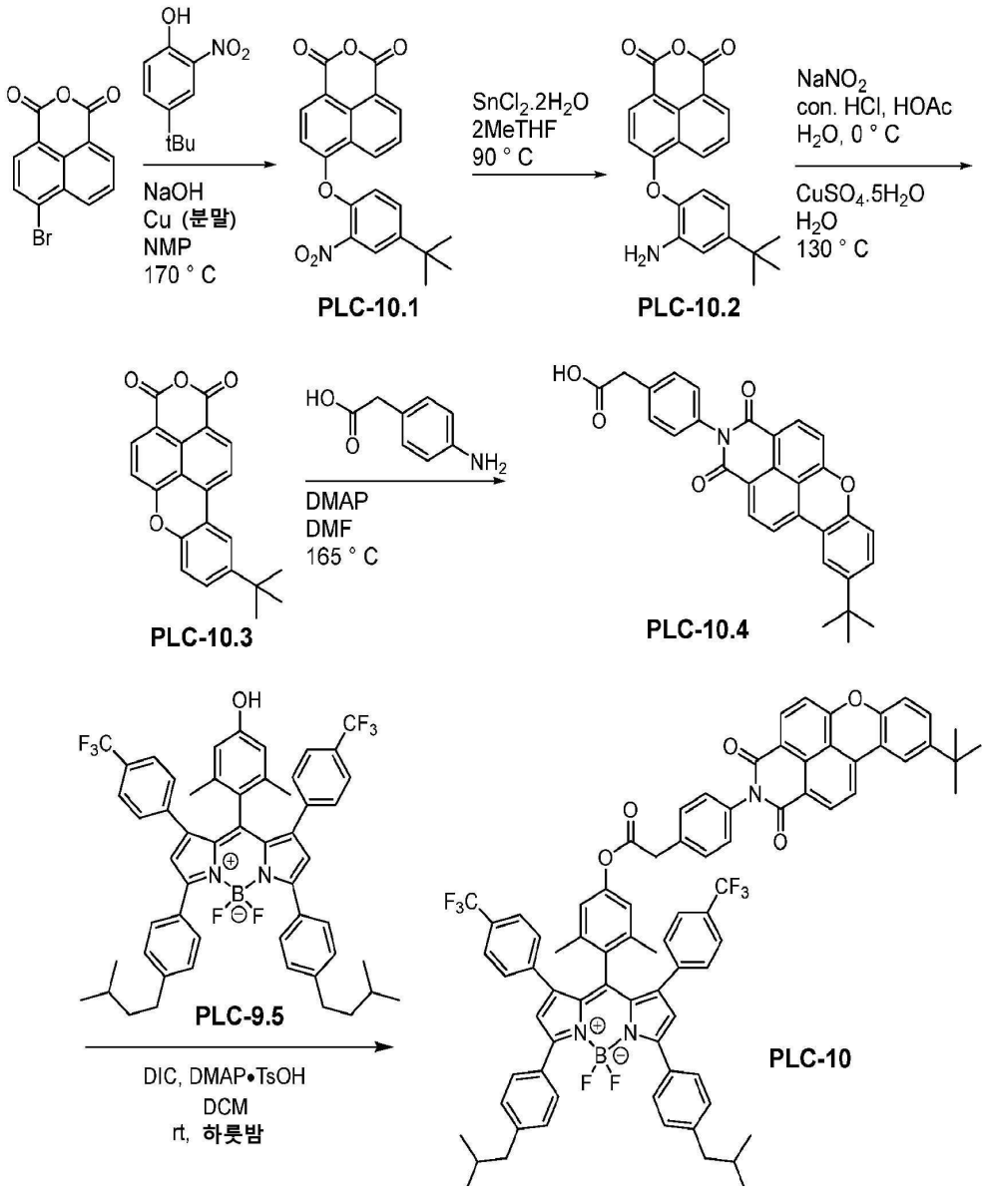
[0223] **화합물 PLC-9.4:** 2-(4-이소부틸페닐)-4-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-피롤: 100ml 플라스크에 PLC-9.3(2.5g, 6.0mmol) 및 AcOH(7.2mL) 중의 $NH_4 \cdot OAc$( 2.2g, 29.2mmol)을 채웠다. 이 용액을 실온에서 탈기시켰다. 그 다음, 이를 100℃까지 가열하고, 이 온도에서 5시간 동안 계속 교반했다. TLC(헥산 중 50% EtOAc)는 반응이 완료되었음을 나타냈다. $H_2O$(40mL)를 첨가하여 반응 혼합물을 켄칭하고, DCM(60mL×3)으로 추출했다. 합한 유기상을 포화 $NaHCO_3$ 및 염수로 세척했다. 무수 $Na_2SO_4$로 건조시킨 후, 용액을 회전증발기 하에 농축시키고, 용리액으로 헥산 중의 DCM(0%-100%)을 사용하여 실리카겔 플래시 크로마토그래피로 정제하여 연한 청회색 고체로서 순수한 화합물 PLC-9.4를 3단계에 걸쳐 1.6g, 78% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{21}H_{20}F_3N$([M-H]-)에 대한 계산치=343 실측치: 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).

[0224] **화합물 PLC-9.5:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소펜틸페닐)-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀: 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 공기 콘덴서 및 교반 막대를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-9.4(686.8mg, 2.0mmol) 및 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(150.2mg, 1.0mmol)를 첨가한 후, 무수 디클로로에탄(22mL)을 첨가했다. 반응 혼합물에 Ar을 30분 동안 살포한 다음, p-TsOH·$H_2O$(34.2mg, 0.2mmol)를 첨가했다. 반응 용액을 60℃까지 가열하고, 이 온도를 하룻밤 유지했다. 그 다음, 반응을 실온으로 냉각시키고, DDQ(454.0mg, 2.0mmol)를 첨가했다. 이 반응을 실온에서 30분 동안 유지했다. 그 다음, $BF_3 \cdot OEt_2$(1.5mL, 12.0mmol) 및 $Et_3N$(1.1mL, 8.0mmol)을 실온에서 첨가했다. 반응 혼합물을 50℃까지 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중 DCM(0-100%)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-9.5를 진한 청자색 고체로서 669.0mg, 77% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{51}H_{45}BF_8N_2O$([M-H]-)에 대한 계산치=864; 실측치: 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).

[0225] **화합물 PLC-9:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트: 25mL 바이알에 교반 막대를

장착했다. 바이알에 PLC-9.5(43.2mg, 0.05mmol), PLC-1.5(40.0mg, 0.07mmol), DIC(25.2mg, 0.20mmol) 및 DMAP·TsOH(29.4mg, 0.10mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(5ml)를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중 EtOAc(0-8%-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여, 순수한 PLC-9를 진한 적자색 고체로 얻었다. 고체를 MeOH(10ml)로 추가로 분쇄하여 PLC-9을 19.0mg, 27% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{84}H_{61}BF_{11}N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1411; 실측치: 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).

[0226] **화합물 PLC-10의 합성**




[0227]

[0228] **화합물 PLC-10.1:**(6-(4-(tert-부틸)-2-니트로페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온): 1L 2N 둥근 바닥 플라스크를 알루미늄 히트 블록에 배치하고, 교반 막대를 채웠다. 플라스크에 핀형 콘덴서/가스 어댑터, 스토퍼 및 유량 제어 밸브를 장착했다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱했다. 이 플라스크에 6-브로모-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온(40.0mmol, 11.084g) 및 4-(tert-부틸)-2-니트로페놀(60.0mmol, 11.712g)을 첨가한 다음, 무수 NMP(150mL)를 첨가했다. 이 플라스크에 NaOH(20.0mmol, 800mg) 및 구리(분말)(20.0mmol, 1271mg)을 첨가한 다음, 무수 NMP(25mL)를 첨가했다. 이 플라스크를 아르곤 분위기하에서 170℃로 설정된 히트 블록을 이용하여 교반했다. 반응을 이 온도에서 하룻밤 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(175mL) 및 1N

HCl(44mL)로 처리했다. 반응 혼합물을 30분 동안 교반한 후, 여과하고, 물로 세척했다. 침전물을 아세톤/DCM이 들어 있는 플라스크로 옮기고, 증발 건조시킨 후, 톨루엔과 공비혼합시켰다. 조 생성물을 소량의 DCM에 용해시키고, 메탄올(300ml)로 처리했다. DCM 및 메탄올의 일부를 온수조(80℃)를 사용하여 회전 증발시켜 제거했다. 모든 DCM이 제거되면, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고체를 여과했다. 황갈색 분말을 8.180g(52% 수율) 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{22}H_{17}NO_6$(M+H)에 대한 계산치=392; 실측치: 392. $^1$H NMR(400MHz, 테트라클로로에탄-$d_2$) 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).

[0229] **화합물 PLC-10.2:** (6-(2-아미노-4-(tert-부틸)페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온): 250mL 2N 둥근 바닥 플라스크를 알루미늄 히트 블록에 배치하고, 교반 막대를 채웠다. 플라스크에 핀형 콘덴서/가스 어댑터, 스토퍼 및 유량 제어 밸브를 장착했다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱했다. 이 플라스크에 PLC-10.1(10.0mmol, 3.914g) 및 2-MeTHF(70mL)를 첨가했다. 실온에서 교반하면서 물 중의 HCl(100mmol, 4.0N, 25mL) 및 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$(40.0mmol, 9.024g)를 첨가했다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기하에서 90℃로 설정된 히트 블록을 이용하여 30분 동안 교반했다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, 수성 2N NaOH를 사용하여 pH ~8(pH 종이)로 염기성으로 만들었다. 고체를 여과한(느린 여과) 다음, 얻어진 고체를 2-MeTHF(8×100mL)로 세척했다. 여과액을 분액깔때기로 옮기고, 층을 분리시켰다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 진공에서 증발 건조시켰다. 3.743g(정량적 수율)을 제공한다. 추가 정제 없이 다음 단계에 사용되었다. MS(APCI): 화학식: $C_{22}H_{19}NO_4$(M+H)에 대한 계산치=362; 실측치: 362. $^1$H NMR(400MHz, 테트라클로로에탄-$d_2$) 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).

[0230] **화합물 PLC-10.3:** (9-(tert-부틸)-1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온): 40mL 바이알에 교반 막대, $NaNO_2$(30.0mmol, 2.070g) 및 물(10 30mL)을 채웠다. 바이알을 0℃의 빙수조에서 교반했다. 100mL 둥근 바닥 플라스크에 교반 막대 및 PLC-10.2(4.00mmol, 1.446g)를 채웠다. 플라스크에 빙(glacial) AcOH(30ml) 및 con. HCl(20.0mmol, 12.1N, 1.65mL)을 첨가했다. 이 혼합물을 실온에서 수 분 동안 교반한 후, 빙수조에 배치하고 ~1분 동안 교반했다. 아세트산이 동결되기 시작하기 전에 $NaNO_2$ 용액을 첨가하기 시작했다. $NaNO_2$를 ~10분의 기간에 걸쳐 첨가했다. 디아조 용액을 0℃에서 1시간 동안 교반했다. 디아조 용액을 교반하면서, 대형 교반 막대가 있는 250mL 2N 둥근 바닥 플라스크를 준비했다. 이 플라스크에 핀형 콘덴서 및 적하 깔때기를 장착했다. 플라스크를 오프센터 넥(off-center neck)으로 파지하고, 적하 깔때기를 오프센터 넥에 배치하여, 교반시 용액이 소용돌이의 상단에 닿게 했다. 이 플라스크에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(27.4mmol, 6.842g) 및 물(80mL)을 첨가했다. 디아조 용액이 완성되기 약 15분 전에, 구리 용액을 130℃로 가열하기 시작했다. 이 용액이 130℃에 도달했을 때, 디아조 용액을 적하 깔대기로 옮기고, 디아조 용액을 고속 교반하면서 ~30분의 기간에 걸쳐 적하하기 시작했다. 첨가가 완료되면, 용액을 추가로 1-2분 동안 가열한 다음, 실온의 수조에서 냉각시켰다. 침전물을 여과하고, 물로 세척했다. 침전물을 흡인 건조시킨 후, 조 침전물을 DCM에 용해/현탁시키고, ~10g 플래시 실리카겔 상에서 증발 건조시켰다. 실리카겔(220g, 고체 로드, 평형화 50% DCM/헥산, 50% DCM/헥산(2CV) 100% DCM(20CV) → 등용매 DCM(15CV) → 0% EtOAc/DCM(0CV) → 1% EtOAc/DCM(10CV) 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물은 끝부분이다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 528mg(38% 수율)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{22}H_{16}O_4$(M+H)에 대한 계산치=345; 실측치: 345. $^1$H NMR(400MHz, 테트라클로로에탄-$d_2$) 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).

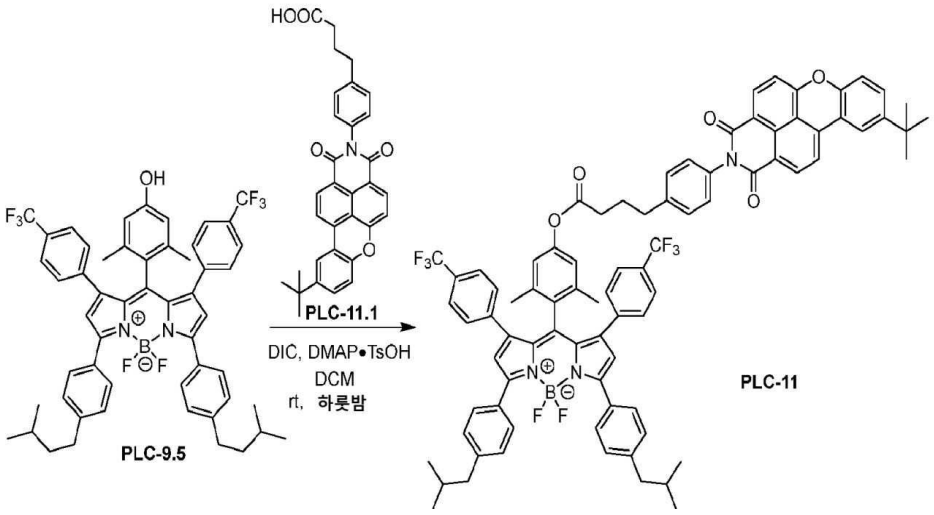
[0231] **화합물**

**PLC-10.4:**(2-(4-(9-(tert-부틸)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산) PLC-10.4는 PLC-1.4와 유사한 방식으로 무수 DMF(10mL) 중에서 PLC-10.3(1.191mmol, 410mg) 및 2-(4-아미노페닐)아세트산(2.98mmol, 450mg)으로부터 합성했다. 워크업 및 침전 후, 생성물 579mg을 얻었다(정량적 수율). MS(APCI): 화학식: $C_{30}H_{23}NO_5$(M+H)에 대한 계산치=478; 실측치: 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).(또한 2021년 11월 12일에 출원된 미국 가출원 63/278,944의 유사한 합성 화합물 PLC-27.2 참조)

[0232] **화합물 PLC-10:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(9-(tert-부틸)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 PLC-9.5(60.0mg, 0.07mmol), PLC-10.4(39.8mg, 0.08mmol), DIC(35.3mg, 0.28mmol) 및 DMAP·TsOH(41.2mg, 0.14mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(6ml)을 첨가했다. 반응 혼합물을 주말 동안 실온에서 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-8%-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-10을 진한 적자색 고체로 얻었다. 고체를 MeOH(19ml)로 추가로 분쇄하여, PLC-10을 26.0mg, 28% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{81}H_{66}BF_8N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1324; 실측치: 1324. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

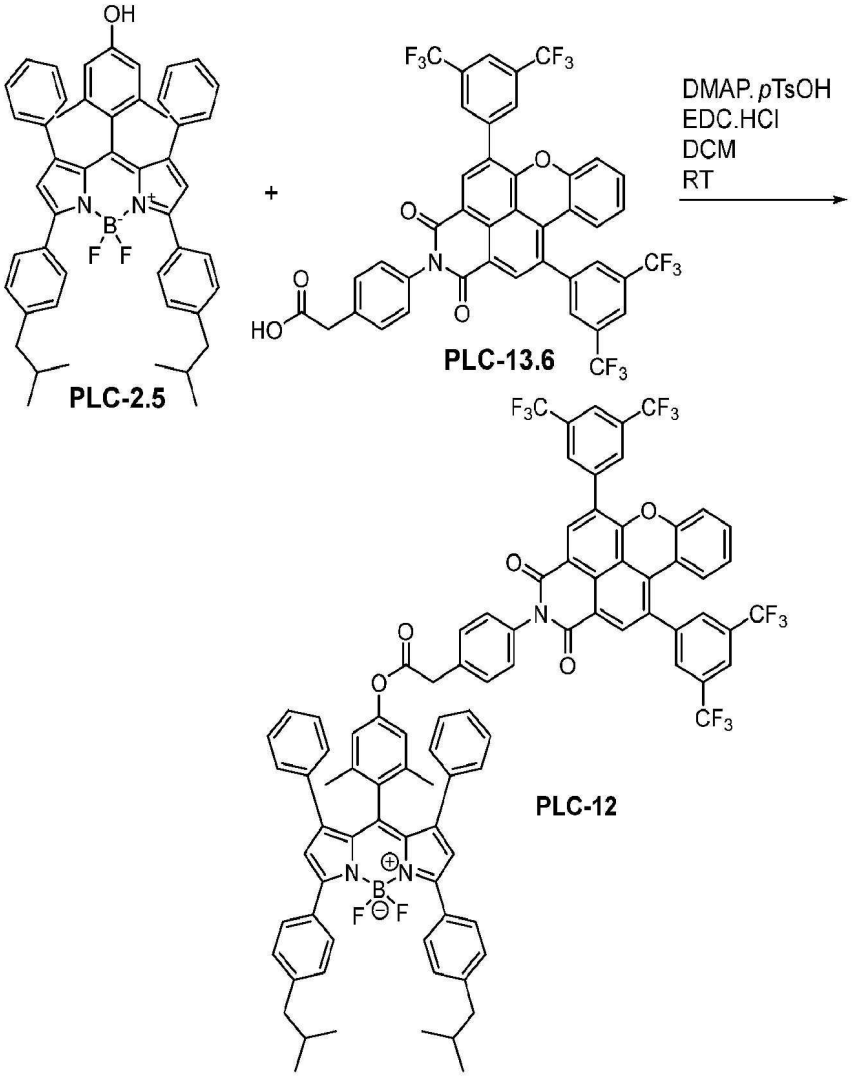
[0233] **화합물 PLC-11의 합성**




[0234]

[0235] **화합물 PLC-11:** 4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐-4-(4-(9-(tert-부틸)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)부타노에이트: 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 PLC-9.5(60.0mg, 0.07mmol), PLC-11.1(또한 PLC-26.4의 유사한 합성 참조, 2021년 11월 12일 출원된 미국 가출원 63/278,944)(42.0mg, 0.08mmol), DIC(35.3mg, 0.28mmol) 및 DMAP·TsOH(41.2mg, 0.14mmol)를 첨가한 후 무수 DCM(6ml)을 첨가했다. 반응 혼합물을 주말 동안 실온에서 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-8%-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 PLC-11을 진한 적자색 고체로 얻었다. 고체를 MeOH(19ml)로 추가로 분쇄하여 PLC-11을 33.0mg, 35% 수율로 얻었다. MS(APCI): 화학식: $C_{83}H_{70}BF_8N_3O_5$([M-H]-)에 대한 계산치=1352; 실측치: 1352. $^1$H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

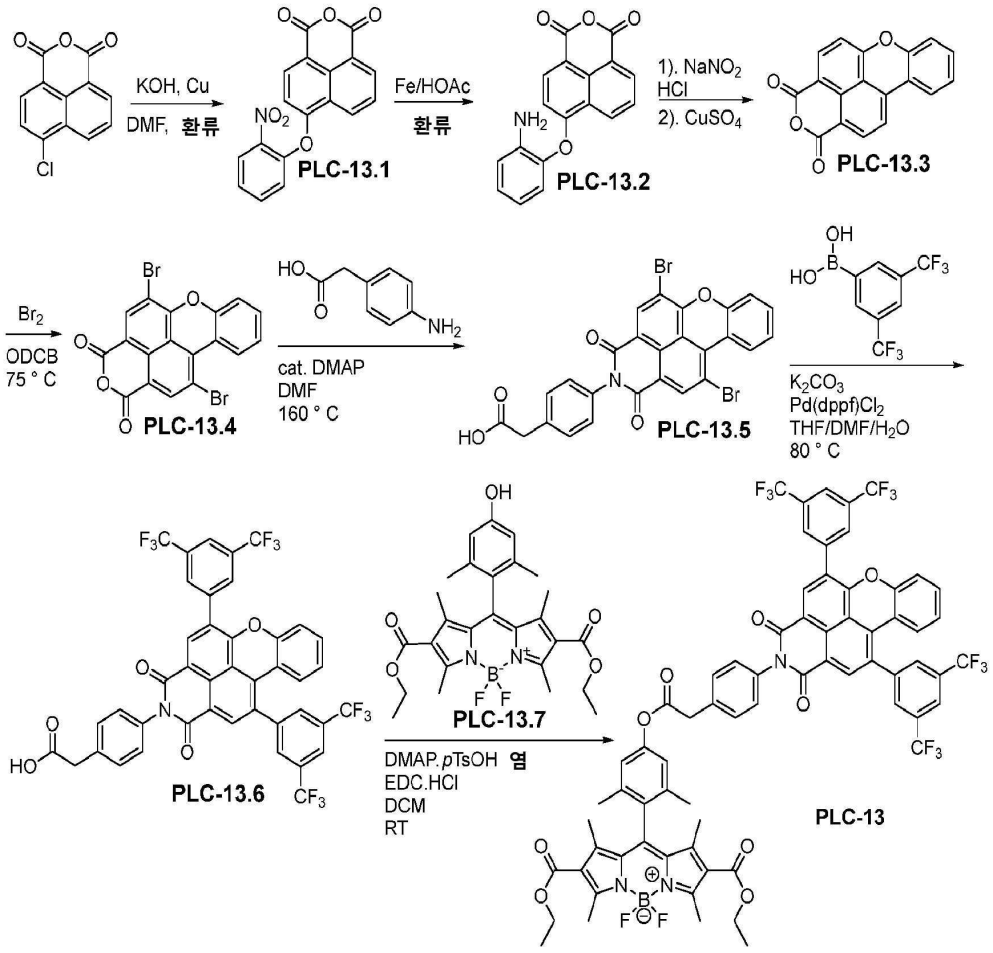
[0236] 화합물 PLC-12의 합성




[0237]

[0238] **화합물 PLC-12:**(4-(5,5-디플루오로-3,7-비스(4-이소부틸페닐)-1,9-디페닐-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페닐 2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): PLC-12는 PLC-2와 유사한 방식으로 건조 DCM(10mL)에서 PLC-13.6(이하 참조, 0.0823mmol, 70mg), PLC-2.5(0.0549mmol, 40mg), DMAP.pTsOH 염(0.110mmol, 32mg) 및 EDC.HCl(0.192mmol, 37mg)로부터 합성했다. 조 반응 혼합물을 헥산으로 희석하고, 로더에서 ~20g의 플래시 실리카겔 상에 로딩했다. 실리카겔(120g, 평형화 0% EtOAc/DCM, 용출 등용매 0%)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 진한 자색 고체를 62mg(73% 수율) 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{91}H_{64}BF_{14}N_3O_5$(M+H)에 대한 계산치=1556; 실측치: 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).

[0239] **화합물 PLC-13의 합성**




[0240]

[0241] **화합물 PLC-13.1:**(6-(2-니트로페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온): 2-니트로페놀(6.6g, 48mmol), KOH 분말(2.4g, 43mmol)의 혼합물을 진공 하에서 30분 동안 혼합 및 교반한 후, 구리 분말(0.4 g)을 첨가하고, 그 다음 무수 DMF 100 mL를 첨가했다. 이 혼합물을 5분 동안 교반한 후, 4-클로로나프탈산 무수물(5.1g, 22mmol)을 첨가했다. 전체를 탈기시킨 후, 1.5시간 동안 환류 가열했다. 실온으로 냉각시킨 후, 얻어진 반응 혼합물에 20% 염산 100mL를 적하하고, 2시간 동안 방치했다. 침전물을 여과하여 수집한 다음, 진공하에 하룻밤 건조하여 황갈색 고체(4.6g)를 얻었다. 환류하는 아세트산(50ml)에서 1시간 동안 교반하여 추가로 정제한 다음, 실온으로 냉각시켰다. 여과하고, 공기 중에서 건조하여 황색 고체(3.0g, 41% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI)에 의해 확인됨: $C_{18}H_{10}NO_6$(M+H)에 대한 계산치: 336.0; 실측치: 336. $^1$H NMR(400MHz, 클로로포름-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).

[0242] **화합물 PLC-13.2:**(6-(2-아미노페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온): PLC-13.1(2.0g, 6mmol)과 아세트산(75ml) 중의 철 분말(<10um, 0.91g, 16mmol)의 혼합물을 30분 동안 가열 환류시켰다. 얻어진 용액을 물(220mL)에 투입했다. 얻어진 침전물을 여과 수집하고, 물로 세척하고, 공기 중에서 그 다음 진공하에서 완전히 건조시켜서 황색 고체(1.65g, 90% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI)에 의해 확인됨: $C_{18}H_{12}NO_4$(M+H)에 대한 계산치: 306.1; 실측치: 306.

[0243] **화합물 PLC-13.3:**(1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온):

[0244] PLC-13.2(1.5g, 4.9mmol)를 아세트산(35mL)에 분산시키고, 0℃로 냉각시켰다. 교반하면서, 미리 냉각된 염산(3mL, 37mmol)을 첨가한 다음, 물 12mL 중의 아질산나트륨 용액(3.29g, 46mmol)을 0℃에서 적하했다. 그 전체를 0℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 추가 깔대기로 옮기고, 1시간에 걸쳐 환류된 황산구리 용액(물 50mL 중 5.08g, 20mmol)에 적하했다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전물을 여과 수집하고, 물 및 아세톤으로 세척한 후, 공

기 중에서 건조시킨 후, 진공 중에서 건조시켜 황색 고체(0.92g, 65% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI)에 의해 확인됨: $C_{18}H_8O_4$(M-)에 대한 계산치: 288.0; 실측치: 288.

[0245] **화합물 PLC-13.4:**(5,11-디브로모-1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온): 2L 2N 둥근 바닥 플라스크에 교반 막대를 채우고, 긴 핀형 콘덴서를 장착했다. 이 플라스크에 PLC-13.3(34.688mmol, 10.00g)을 첨가한 다음, 오르토-디클로로벤젠(1000mL)을 첨가했다. 이 반응 혼합물을 실온에서 교반하고, $Br_2$(416.26mmol, 21.3ml)를 첨가했다. 두 번째 넥을 스토퍼로 막고, 반응 혼합물을 알루미늄 히트 블록을 사용하여 주말 동안 공기 개방하여 75℃에서 가열했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 고체를 여과했다. 여과물을 헥산으로 희석(체적의 ~20%)하고, 두 번째 침전물을 여과했다. 이들 침전물 모두를 진공에서 100℃에서 건조시켰다. 주황색 고체 총 10.866g(69.9% 수율). 둘 다 유사한 LCMS와 NMR을 가졌다. MS(APCI): 화학식: $C_{18}H_6Br_2O_4$(M+H)에 대한 계산치=445; 실측치: 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).

[0246] **화합물**

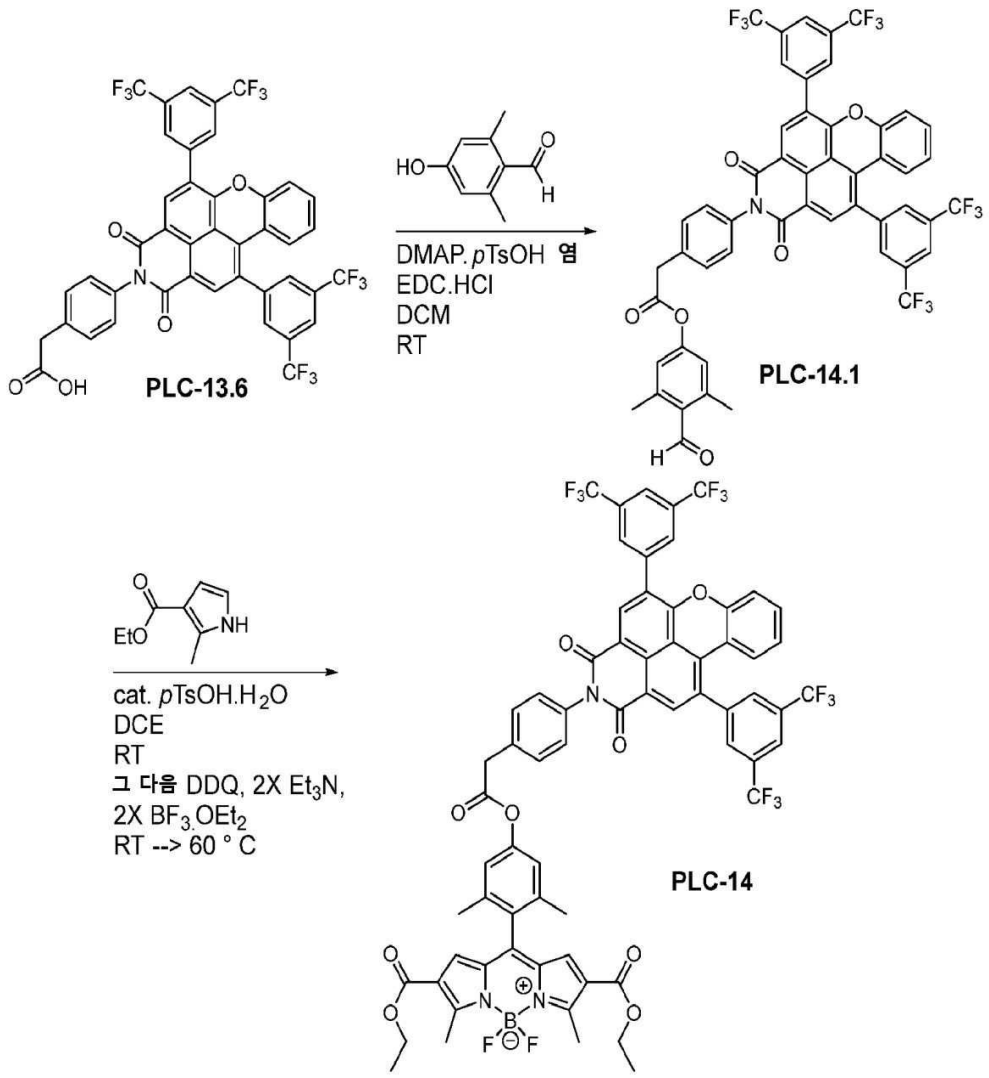
**PLC-13.5:**(2-(4-(5,11-디브로모-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산): 100mL 2N 둥근 바닥 플라스크에 교반 막대를 채우고, 핀형 콘덴서/가스 어댑터 및 유량 제어 장치를 장착했다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱했다. 이 플라스크에 PLC-13.4(7.000mmol, 3.136g), 2-(4-아미노페닐)아세트산(14.00mmol, 2.117g), DMAP(2.100mmol, 257mg) 및 무수 DMF(65mL)를 첨가했다. 반응 혼합물을 160℃로 설정된 알루미늄 블록에서 5시간 동안 가열했다. 조 반응 혼합물을 0℃로 냉각하고, 6N HCl(~5mL)로 켄칭하고, 물로 희석(최대 ~350mL)했다. 침전물을 여과하고, 물로 세척했다. 생성물을 흡인 건조시키고, 추가 정제 없이 다음 반응에 사용했다. 수율을 100%라고 가정한다. MS(APCI): 화학식: $C_{26}H_{13}Br_2NO_5$(M+H)에 대한 계산치=578; 측정치: 578.

[0247] **화합물 PLC-13.6:**(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산): 250mL 2N 둥근 바닥 플라스크에 교반 막대를 채우고, 핀형 콘덴서/가스 어댑터 및 유량 제어 장치를 장착했다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱했다. 이 플라스크에 PLC-13.5(3.500mmol, 2.034g), (3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보론산(14.00mmol, 3.611), $K_2CO_3$(19.25mmol, 2.661g), THF(60mL), DMF(12mL) 및 물(6mL)을 첨가했다. 이 반응 혼합물을 아르곤하에서 실온에서 수 분 동안 교반한 다음, Pd(dppf)$Cl_2$(0.0245mmol, 179mg)를 첨가했다. 헤드스페이스를 아르곤으로 1분 동안 플러싱한 다음, 유량 제어 장치를 닫았다. 반응 혼합물을 알루미늄 히트 블록에서 80℃에서 3시간 동안 교반 및 가열했다. 조 반응 혼합물을 진공에서 증발 건조시키고, DCM에 흡수시키고, 진공에서 ~35g의 플래시 실리카겔 상에서 증발시켰다. 실리카겔(220g, 평형화 0% EtOAc/DCM, 용리 0%(10CV) → 15.3% EtOAc/DCM(15.3CV) → 40% EtOAc/DCM(10CV) → 등용매 40% EtOAc/DCM) 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. EtOAc는 0.1% v/v TFA를 포함한다. 갈황색 고체를 1.710g(57.6% 수율) 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{42}H_{19}F_{12}NO_5$(M+H)에 대한 계산치=846; 실측치: 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).

[0248] **화합물 PLC-13:**(디에틸 10-(4-(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트): PLC-13.6(0.113mmol, 80mg), PLC-13.7(WO2021188392 A1에 기재된 바와 같이 합성된 디에틸 5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,3,7,9-테트라메틸-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트, 0.0750mmol, 38mg) 및 DMAP·pTsOH 염(0.150mmol, 44mg)을 교반 막대를 구비한 40mL 스크류 캡 바이알 내에 배치했다. 이 바이알에 건조 DCM(10ml)을 첨가하고, 그 혼합물을 교반하여 용액을 얻었다. 바이알에 DIC(0.263mmol, 0.41mL)를 첨가했다. 반응을 캡핑하고, 실온에서 하룻밤 교반했다. 조 반응 혼합물을 헥산으로 희석하고, 로더에서 ~20g의 플래시 실리카겔 상에 로딩했다. 실리카겔(120g, 평형화 0% EtOAc/헥산, 용리 0%(2CV) → 50% EtOAc/헥산(30CV)) 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 주황색 고체 70mg(78% 수율)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{65}H_{46}BF_8N_3O_9$(M+H)에 대한

계산치=1176; 실측치: 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, 6H), 1.73(s, 6H), 1.34(t, J=7.1Hz, 6H).

[0249] **화합물 PLC-14의 합성**




[0250]

[0251] **화합물 PLC-14.1:**(4-포르밀-3,5-디메틸페닐 2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): PLC-14.1은 건조 디클로로메탄(20ml) 중에서 PLC-13.6(0.150mmol, 127mg), 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드(0.450mmol, 68mg), DMAP.pTsOH 염(0.300mmol, 88mg) 및 EDC.HCl(0.525mmol, 101mg)을 실온에서 하룻밤 교반함으로써 합성했다. 조 반응 혼합물을 로더에서 ~25g의 플래시 실리카겔 상에 로딩했다. 실리카겔(80g, 평형화 0% EtOAc/헥산, 0%(2CV) → 50% EtOAc/EtOAc(20CV) 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. NMR은 약 40몰%의 4-히드록시-2,6-디메틸벤즈알데히드를 나타낸다. 다음 단계에서 그대로 사용한다. 황색 고체 120mg(수율 81%)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{51}H_{27}F_{12}NO_6$(M+H)에 대한 계산치=978; 실측치: 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).

[0252] **화합물 PLC-14:**(디에틸 10-(4-(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐))-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-3,7-디메틸-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-2,8-디카르복실레이트): 100mL 2N 둥근 바닥 플라스크에 교반 막

대를 채우고, 핀형 콘덴서/가스 어댑터 및 유량 제어 장치를 장착하고, 알루미늄 히트 블록에 배치했다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱했다. 이 플라스크에 PLC-14.1(0.289mmol, 120mg), 에틸 2-메틸-1H-피롤-3-카르복실레이트(0.578mmol, 87mg) 및 무수 DCE(20mL)를 첨가했다. 시스템을 실온에서 교반하고, 헤드 스페이스를 30초 동안 아르곤으로 플러싱한 다음, pTsOH·$H_2O$(0.0868mmol, 16mg)를 첨가했다. 헤드 스페이스를 추가로 30초 동안 플러싱한 다음, 시스템을 닫고, 아르곤 하에서 교반했다. 반응 혼합물을 하룻밤 50℃에서 가열 및 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, DDQ(0.492mmol, 111mg)를 첨가했다. 반응을 실온에서 30분 동안 교반한 다음, $Et_3N$(2.313mmol, 0.32mL) 및 $BF_3.OEt_2$(3.468mmol, 0.43mL)를 첨가했다. 1분 내에 $Et_3N$(2.313mmol, 0.32mL) 및 $BF_3.OEt_2$(3.468mmol, 0.43mL)의 첨가를 반복했다. 반응을 50℃로 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 조 반응 혼합물을 감압 하에서 증발시켜 대부분의 DCE를 제거한 다음, 로더에서 ~25g의 플래시 실리카겔에 로딩했다. 실리카겔(120g, 0% EtOAc/톨루엔 평형화, 0%(2CV) → 10% EtOAc/톨루엔(60CV) 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조시켰다. 주황색 고체 106mg(66% 수율)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{67}H_{44}BF_{14}N_3O_9$(M+H)에 대한 계산치=1312; 실측치: 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).

[0253] **실시예 3: 광학적 특성 평가를 위한 박막의 제조**

[0254] 유리 기판을 실질적으로 다음의 방식으로 제조했다. 1인치×1인치 크기의 1.1mm 두께 유리 기판을 크기에 맞게 절단했다. 그 다음, 유리 기판을 세제 및 탈이온수(DI)로 세척하고, 신선한 DI수로 린스하고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리를 이소프로판올(IPA)에 담그고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리 기판을 아세톤에 담그고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리를 아세톤 배스에서 꺼내고, 실온에서 질소 가스로 건조시켰다.

[0255] 톨루엔 중의 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)(미국 매사추세츠주 벌링턴 소재의 MilliporeSigma제의 GPC에 의한 평균 M.W. 120,000) 폴리머의 25wt% 용액을 제조했다. 제조된 톨루엔 중의 PMMA 폴리머를 완전히 용해될 때까지 60℃에서 하룻밤 교반했다. [PMMA] CAS: 9011-14-7; [톨루엔] CAS: 108-88-3.

[0256] 상기 제조한 25% PMMA 용액(3.4mL)을 밀봉된 컨테이너에 상기 기재된 바와 같은 제조된 발색단 염료 2mg에 첨가하고, 볼텍스(Vortex)를 이용하여 5분 동안 잘 혼합한 후 30분 동안 초음파 처리했다. 그 다음, PMMA/발색단 용액을 제조된 유리 기판 상에 20초 동안 1000RPM으로 스핀 코팅했다. 얻어진 습식 코팅의 두께는 약 10㎛이었다. 이러한 방식으로 흡수, 방출/FWHM 및 양자 수율 측정을 위한 3개의 샘플을 각각 제조했다. 스핀 코팅된 샘플을 150℃ 오븐에서 5분 동안 베이킹하여 잔류 용매를 증발시켰다. PMMA 중에서 제조된 PLC-1과 PLC-2에 대한 데이터는 하기 표 2와 표 3에 나타낸다. 또한, PLC-1과 PLC-2도 폴리(부틸아크릴레이트)(PBA) 중에서 제조되었으며, 여기서 PMMA 용액 대신에 PBA 용액을 사용했다. 폴리(부틸아크릴레이트)(PBA) 용액(GPC에 의한 평균 M.W. ~99,000)은 Sigma Aldrich, CAS: 9003-49-0에서 구입했다. PBA 중에서 제조한 PLC-1과 PLC-2에 대한 데이터는 하기 표 2와 표 3에 나타낸다.

[0257] 흡수 스펙트럼 측정을 위해 1인치×1인치 샘플을 Shimadzu, UV-3600 UV-VIS-NIR 분광 광도계(Shimadzu Instruments, Inc., 미국 메릴랜드주 콜롬비아)에 삽입했다.

[0258] 상기에 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 필름 샘플의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 각각의 최대 흡광도 파장으로 설정한 Fluorolog 분광형광계(Horiba Scientific, 미국 뉴저지주 에디슨)를 사용하여 결정했다. 최대 방출과 FWHM은 표 1에 나타낸다.

[0259] PLC-1에 대한 얻어진 흡수/발광 스펙트럼은 도 1에 나타낸다. PLC-2에 대한 얻어진 흡수/발광 스펙트럼은 도 2에 나타낸다.

[0260] 상기 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 샘플의 양자 수율은 Hamamatsu C11347 Absolute PL 양자 수율 분석기(Hamamatsu Inc., 미국 캘리포니아주 캠벨)를 사용하여 측정했다. 양자 수율 측정을 위해 390nm~450nm(여기 파장)에서 30nm마다 파장을 스캔했다. 측정을 위해 0.5"× 0.5" 크기의 필름을 유리로부터 취했다. 450nm에서의 QY 결과는 표 1에 보고되어 있다.

[0261] 상기 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 필름 샘플의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 각각의 최대 흡광도 파장으로 설정한 Fluorolog 분광형광계(Horiba Scientific,미국 뉴저지주 에디슨)를 사용하여 결정했다. 최대 방

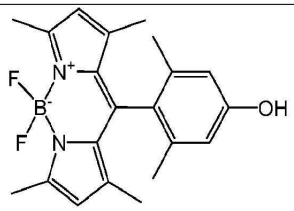
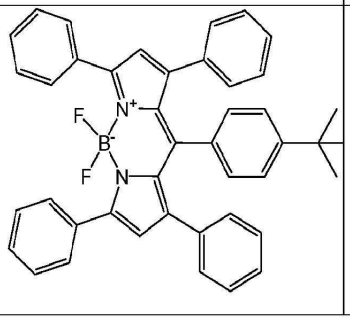
출과 FWHM은 표 1에 나타낸다.

[0262] 상기 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 샘플의 양자 수율은 Quantarus-QY 분광광도계(Hamamatsu Inc., 미국 캘리포니아주 캠벨)를 사용하여 각각의 최대 흡광도 파장에서 여기시켜 측정했다. 결과는 표 1에 보고되어 있다.

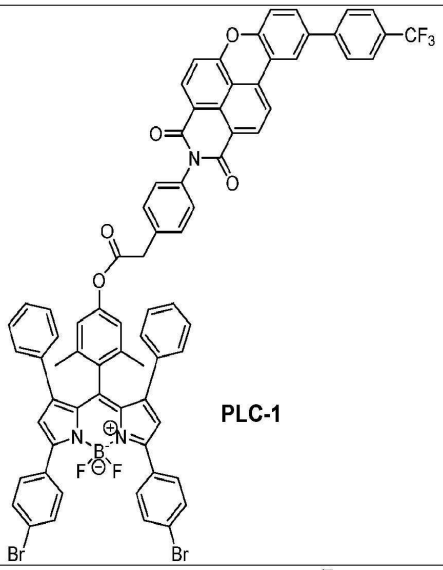
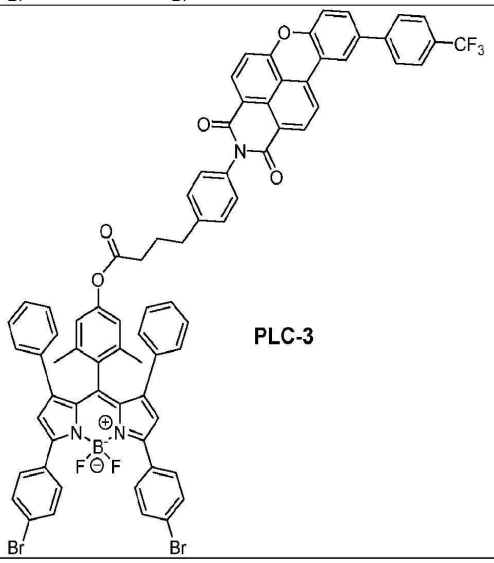
[0263] 필름 특성화(흡광도 피크 파장, FWHM 및 양자 수율) 결과는 표 1에 나타낸다.

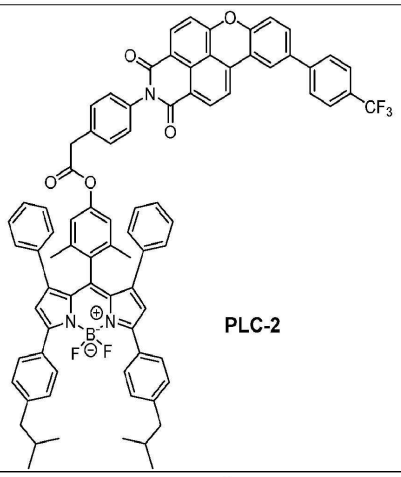
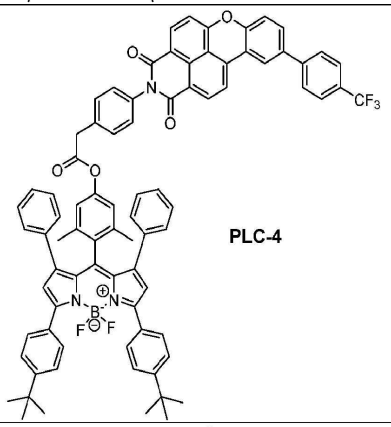
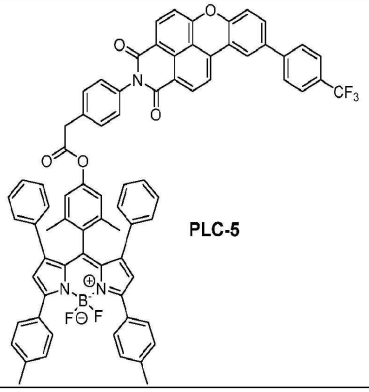
표 1

[0264]

| 화합물 | 구조 | 방출 (nm) | FWHM (nm) | 450nm 여기에서의 QY |
|---|---|---|---|---|
| CE-1 |  | 512 | 24 | <1% |
| CE-2 |  | 592 | 37 | <1% |

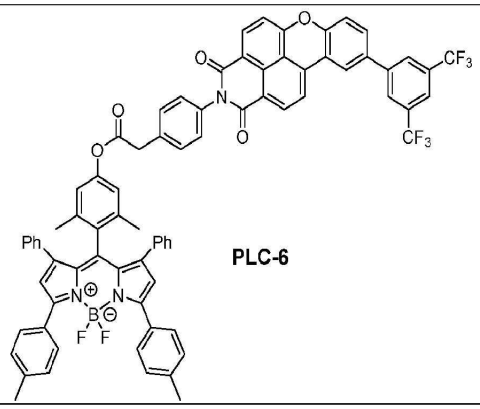
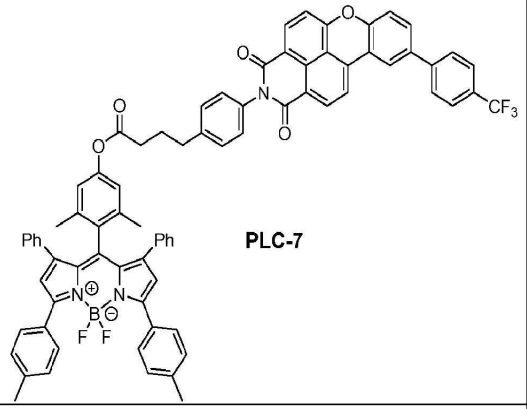
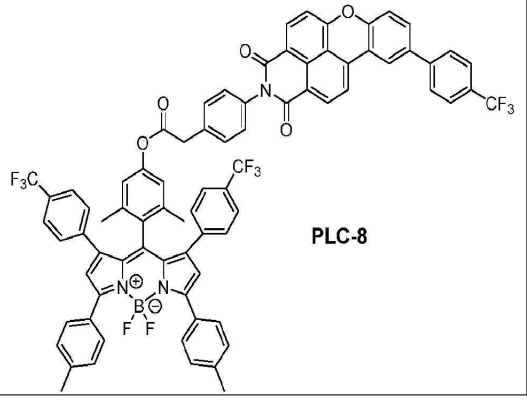
[0265]

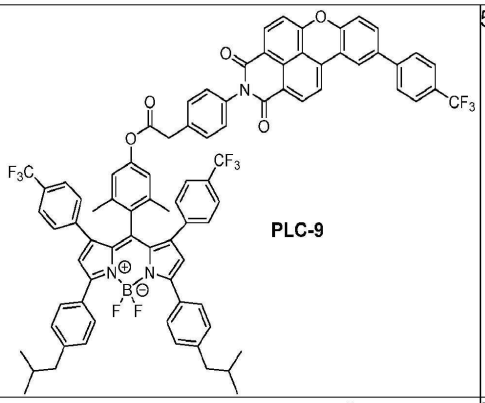
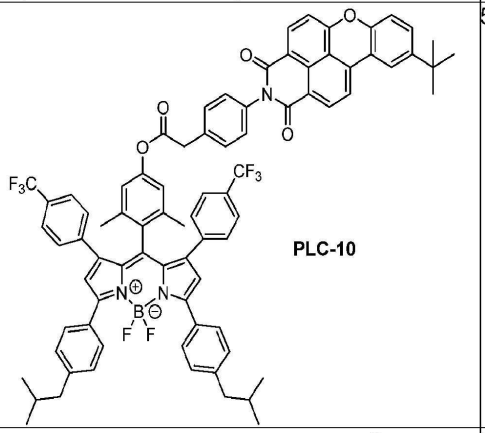
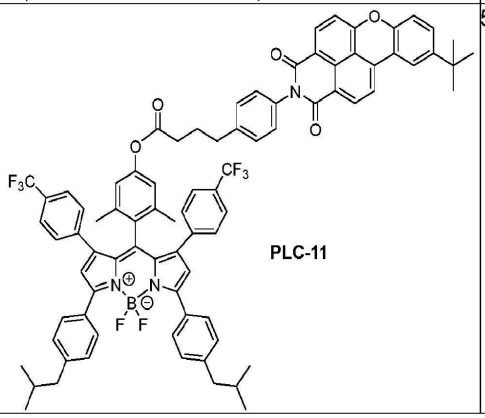
| 화합물 | 구조 | PMMA 에서의 Abs (nm) | PMMA 에서의 방출 (nm) | FWHM (nm) | QY (450nm 에서의) |
|---|---|---|---|---|---|
| PLC-1 |  PLC-1 | 568 | 600 | 38 | 89% |
| PLC-3 |  PLC-3 | 568 | 601 | 38 | 89.7% |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PLC-2 |  PLC-2 | 574 | 606 | 37 | 90.5% |
| PLC-4 |  PLC-4 | 574 | 604 | 37 | 90.4% |
| PLC-5 |  PLC-5 | 571 | 602 | 38 | 90.8% |

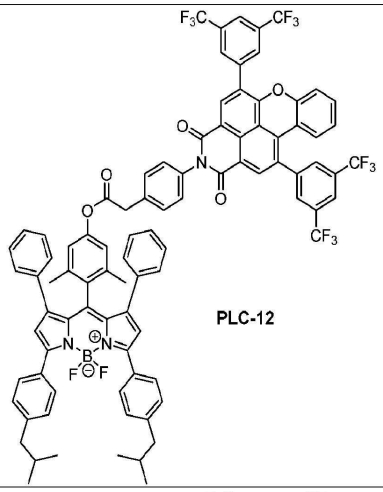
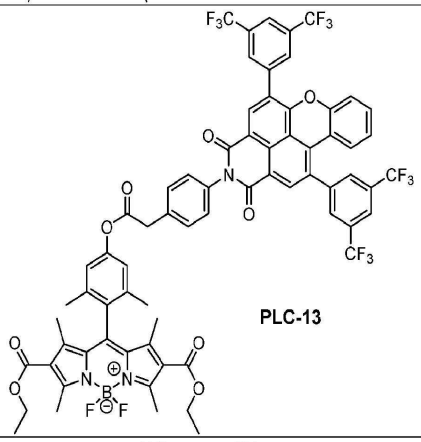
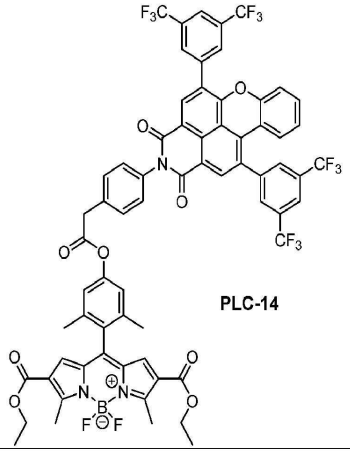
[0266]

[0267]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **PLC-6** |  **PLC-6** | 571 | 604 | 38 | 89.3% |
| **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% |
| **PLC-10** |  **PLC-10** | 578 | 610 | 38 | 90.0% |
| **PLC-11** |  **PLC-11** | 578 | 610 | 39 | 89.9% |

[0268]

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PLC-12 |  PLC-12 | 574 | 606 | 38 | 91% |
| PLC-13 |  PLC-13 | 503 | 513 | 23 | 92% |
| PLC-14 |  PLC-14 | 513 | 522 | 22 | 92% |

[0269]

[0270] 또한, 상기 기재된 바와 같은 PMMA 필름 및 PBA/AA 필름의 양자 수율의 결과는 하기 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2

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

[0271]

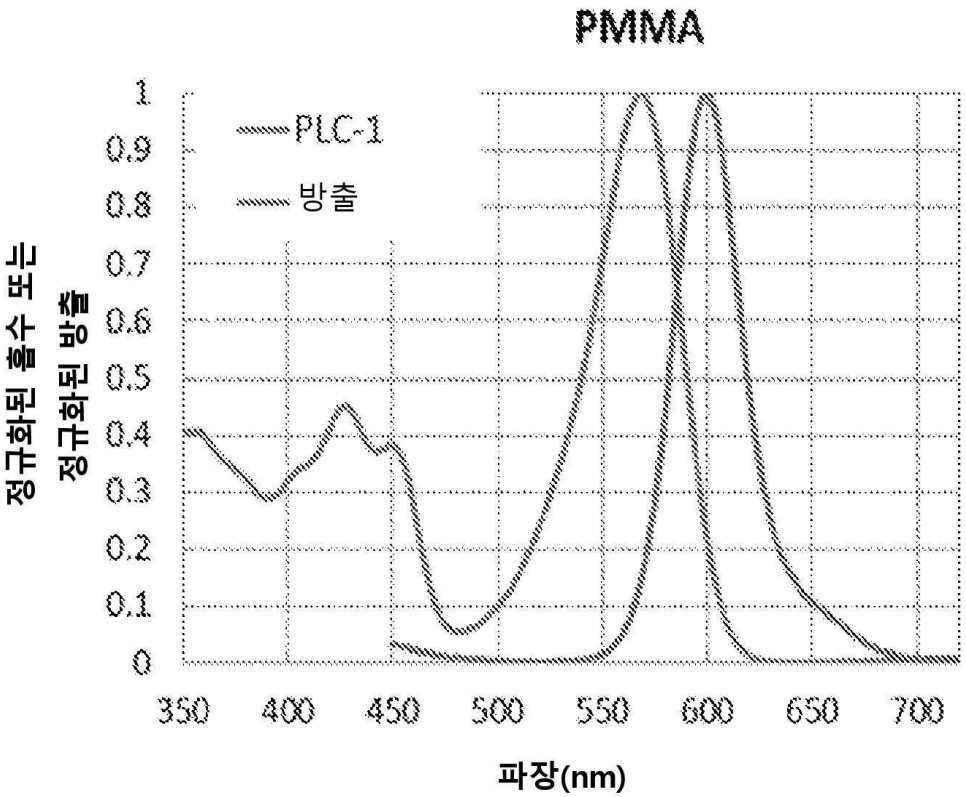
표 3

[0272]

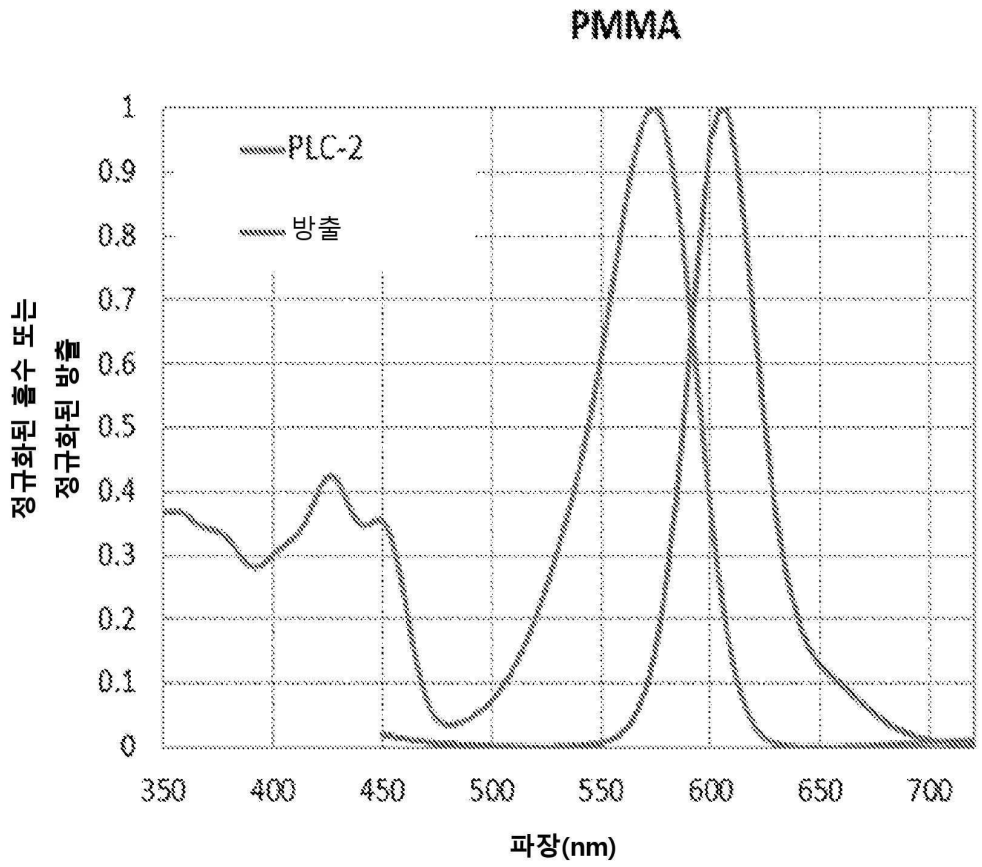
| PLC-2 | PMMA | PBA/AA |
|---|---|---|
| QY% (450) | 0.905 | 0.844 |
| QY% (390) | 0.903 | 0.758 |

도면

도면1



도면2


PMMA
PLC-2
방출
정규화된 흡수 또는
정규화된 방출
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
350
400
450
500
550
600
650
700
파장(nm)