(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-508645
(P2025-508645A)
(43)公表日　令和7年4月10日(2025.4.10)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C07D 519/00 (2006.01)		C07D	519/00	301	2H148
C07F 5/02 (2006.01)		C07F	5/02	DCSP	4H048
C09K 11/06 (2006.01)		C09K	11/06	660	
G02B 5/20 (2006.01)		G02B	5/20		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全81頁）

(21)出願番号　特願2024-538241(P2024-538241)
(86)(22)出願日　令和5年2月13日(2023.2.13)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月21日(2024.6.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/062465
(87)国際公開番号　WO2023/158977
(87)国際公開日　令和5年8月24日(2023.8.24)
(31)優先権主張番号　63/311,640
(32)優先日　令和4年2月18日(2022.2.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/346,756
(32)優先日　令和4年5月27日(2022.5.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ
最終頁に続く

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

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

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

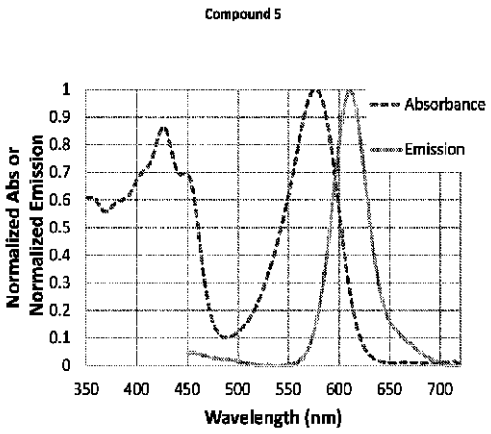
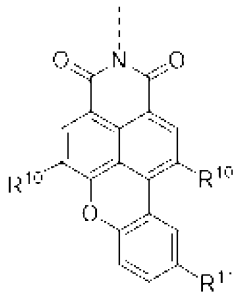
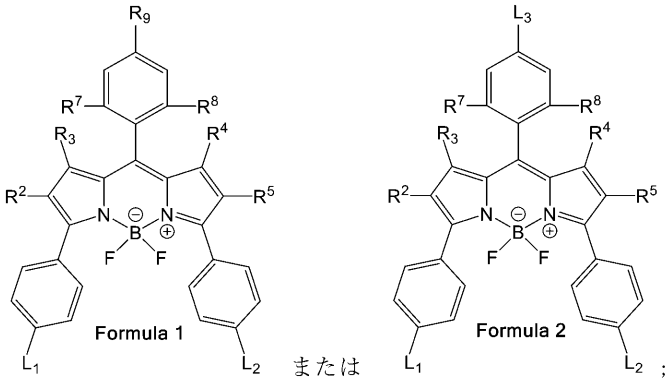


FIG. 1

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



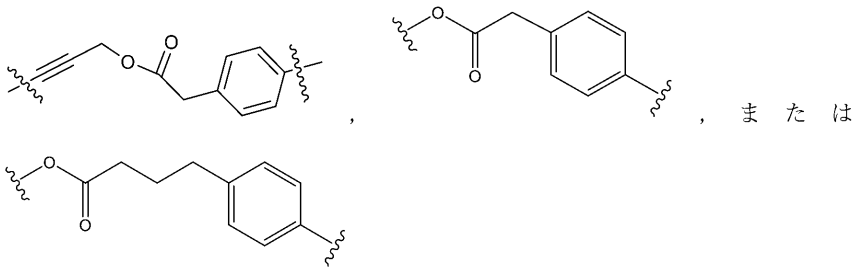
（式中、R^{10}は、Ｈ、C_1～C_4アルキル基、又は任意に置換されたアリール基であり、R^{11}は、Ｈ又は任意に置換されたアリール基である）のものである、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項３】
前記ＢＯＤＩＰＹ部分が、一般式：
【化２】



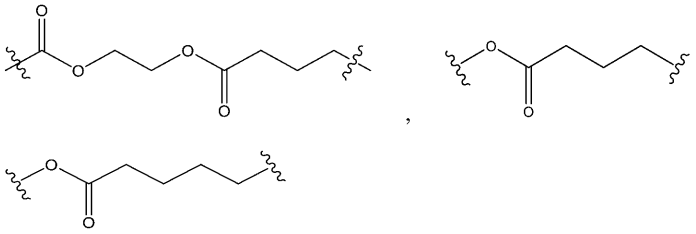
または ；

（式中、R^2、R^3、R^4、及びR^5は、独立して、Ｈ、C_1～C_3アルキル、任意に置換されたアリール基、又はエーテル基であり、
R^7、R^8、及びR^9は、独立して、Ｈ又はメチル（－CH_3）であり、
L_1、L_2、及びL_3は、リンカー複合体であり、前記リンカー複合体は、独立して、非置換エステル又は置換エステルである）のものである、請求項１に記載のフォトルミネ

ッセンス錯体。
【請求項４】
Ｒ^{3}及びＲ^{4}が、任意に置換されたアリール基である、請求項３に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項５】
前記任意に置換されたアリール基が、４－トリフルロメチルフェニル基又は３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基を含む、請求項４に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項６】
前記任意に置換されたアリール基が、フェニル基である、請求項４に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項７】
前記リンカー複合体が、
【化３】

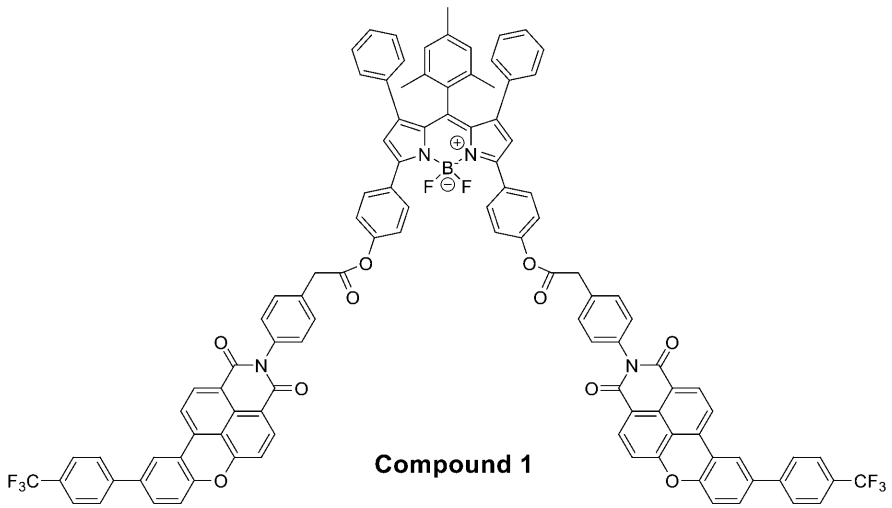


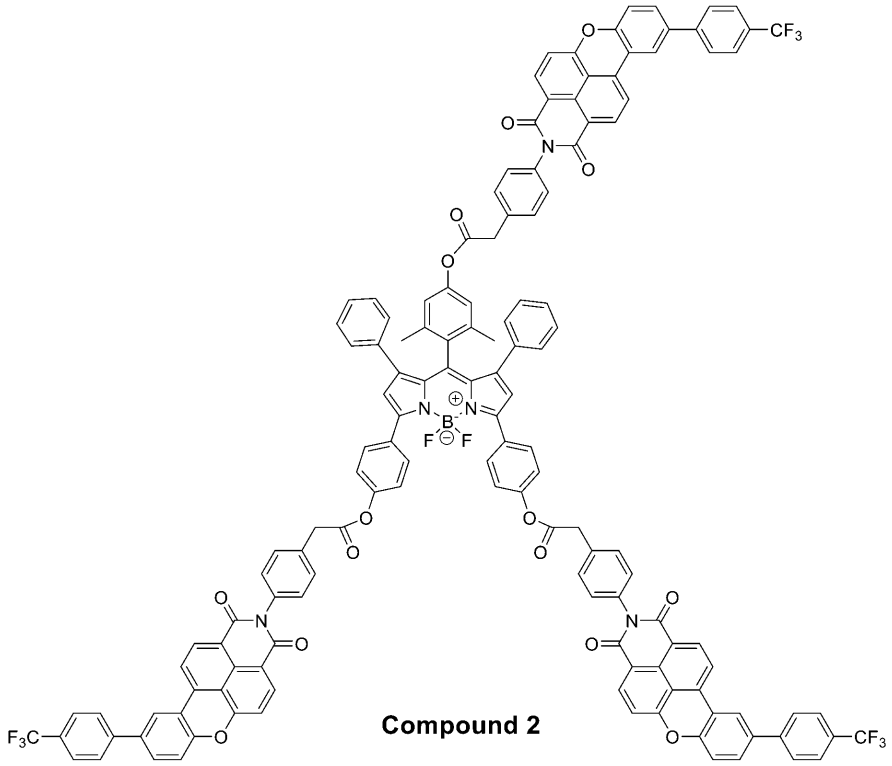
を含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項８】
前記非置換エステルリンカー複合体が、
【化４】



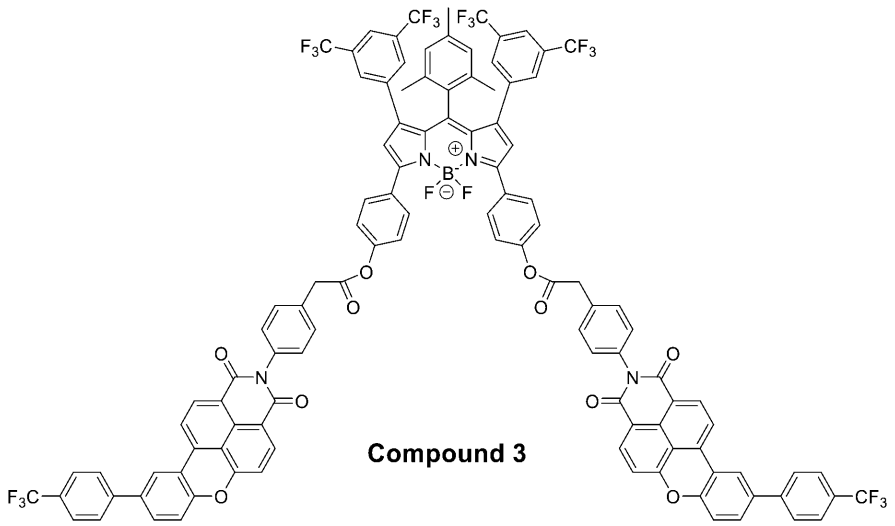
又はそれらの組み合わせを含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。
【請求項９】
前記フォトルミネッセンス錯体が、

【化５】

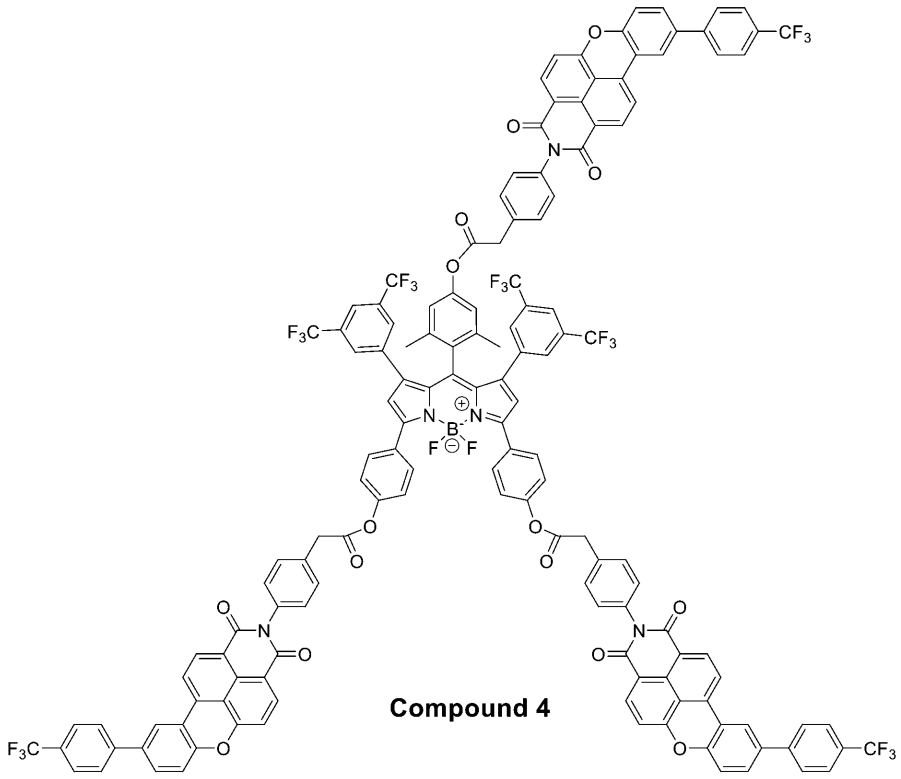




【化６】

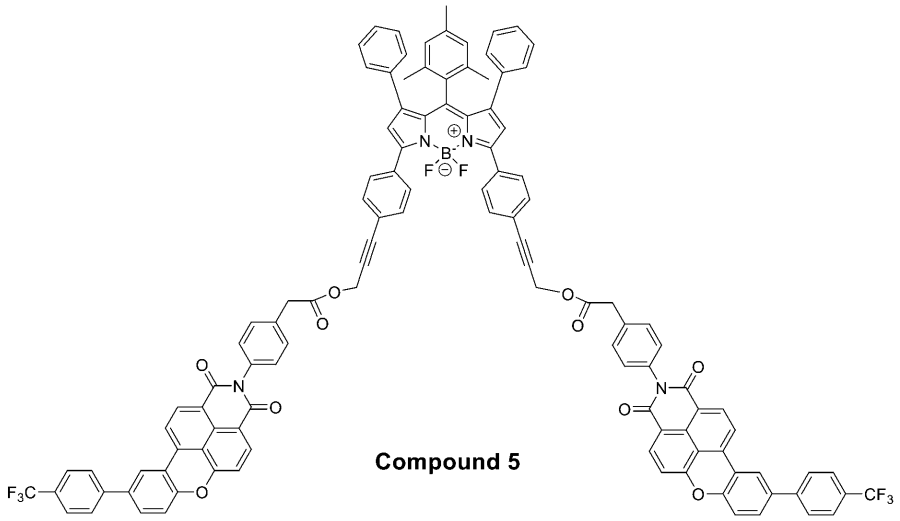


Compound 3

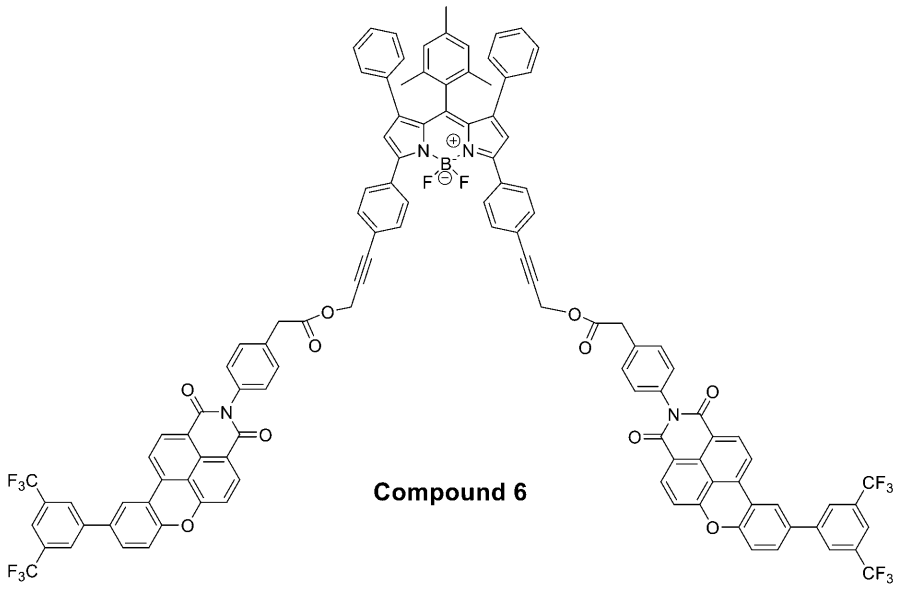


Compound 4

【化７】

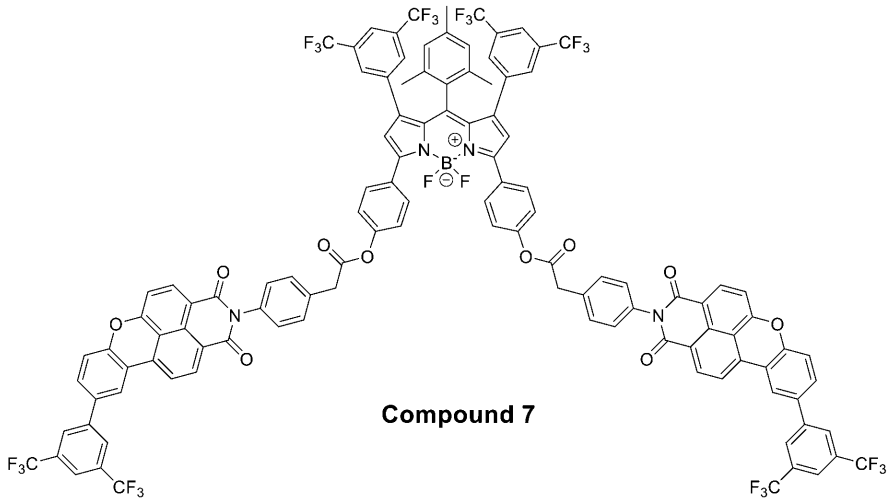


Compound 5

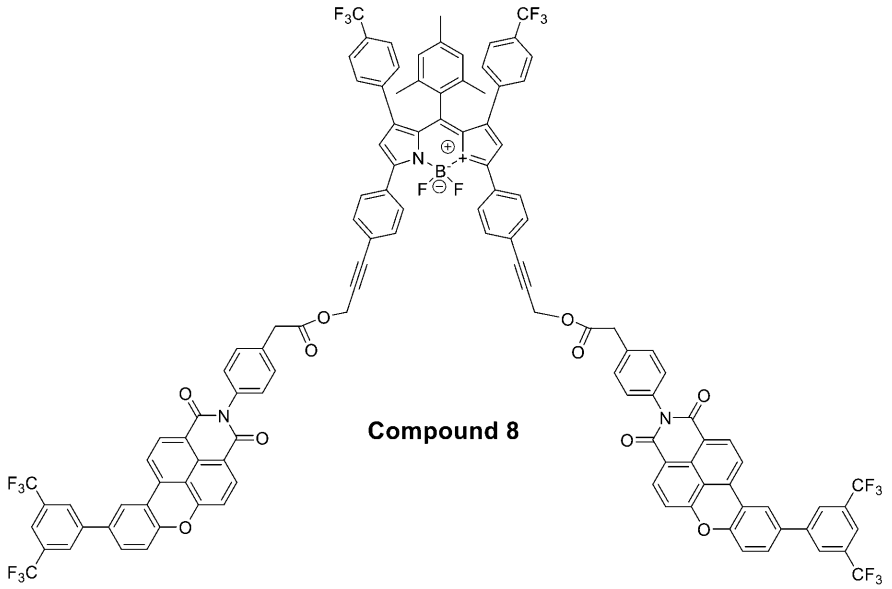


Compound 6

【化８】

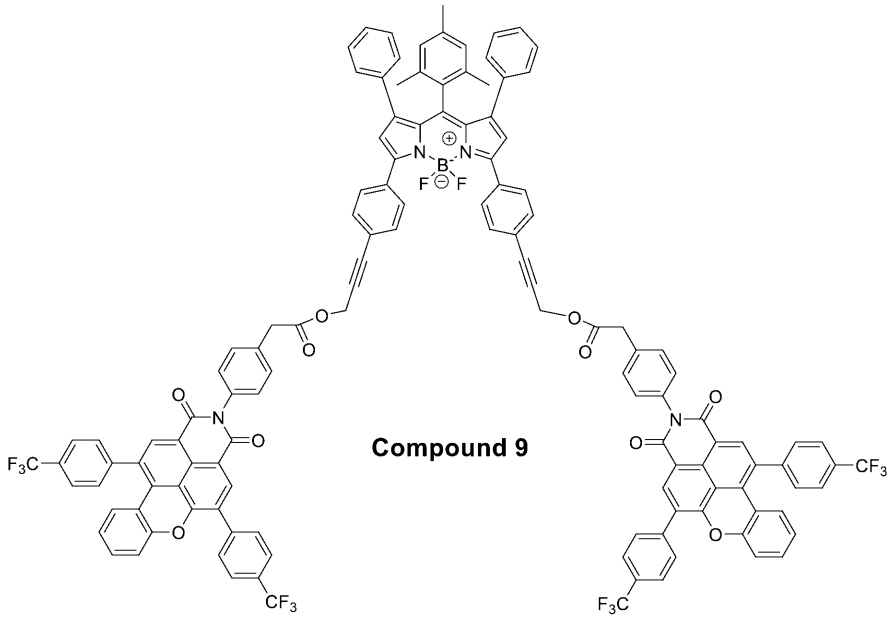


Compound 7

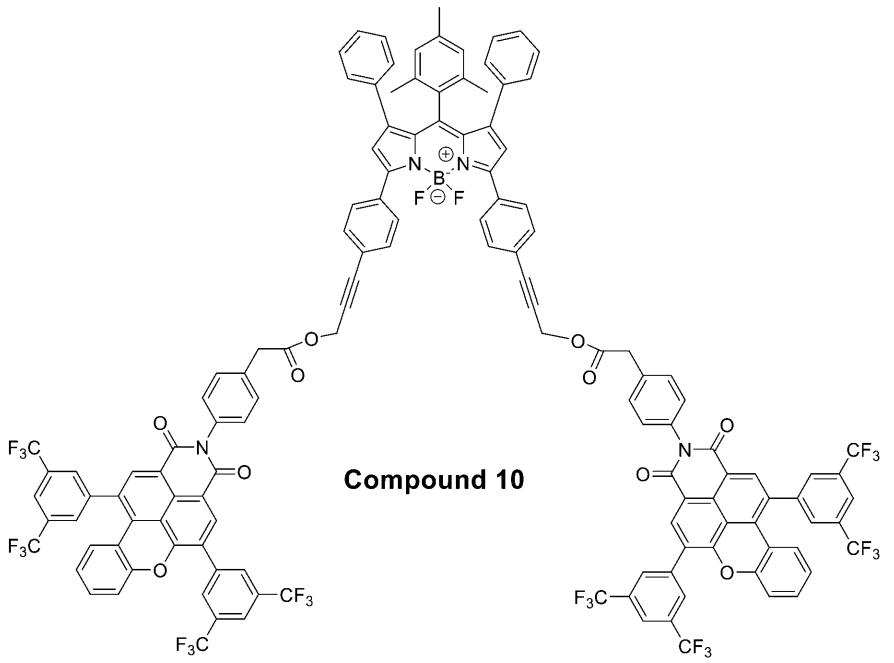


Compound 8

【化９】

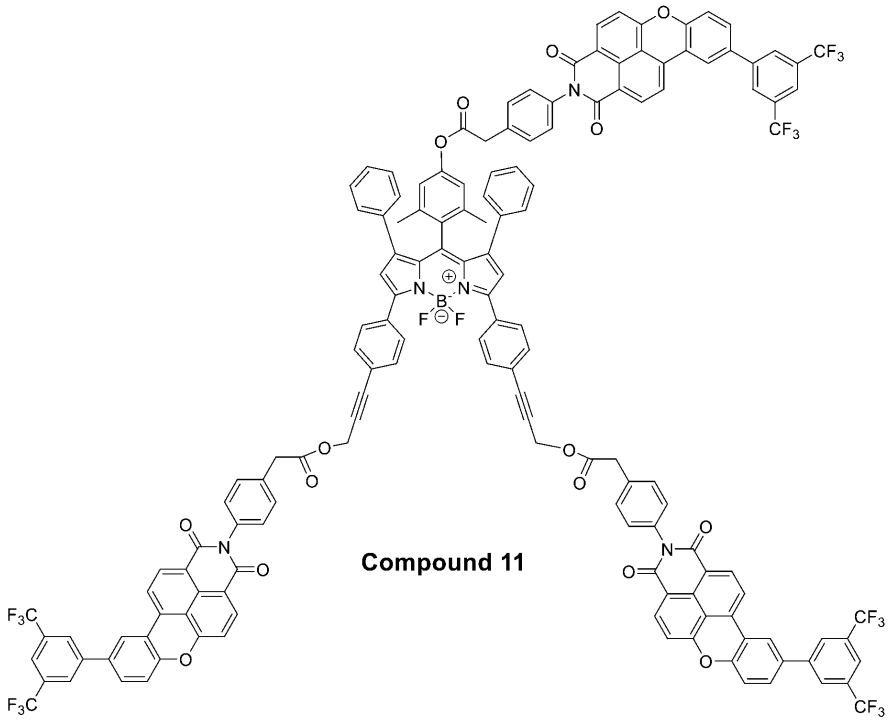


Compound 9

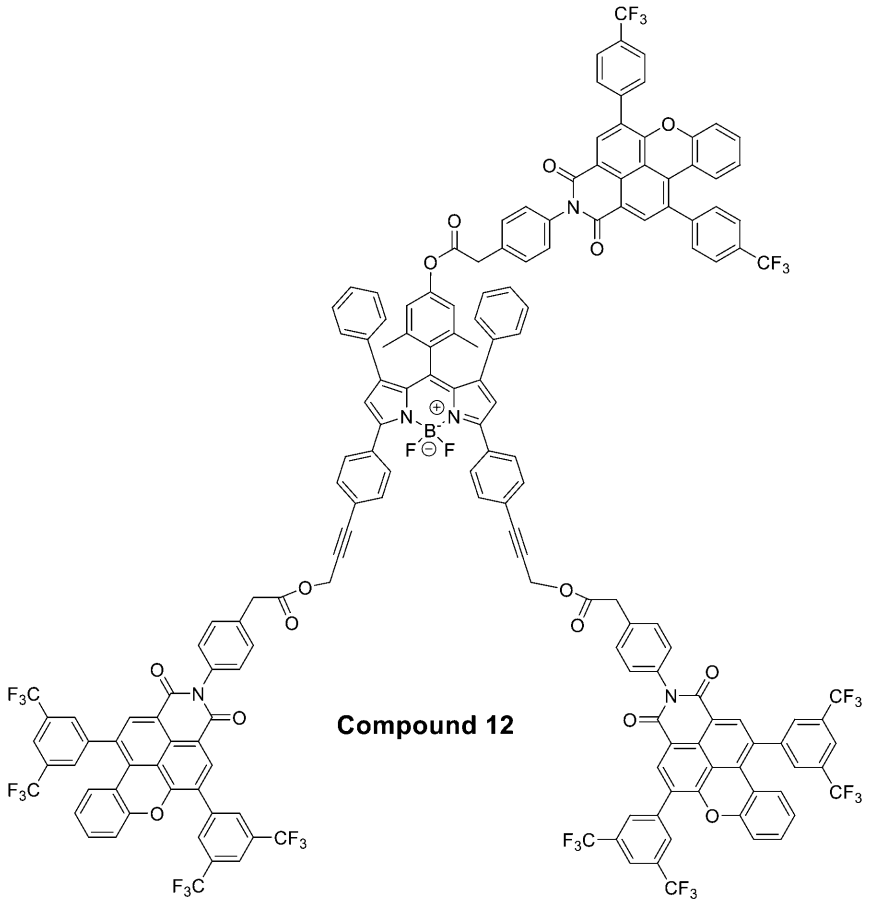


Compound 10

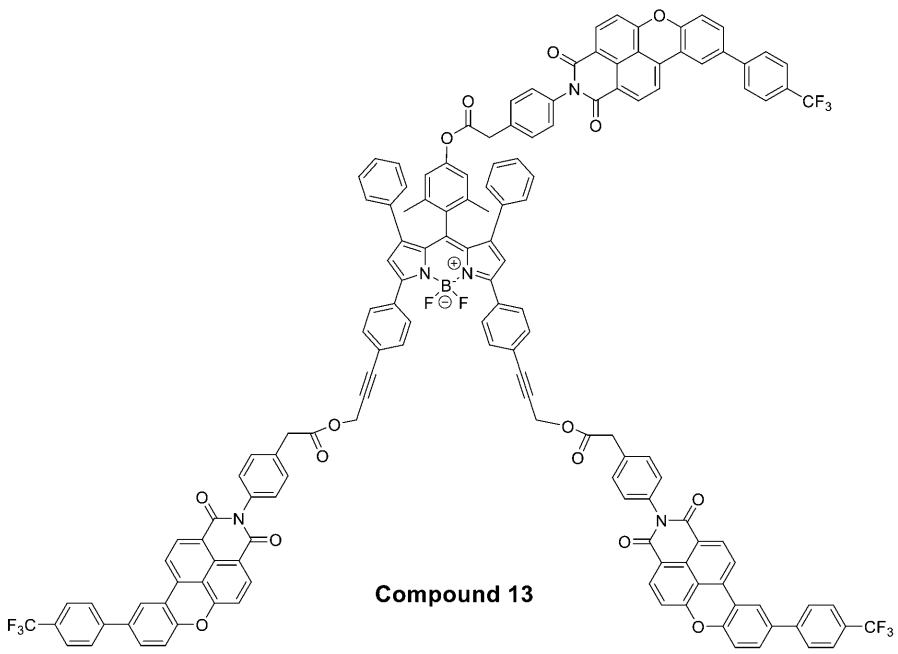
【化１０】



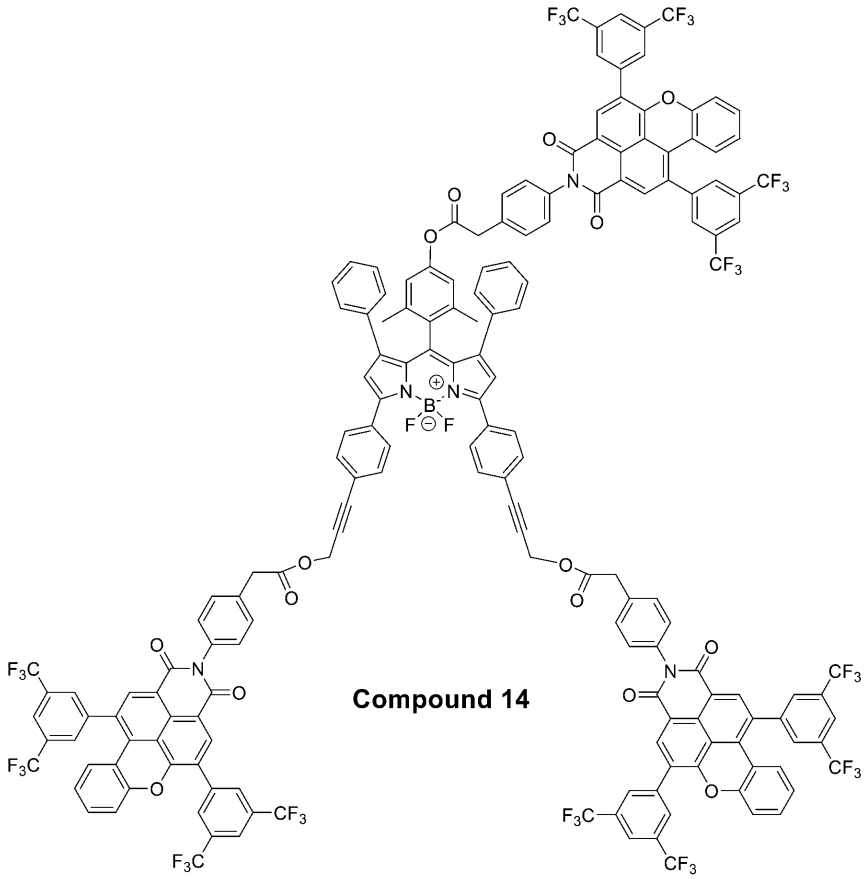
【化１１】



【化１２】



【化１３】



、又はそれらの組み合わせを含む、請求項１に記載のフォトルミネッセンス錯体。

【請求項１０】

色変換フィルムであって、

透明基材層と、
樹脂マトリックスを含む色変換層と、
前記樹脂マトリックス内に分散された請求項１、２、３、４、５、６、７、８、又は９に記載のフォトルミネッセンス化合物を含むフォトルミネッセンス錯体と、
を含む、色変換フィルム。
【請求項１１】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（メチルメタクリレート）を含む、請求項１０に記載の色変換フィルム。
【請求項１２】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（ブチルアクリレート）を含む、請求項１０に記載の色変換フィルム。
【請求項１３】
前記フィルムが、約１０μｍ～約２００μｍの厚さを有する、請求項１０に記載の色変換フィルム。
【請求項１４】
一重項酸素消光剤又は遊離基捕捉剤を更に含む、請求項１０、１１、１２、又は１３に記載の色変換フィルム。
【請求項１５】
前記フィルムが、約４００ｎｍ～約５９０ｎｍの波長の光を吸収し、約６００ｎｍ～約６２０ｎｍの波長の光を放出する、請求項１０、１１、１２、１３、又は１４に記載の色変換フィルム。
【請求項１６】
色変換フィルムを作製する方法であって、
請求項１、２、３、４、５、６、７、８、又は９に記載のフォトルミネッセンス錯体及びバインダー樹脂を溶媒に溶解することと、
透明基材の対置表面の一方に前記混合物を塗布することと、
を含む、方法。
【請求項１７】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（メチルメタクリレート）を含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
前記樹脂マトリックスが、ポリ（ブチルアクリレート）を含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項１９】
請求項１０、１１、１２、１３、１４、又は１５に記載の色変換フィルムを備えるバックライトユニット。
【請求項２０】
請求項１９に記載のバックライトユニットを備えるディスプレイデバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
［関連出願の相互参照］
本出願は、２０２２年２月１８日に出願された米国仮特許出願第６３／３１１，６４０号及び２０２２年５月２７日に出願された米国仮特許出願第６３／３４６，７５６号に対する優先権を主張し、これら開示全体が引用することにより本明細書の一部をなす。
【０００２】
本開示は、色変換フィルムにおいて使用される化合物、並びに該色変換フィルムを備えるバックライトユニット及びディスプレイデバイスに関する。
【背景技術】
【０００３】

本開示に別段の指示がない限り、本開示に記載される材料は、本出願の特許請求の範囲に対する先行技術ではなく、このセクションに含めることによって先行技術であるとは認めるものではない。

【０００４】

色再現において、ガマット、すなわち色域は、テレビ又はモニター等のデバイスにおいて利用可能な色の或る特定の完全なサブセットである。例えば、純粋なスペクトル原色を使用することにより実現される広色域の色空間であるＡｄｏｂｅ（商標）Ｒｅｄ　Ｇｒｅｅｎ　Ｂｌｕｅ（ＲＧＢ）は、より広い色域を提供し、ディスプレイを通して見た可視色のより現実的な表現をもたらすのに開発された。より広いガマットを提供し得るデバイスにより、ディスプレイがより鮮やかな色を描写することが可能となり得ると考えられている。

【０００５】

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

【０００６】

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

【０００７】

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

【発明の概要】

【０００８】

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

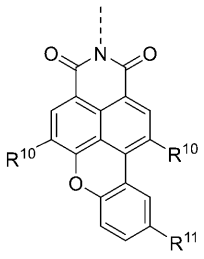
【０００９】

幾つかの実施の形態においては、本明細書に記載のフォトルミネッセンス錯体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、非置換エステル又は置換エステルであるリンカー複合体と、ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分とを含み得て、リンカー複合体が、キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分とを共有結合させ、キサンテノイソキノリン誘導体が、第１の励起波長の光エネルギーを吸収し、エネルギーをＢＯＤＩＰＹ部分に移動させ、ＢＯＤＩＰＹ部分が、キサンテノイソキノリン誘導体からのエネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出し、フォトルミネッセンス錯体が、８０％を超える放出量子収率を有する。

【００１０】

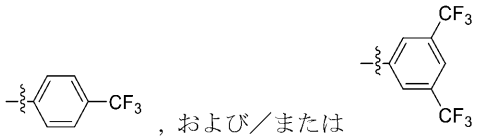
幾つかの実施の形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、一般式：

【化１】



（式中、Ｒ１０は、結合、Ｈ、Ｃ１～Ｃ４のアルキル基又は任意に置換されたアリール基である）であり得る。幾つかの実施の形態においては、任意に置換されたアリール基は、

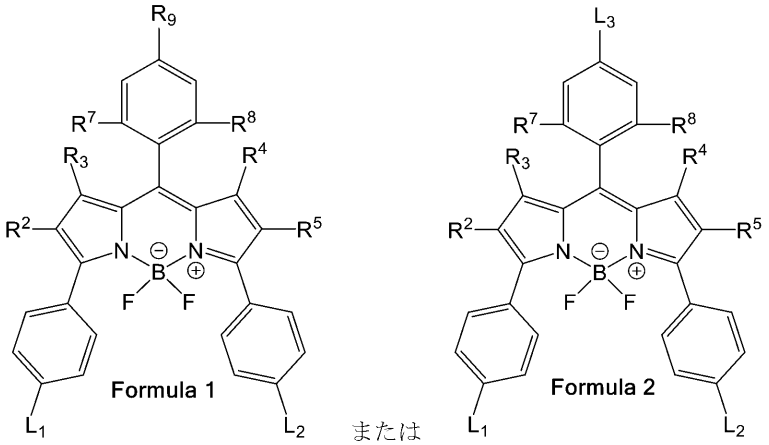
【化２】



，および／または

を含み得る。幾つかの実施の形態においては、ＢＯＤＩＰＹ部分は、以下に示す、一般式１又は一般式２：

【化３】



Formula 1

または

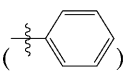
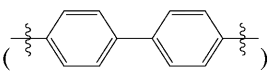
Formula 2

（式中、
Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６は、独立して、Ｈ、Ｃ１～Ｃ３アルキル、任意に置換されたアリール基、又は任意に置換されたエーテル基であり、
Ｒ７、Ｒ８、及びＲ９は、独立して、Ｈ又はメチル基（－ＣＨ３）であり、
Ｌ１、Ｌ２、及びＬ３は、リンカー複合体であり、独立して任意に置換されたエステル部分を含む）のものであってもよい。

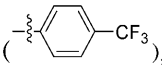
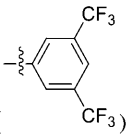
【００１１】

幾つかの実施の形態においては、Ｒ３及びＲ４は、それぞれ、アリール基、例えばフェニル基であってもよい。幾つかの実施の形態においては、アリール基は任意に置換されたアリール基であってもよい。幾つかの実施の形態においては、任意に置換されたアリール基は、

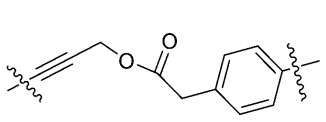
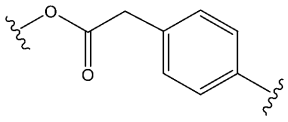
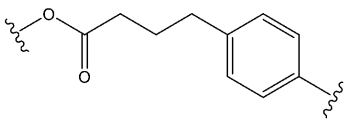
【化４】

フェニル基（），又はジフェニル基（）

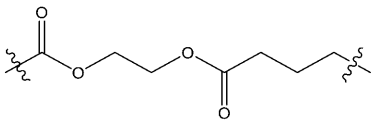
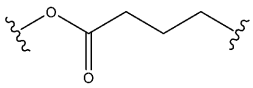
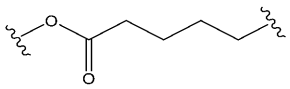
であり得る。幾つかの実施の形態においては、任意に置換されたアリール基は、
【化５】

４－トリフルオロメチルフェニル基（），又は３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基（）

を含み得る。
【００１２】
幾つかの実施の形態においては、リンカー複合体Ｌ１、Ｌ２、及びＬ３は、独立して、
【化６】

，，または

であり得る。
【００１３】
幾つかの実施の形態においては、リンカー複合体Ｌ１、Ｌ２、及びＬ３は、独立して、
【化７】

，，または

であり得る。
【００１４】
幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、透明基材層と色変換層とを含み得る。幾つかの実施の形態においては、色変換層は、ポリ（ブチルアクリレート）又はポリ（メチルメタクリレート）を含む樹脂マトリックスと、樹脂マトリックス内に分散された本明細書に記載の化合物を含むフォトルミネッセンス錯体とを含む。幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、一重項酸素消光剤を更に含み得る。幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、遊離基捕捉剤を更に含み得る。幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムは、１０μｍ～２００μｍの間の厚さを有し得る。幾つかの実施の形態においては、フィルムは、約４００ｎｍ～約５９０ｎｍの波長範囲の光を吸収し、約６００ｎｍ～約６２０ｎｍの波長範囲の光を放出し得る。
【００１５】
幾つかの実施の形態においては、色変換フィルムを調製する方法が記載されており、方法は、上記の実施の形態のフォトルミネッセンス錯体とバインダー樹脂とを溶媒中に溶解することと、その混合物を透明基材の対置表面の一方に塗布することとを含み得る。
【００１６】

幾つかの実施の形態においては、バックライトユニットが記載されており、バックライトユニットは、上記の色変換フィルムを含み得る。

【００１７】

幾つかの実施の形態においては、ディスプレイデバイスが記載されており、ディスプレイデバイスは上記のバックライトユニットを含み得る。

【００１８】

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

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】フォトルミネッセンス錯体の一実施形態（化合物５）の吸収スペクトル及び放出スペクトルを示すグラフである。

【図２】フォトルミネッセンス錯体の一実施形態（化合物６）の吸収スペクトル及び放出スペクトルを示すグラフである。

【図３】フォトルミネッセンス錯体の一実施形態（化合物７）の吸収スペクトル及び放出スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本開示は、フォトルミネッセンス錯体、及び色変換フィルム、バックライトユニット、及び／又はディスプレイデバイスにおけるそれらの使用を含む。フォトルミネッセンス錯体を使用して、色変換フィルム内での１つ以上の所望の発光帯域幅の透過を改善及び増強することができる。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、所望の第１の発光帯域幅の透過を増強するとともに、第２の発光帯域幅の透過を減少させることもできる。例えば、色変換フィルムは、２つ以上の色間のコントラスト又は強度を増強し、互いの識別を高めることができる。本開示は、２つの色間のコントラスト又は強度を増強し、それらの互いの識別を高めることができるフォトルミネッセンス錯体を記載している。本開示はまた、本明細書に記載の色変換フィルムを調製する方法を含む。

【００２１】

本明細書において使用される場合に、化合物又は化学構造が「置換されている」と称される場合、それは１つ以上の置換基を含み得る。置換された基は非置換親構造を元にしており、そこでは親構造上の１つ以上の水素原子が、独立して、１つ以上の置換基で置き換えられている。置換基は、親基構造上に１つ以上の置換基を持つ場合がある。１つ以上の形態において、置換基は、独立して、任意に置換されたアルキル、アルケニル、又はC_3～C_7ヘテロアルキルから選択され得る。「任意に置換された」という用語は、上で定義したように置換される場合と置換されない場合がある親構造を含む。

【００２２】

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

【００２３】

アルキル部分は、１個～６個の炭素原子を有していてもよい（本明細書中に示されるかどうかにかかわらず、「１～６」等の数値範囲は、所与の範囲内の各整数を指し、例えば、「１個～６個の炭素原子」は、アルキル基が、最大で６個の炭素原子を含む、１個の炭

素原子、２個の炭素原子、３個の炭素原子等を有し得ることを意味するが、本定義は、数値範囲が指定されていない「アルキル」という用語の場合も含む）。本明細書で指定される化合物のアルキル基は、「C_1～C_6アルキル」又は同様の呼称として指定され得る。単なる一例として、「C_1～C_6アルキル」は、アルキル鎖中に１個～６個の炭素原子があることを示し、すなわち、アルキル鎖は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、又はｔ－ブチルである。したがって、C_1～C_6アルキルは、C_1～C_2アルキル、C_1～C_3アルキル、C_1～C_4アルキル、C_1～C_5アルキルを含む。アルキル基は、置換又は非置換であり得る。典型的なアルキル基としては、決して限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三級ブチル、ペンチル、ヘキシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

【００２４】

本明細書において使用される場合に、「ヘテロアルキル」という用語は、本明細書において定義される、１つ以上の構成炭素原子が窒素、酸素、又は硫黄によって置き換えられたアルキル基を指す。例としては、限定するものではないが、$-CH_2-O-CH_3$、$-CH_2-CH_2-O-CH_3$、$-CH_2-NH-CH_3$、$-CH_2-N(CH_3)-CH_3$、$-CH_2-CH_2-NH-CH_3$、$-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$、$-CH_2-S-CH_2-CH_3$、$-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$が挙げられる。また、最大２個のヘテロ原子は連続していてもよく、例としては$-CH_2-NH-O-CH_3$等がある。

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

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

【００２８】

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

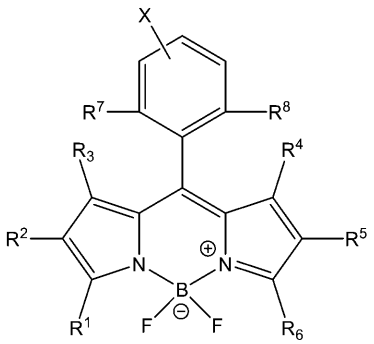
【００２９】

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

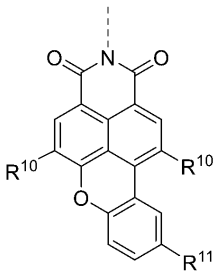
【００３０】

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

【００３１】
「エステル」という用語は、式－ＣＯＯＲ（式中、Ｒは、アルキル、シクロアルキル、アリール、（環炭素を介して結合された）ヘテロアリール、及び（環炭素を介して結合された）複素環式部である）を有する化学的部分を指す。本明細書において記載される化合物上のあらゆるヒドロキシル側鎖又はカルボキシル側鎖はエステル化されている場合がある。エステルを調製するために、任意の適切な手法が使用され得る。
【００３２】
「し得る」又は「あり得る」という用語の使用は、「である」若しくは「ではない」、代替的には「する」若しくは「しない」又は「することになる」若しくは「しないことになる」等の省略形として解釈されるべきである。例えば、「バインダー樹脂はポリ（メチルメタクリレート）を含み得る」という記述は、例えば、「幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリ（メチルメタクリレート）を含む」、又は「幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂はポリ（メチルメタクリレート）を含まない」と解釈されるべきである。
【００３３】
本明細書において使用される場合に、「ＢＯＤＩＰＹ」という用語は、一般式：
【化８】



を有する化学的部分を指す。ＢＯＤＩＰＹ化合物は、二置換ホウ素原子、典型的にはBF_2単位と錯体形成されたジピロメテン部分で構成される。ＢＯＤＩＰＹコアのＩＵＰＡＣ名は４，４－ジフルオロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセンである。
【００３４】
本明細書において使用される場合に、「キサンテノイソキノリン」又は「キサンテノイソキノリン誘導体」という用語は、一般式：
【化９】



を有する化学的部分を指す。キサンテノイソキノリンコアのＩＵＰＡＣ名は、１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－１，３（２Ｈ）－ジオンである。
【００３５】
本開示は、第１の波長の光エネルギーを吸収し、第２のより長い波長の光エネルギーを放出するフォトルミネッセンス錯体に関する。本開示のフォトルミネッセンス錯体は、リンカーを介して結合された吸収発光部分と放出発光部分を含み、それらの距離が、吸収発

光部分がそのエネルギーをアクセプター発光部分に移動させるように最適化され、アクセプター発光部分は、次いで、吸収された第１の波長よりも大きい第２の波長でエネルギーを放出する。

【００３６】

幾つかの実施形態においては、本明細書において記載されるフォトルミネッセンス錯体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体（ＸＩ誘導体）と、リンカー複合体と、ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分とを含む。幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、キサンテノイソキノリン誘導体をＢＯＤＩＰＹ部分に共有結合させ得る。幾つかの実施形態においては、キサンテノイソキノリン誘導体は、第１の励起波長の光を吸収し、ＢＯＤＩＰＹ部分にエネルギーを移動させ、次いで、ＢＯＤＩＰＹ部分は、第１の波長よりも長い第２の波長の光エネルギーを放出する。励起されたキサンテノイソキノリン誘導体からＢＯＤＩＰＹ部分へのエネルギー移動は、フェルスター共鳴エネルギー移動（ＦＲＥＴ）を介して発生すると考えられる。この考えは、フォトルミネッセンス錯体の吸収／放出スペクトルによるものであり、１つは青色光吸収帯域（キサンテノイソキノリン誘導体）、もう１つはＢＯＤＩＰＹ吸収帯域にある２つの主要な吸収帯域があり、ＢＯＤＩＰＹ部分の放出波長に放出帯域が１つだけある（図１～図３を参照されたい）。

【００３７】

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

【００３８】

幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、４０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有し得る放出帯域を有する。ＦＷＨＭは、帯域についての最大放出強度の半分である放出強度でのナノメートル単位の放出帯域の幅である。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、約５５ｎｍ以下、約５０ｎｍ以下、約４５ｎｍ以下、約４０ｎｍ以下、約３５ｎｍ以下、約３０ｎｍ以下、約２５ｎｍ以下、約２０ｎｍ以下、又は約３９ｎｍ、約４０ｎｍ、又は約４１ｎｍの放出帯域のＦＷＨＭ値を有する。

【００３９】

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

１００ｎｍを超える、１２０ｎｍを超える、１３０ｎｍを超える、１４０ｎｍを超える、１５０ｎｍを超える、又は１７０ｎｍを超える場合がある。例えば、青色光吸収部分とＢＯＤＩＰＹ部分の放出ピークとの間のストークスシフトは、本明細書に開示される任意の数又は範囲であり得る。

【００４０】

本開示のフォトルミネッセンス錯体は、調節可能な（調整可能な）放出波長を有し得る。ＢＯＤＩＰＹ部分に異なる置換基を組み込むことで、放出波長を約６００ｎｍ～約６４５ｎｍの間に調整し得る。

【００４１】

幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、１つ以上の波長で光エネルギーを吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のキサンテノイソキノリン部分は光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分は光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分及びフォトルミネッセンス錯体のキサンテノイソキノリン部分の両方が光を吸収し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体キサンテノイソキノリン部分は、約４００ｎｍ～約４７０ｎｍ、約４００ｎｍ～４０５ｎｍ、約４０５ｎｍ～４１０ｎｍ、約４１０ｎｍ～４１５ｎｍ、約４１５ｎｍ～４２０ｎｍ、約４２０ｎｍ～４２５ｎｍ、約４２５ｎｍ～４３０ｎｍ、約４３０ｎｍ～４３５ｎｍ、約４３５ｎｍ～４４０ｎｍ、約４４０ｎｍ～４４５ｎｍ、約４４５ｎｍ～４５０ｎｍ、約４５０ｎｍ～４５５ｎｍ、約４５５ｎｍ～４６０ｎｍ、約４６０ｎｍ～４６５ｎｍ、約４６５ｎｍ～４７０ｎｍの間のピーク吸収最大波長を有し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体のＢＯＤＩＰＹ部分は、約５００ｎｍ～約６００ｎｍ、約５００ｎｍ～５１０ｎｍ、約５１０ｎｍ～５２０ｎｍ、約５２０ｎｍ～５３０ｎｍ、約５３０ｎｍ～５４０ｎｍ、約５４０ｎｍ～５５０ｎｍ、約５５０ｎｍ～５５５ｎｍ、約５５５ｎｍ～５６０ｎｍ、約５６０ｎｍ～５６５ｎｍ、約５６５ｎｍ～５７０ｎｍ、約５７０ｎｍ～５７５ｎｍ、約５７５ｎｍ～５８５ｎｍ、約５８５ｎｍ～５９０ｎｍ、約５９０ｎｍ～６００ｎｍ、約５７０ｎｍ～５８５ｎｍの間のピーク吸収最大波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、約４００ｎｍ～約４０５ｎｍ、約４０５ｎｍ～４１０ｎｍ、約４１０ｎｍ～４１５ｎｍ、約４１５ｎｍ～４２０ｎｍ、約４２０ｎｍ～４２５ｎｍ、約４２５ｎｍ～４３０ｎｍ、約４３０ｎｍ～４３５ｎｍ、約４３５ｎｍ～４４０ｎｍ、約４４０ｎｍ～４４５ｎｍ、約４４５ｎｍ～４５０ｎｍ、約４５０ｎｍ～４５５ｎｍ、約４５５ｎｍ～４６０ｎｍ、約４６０ｎｍ～４６５ｎｍ、約４６５ｎｍ～４７０ｎｍ、約５００ｎｍ～６００ｎｍ、約５００ｎｍ～５１０ｎｍ、約５１０ｎｍ～５２０ｎｍ、約５２０ｎｍ～５３０ｎｍ、約５３０ｎｍ～５４０ｎｍ、約５４０ｎｍ～５５０ｎｍ、約５５０ｎｍ～５５５ｎｍ、約５５５ｎｍ～５６０ｎｍ、約５６０ｎｍ～５６５ｎｍ、約５６５ｎｍ～５７０ｎｍ、約５７０ｎｍ～５７５ｎｍ、約５７５ｎｍ～５８５ｎｍ、約５８５ｎｍ～５９０ｎｍ、約５９０ｎｍ～６００ｎｍ、約５７０ｎｍ～５８５ｎｍの間の吸収波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。

【００４２】

別の実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、約５９５ｎｍ～約６４５ｎｍ、約５９５～６００ｎｍ、約６００～６０５ｎｍ、約６０５～６１０ｎｍ、約６１０ｎｍ～６１５ｎｍ、約６１５ｎｍ～６２０ｎｍ、約６２０ｎｍ～６２５ｎｍ、約６２５ｎｍ～６３０ｎｍ、約６３０ｎｍ～６３５ｎｍ、約６３５ｎｍ～６４０ｎｍ、約６４０ｎｍ～６４５ｎｍ、約６０５ｎｍ～６２０ｎｍの間の放出ピーク波長、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の波長を有し得る。

【００４３】

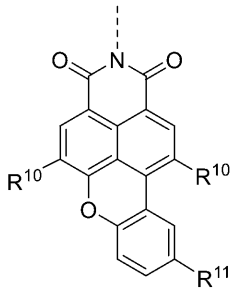
他の実施形態には、フォトルミネッセンス錯体が含まれ、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との空間距離は、ＢＯＤＩＰＹ部分への青色光吸収キサ

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

【００４４】

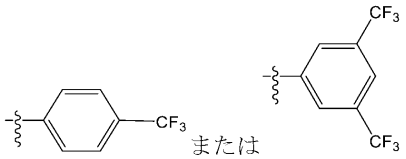
幾つかの実施形態には、下記一般式：

【化１０】



（式中、Ｒ１０は、独立して、Ｈ、メチル（－ＣＨ３）、任意に置換されたアルキル基、又は任意に置換されたアリール基であってもよい）の青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体が含まれる。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアルキル基は、トリフルオロメチル基（－ＣＦ３）又はトリクロロメチル基（－ＣＣｌ３）であり得る。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアリール基は、フェニルであり得る。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアリール基は、置換されたフェニル基又はベンジル基であり得る。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアリール基は、トリフルオロメチル基を含み得る。幾つかの実施形態においては、任意に置換されたアリール基は、

【化１１】



であり得る。

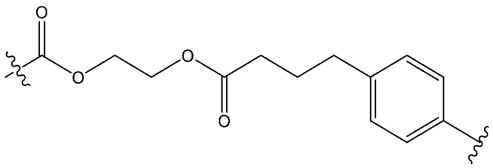
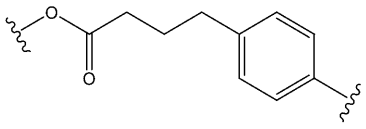
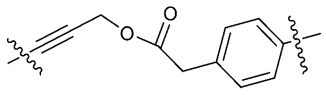
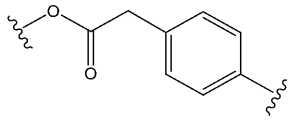
【００４５】

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

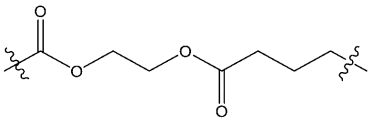
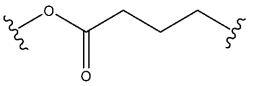
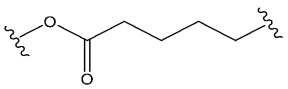
【００４６】

幾つかの実施形態においては、フォトルミネッセンス錯体は、リンカー複合体を含み、リンカー複合体は、青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体をＢＯＤＩＰＹ部分に共有結合させる。幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、キサンテノイソキノリン誘導体とＢＯＤＩＰＹ部分との間の単結合を含むことができる。

【００４７】
幾つかの実施形態においては、リンカー複合体（例えば、Ｌ$_1$、Ｌ$_2$及び／又はＬ$_3$）は、任意に置換されたＣ$_2$～Ｃ$_7$エステル基を含み得る。リンカー複合体が置換エステル基を含む場合、リンカー複合体は以下の構造：
【化１２】

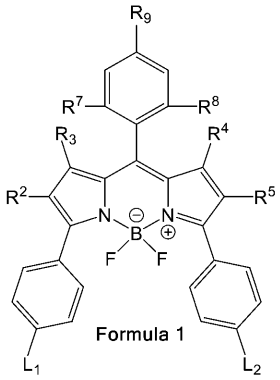

,

,

, および／

または

のうちの１つであり得る。
【００４８】
幾つかの実施形態においては、リンカー複合体は、非置換エステル基を含んでもよく、リンカー複合体は、以下の構造：
【化１３】



, または


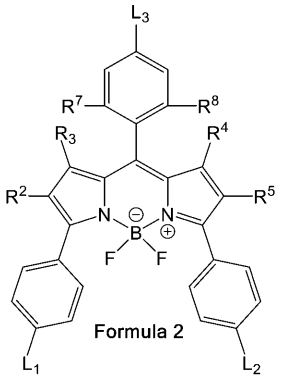
のうちの１つであり得る。
【００４９】
リンカー複合体Ｌ$_1$、Ｌ$_2$、及びＬ$_3$は同じであってもよく、異なっていてもよいことを理解されたい。幾つかの実施形態においては、Ｌ$_1$、Ｌ$_2$、及びＬ$_3$は、全て同一であってもよい。幾つかの実施形態においては、Ｌ$_1$、Ｌ$_2$、及びＬ$_3$は、全て異なってもよい。幾つかの実施形態においては、Ｌ$_1$とＬ$_2$は同一であってもよく、Ｌ$_3$は異なる。リンカー複合体の可能性のある全ての順列が企図される。
【００５０】
本開示のフォトルミネッセンス錯体は、ＢＯＤＩＰＹ部分を含み得る。ＢＯＤＩＰＹ部分は以下の一般式：

【化１４】



Formula 1

または



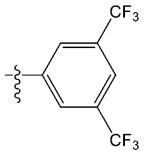
Formula 2

を有し得る。

【００５１】

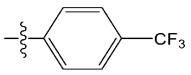
幾つかの実施形態においては、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、及びＲ^{6}は、独立して、結合、Ｈ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{3}$アルキル、アリール又はエーテルから選択される。幾つかの実施形態においては、アリール基は、置換されてもよい。幾つかの実施形態においては、置換アリール基は、

【化１５】



であり得る。幾つかの実施形態においては、置換アリール基は、

【化１６】

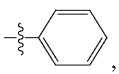
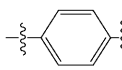
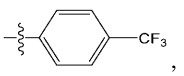


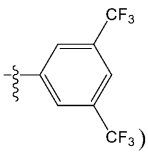
であり得る。幾つかの実施形態においては、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}、及びＲ^{9}は、独立して、結合、Ｈ、又はメチル基（－ＣＨ$_{3}$）から選択され得る。

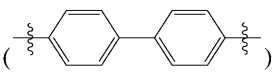
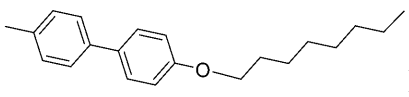
【００５２】

本開示のＢＯＤＩＰＹ部分は、Ｒ^{3}及びＲ^{4}が、それぞれアリール基、例えばフェニル基であってもよく、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{5}及び／又はＲ^{6}は結合、又はＨ、置換アリール基、例えば

【化１７】

フェニル基（, , , 

, 

）, ジフェニル基（）及び／又はＣ$_{2}$～Ｃ$_{10}$アルキルエーテル基（

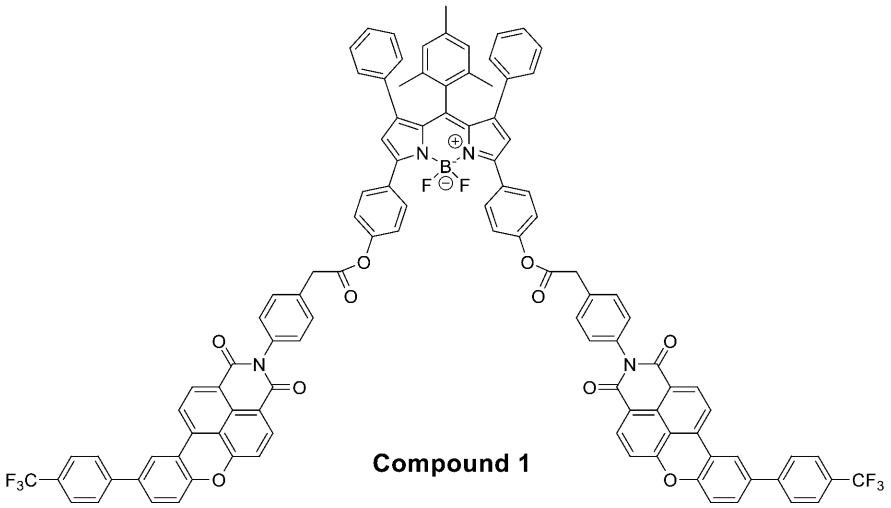
）

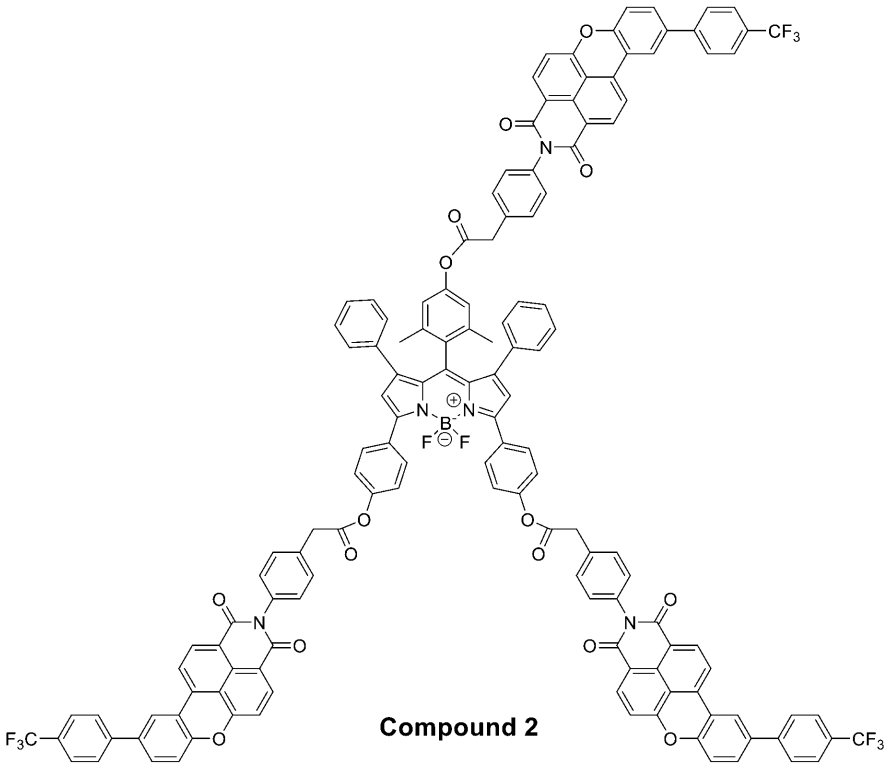
であってもよいＢＯＤＩＰＹ部分であり得る。

【００５３】

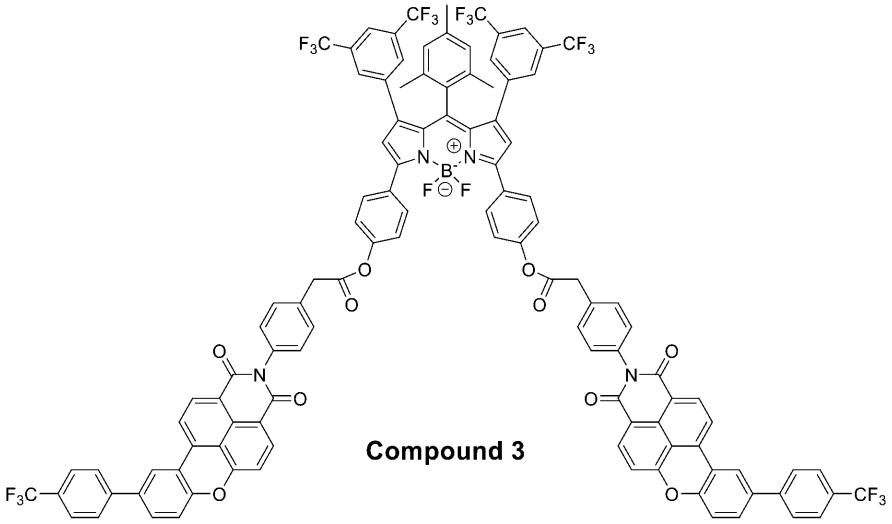
本開示のフォトルミネッセンス錯体は、以下の構造によって表される場合があり、これは例示の目的で提供され、決して限定として解釈されるべきではない：

【化１８】

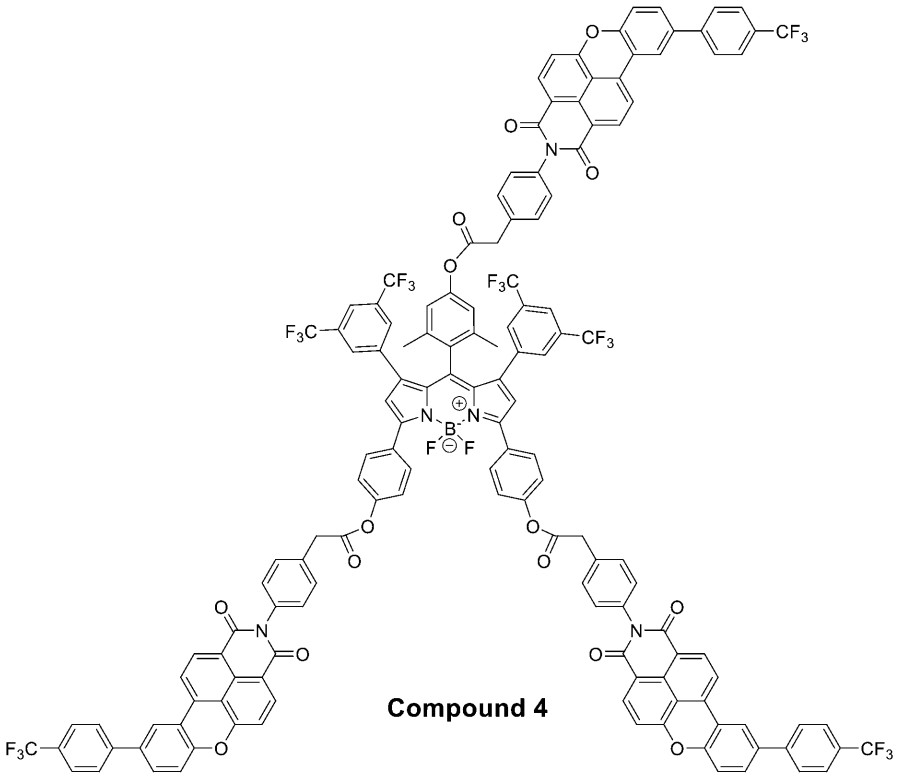




【化１９】

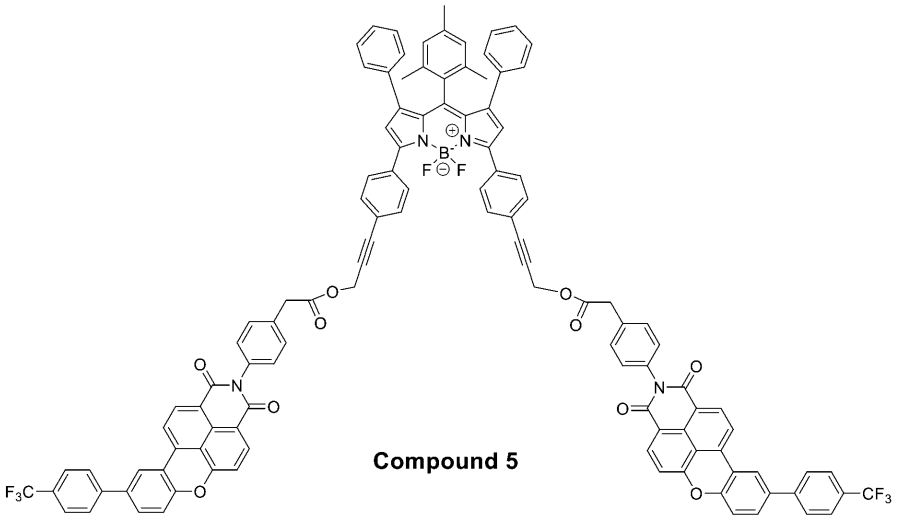


Compound 3

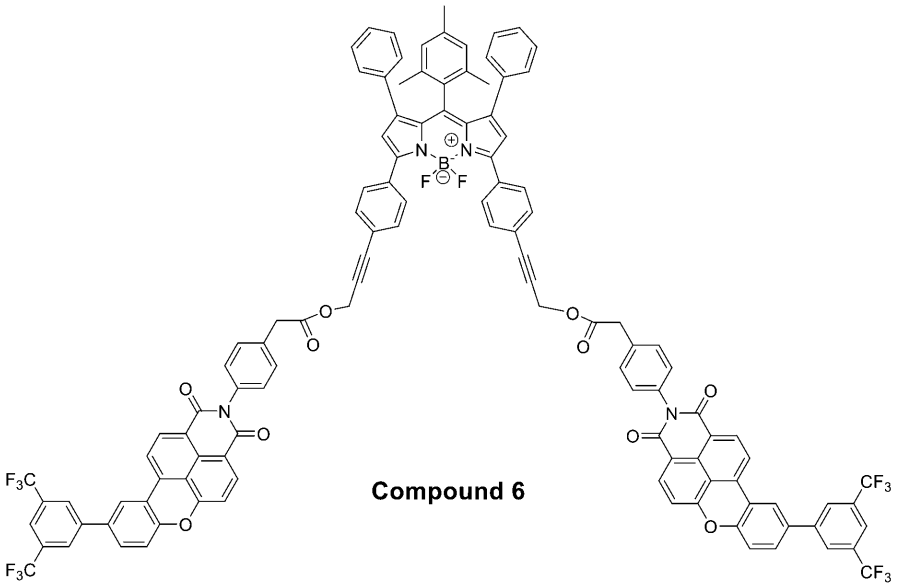


Compound 4

【化２０】

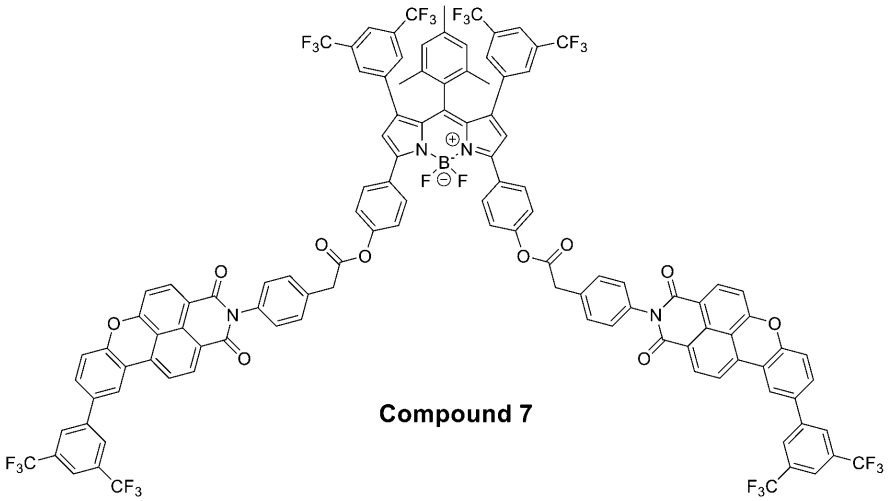


Compound 5

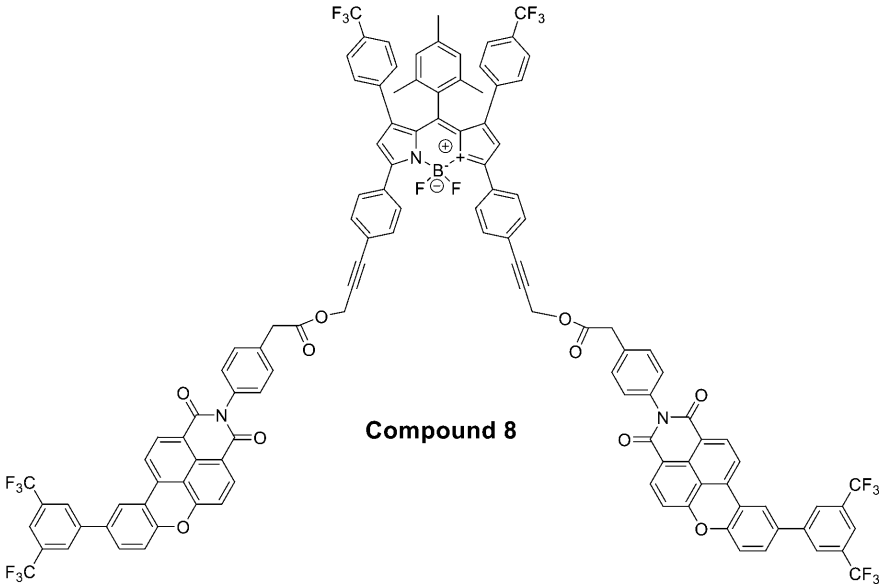


Compound 6

【化２１】

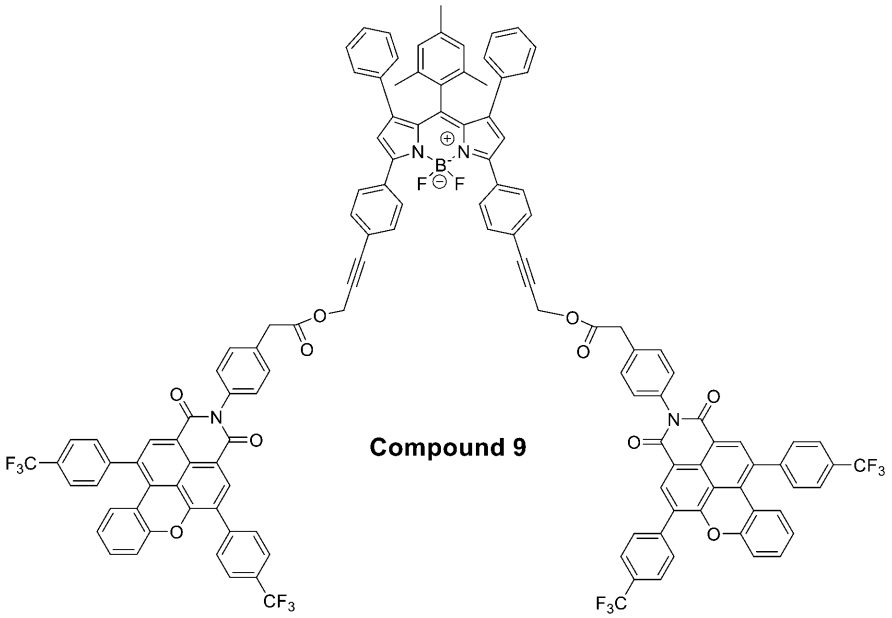


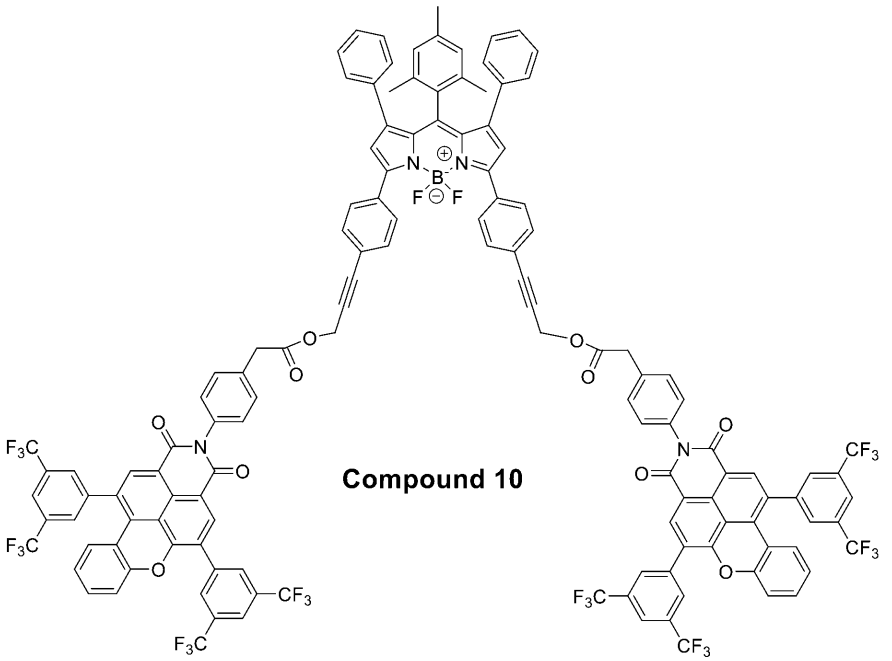
Compound 7



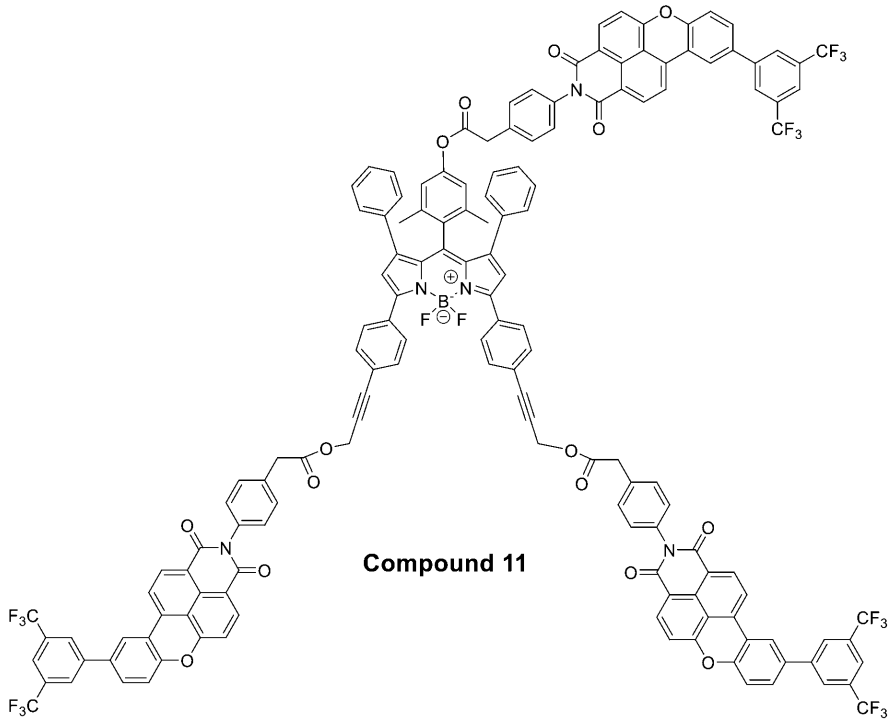
Compound 8

【化２２】

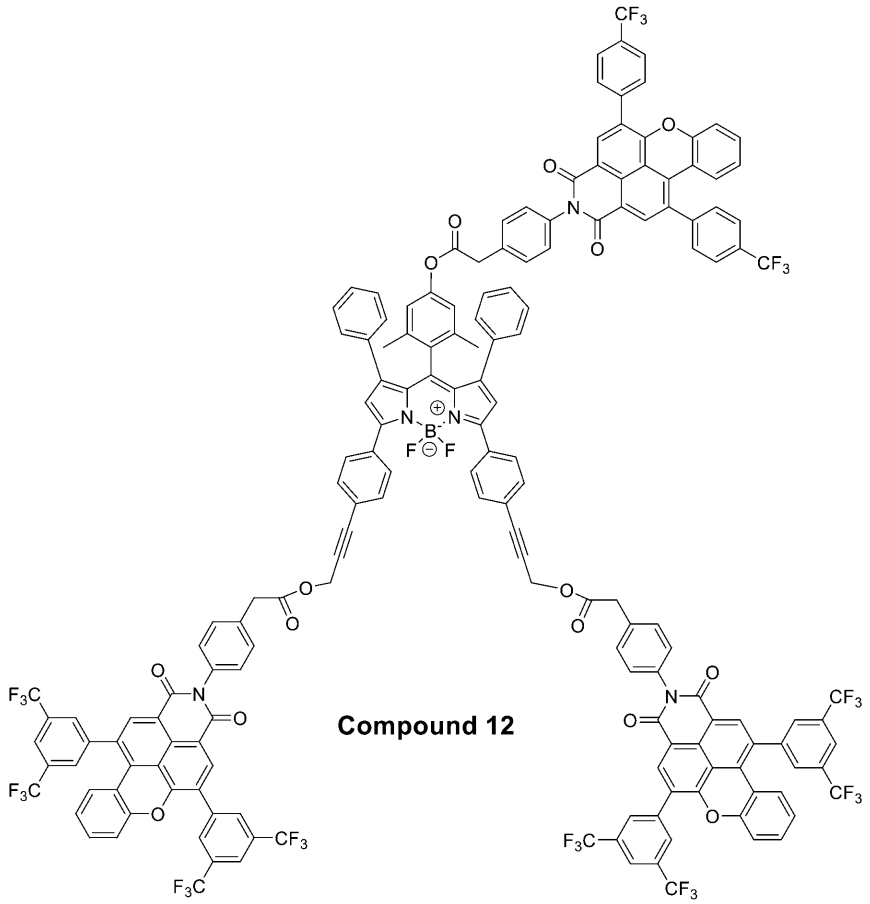




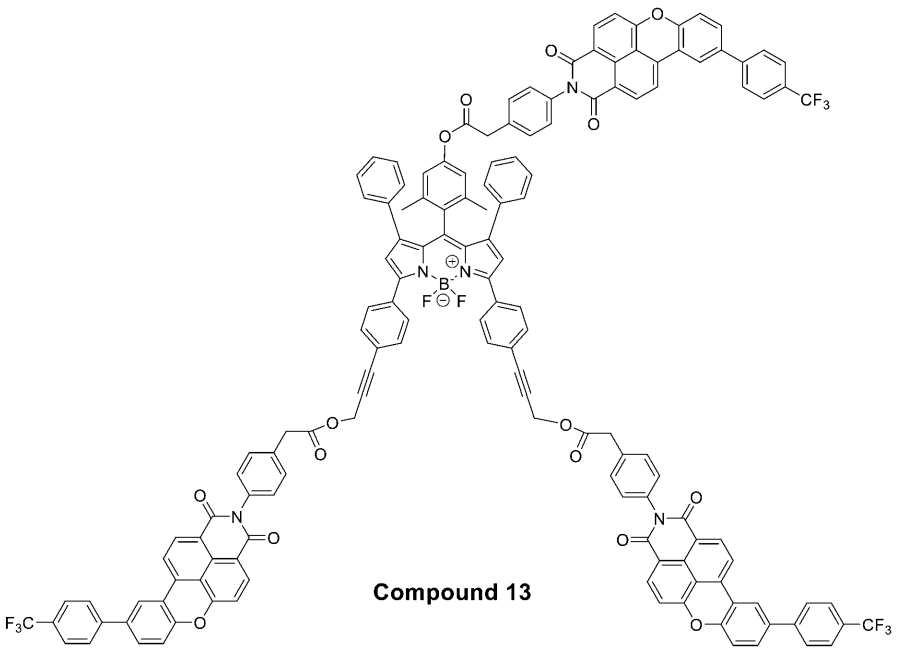
【化２３】



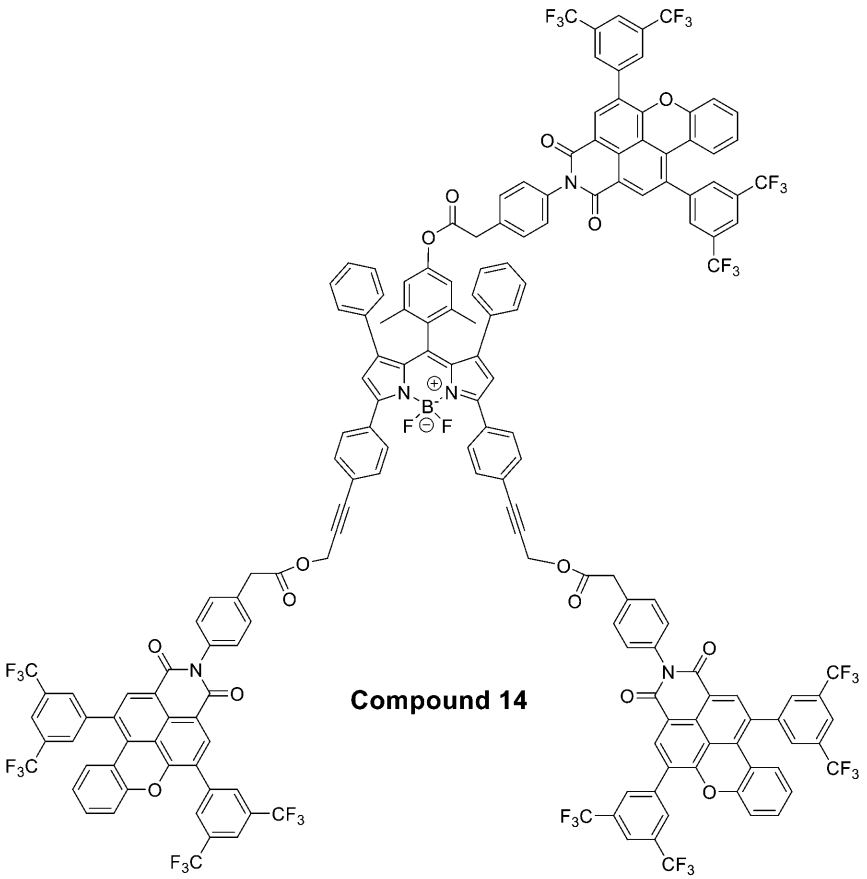
【化２４】



【化２５】



【化２６】



又はこれらのいずれかの化合物の組み合わせ。

【００５４】

本明細書に記載の化合物は、ＰＢＡとも呼ばれるポリ（ブチルアクリレート）との組み合わせに適し得ると考えられている。

【００５５】

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

【００５６】

幾つかの実施形態には、約１μｍ～約２００μｍ、約１μｍ～５μｍ、約５μｍ～１０μｍ、約１０μｍ～１５μｍ、約１５μｍ～２０μｍ、約２０μｍ～４０μｍ、約４０μｍ～８０μｍ、約８０μｍ～１２０μｍ、約１２０μｍ～１６０μｍ、約１６０μｍ～２００μｍ、若しくは約１０μｍの厚さ、又はこれらの値のいずれかによって定められる範囲内の任意の厚さを有し得る色変換フィルムが含まれる。

【００５７】

幾つかの実施形態においては、色変換フィルムは、透明基材層を更に含み得る。透明基材層は２つの対置表面を有し、ここで、色変換層は、発光源に隣接することになる透明層の表面上に配置され、それと物理的に接触し得る。透明基材は特に限定されるものではなく、当業者であれば、当該技術分野において使用されるものから透明基材を選択することができるであろう。透明基材の幾つかの非限定的な例としては、ＰＥ（ポリエチレン）、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＥＮ（ポリエチレンナフタレート）、ＰＣ（ポリカーボネート）、ＰＭＡ（ポリメチルアクリレート）、ＰＭＭＡ（ポリメチルメタクリレート）、ＣＡＢ（セルロースアセテートブチレート）、ＰＶＣ（ポリ塩化ビニル）、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）、ＰＥＴＧ（グリコール変性ポリエチレンテレフタレート）、ＰＤＭＳ（ポリジメチルシロキサン）、ＣＯＣ（シクロオレフィンコポリマー）、ＰＧＡ（ポリグリコリド又はポリグリコール酸）、ＰＬＡ（ポリ乳酸）、ＰＣＬ（ポリカプロラクトン）、ＰＥＡ（ポリエチレンアジペート）、ＰＨＡ（ポリヒドロキシアルカノエート）、ＰＨＢＶ（ポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－３－ヒドロキシバレレート））、ＰＢＥ（ポリブチレンテレフタレート）、ＰＴＴ（ポリトリメチレンテレフタレート）が挙げられる。前述の樹脂のいずれかは、対応する／各モノマー及び／又はポリマーであってもよい。

【００５８】

幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ＰＭＭＡとも呼ばれるポリ（メチルメタクリレート）を含み得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ＰＢＡとも呼ばれるポリ（ブチルアクリレート）を含み得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、５０％、７５％、９５％のブチルアクリレートコポリマー／モノマーを含むコポリマー混合物であり得る。ＰＭＭＡと比較して、ポリ（ブチルアクリレート）マトリックスは、より非極性の環境（構造中にｎ－ブチルアルキル鎖を有する）を提供し得ると考えられる。ＰＢＡ中の非極性環境では、発色団色素がマトリックス内で互いに凝集又は積み重なって電荷移動を促進し得て、その結果、一般にＰＢＡでは量子収率がわずかに低くなると考えられている。

【００５９】

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

【００６０】

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

【００６１】

フォトルミネッセンス錯体（複数の場合もある）とともに使用することができるバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂及びそれらの鹸化生成物、ＡＳ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホスホン酸（ＰＶＰＡ）、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ナイロン、セルロース樹脂、並びに酢酸セルロース樹脂等の樹脂が挙げられる。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリエステル樹脂及び／又はアクリル樹脂であり得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリメタクリレート（ＰＭＭＡ）を含み得る。幾つかの実施形態においては、バインダー樹脂は、ポリ（ブチルアクリレート）（ＰＢＡ）を含み得る。

【００６２】

任意の適切な溶媒又は溶媒の組み合わせが、錯体及び樹脂を溶解又は分散させるのに使用され得る。幾つかの実施形態においては、溶媒は、アルカン、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタン、シクロアルカン、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、及びシクロオクタン、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ウンデカノール、ジアセトンアルコール、及びフルフリルアルコール、Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅｓ（商標）、例えば、Ｍｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｂｕｔｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）、Ｍｅｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）アセテート、及びＥｔｈｙｌ Ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ（商標）アセテート、プロピレングリコール及びその誘導体、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及びジプロピレングリコールジメチルエーテル、ケトン、例えば、アセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、及びアセトフェノン、エーテル、例えば、ジオキサン及びテトラヒドロフラン、エステル、例えば、ブチルアセテート、アミルアセテート、エチルブチレート、ブチルブチレート、ジエチルオキサレート、エチルピルベート、エチル２－ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、及びメチル３－メトキシプロピオネート、ハロゲン化炭化水素、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、及びテトラクロロエタン、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びクレゾール、並びに高極性溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及びＮ－メチルピロリドンであり得る。

【００６３】

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

【００６４】

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

【００６５】

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

【００６６】

開示されたプロセス及び／又は方法について、プロセス及び方法において発揮される機

能は、文脈によって示され得るように、様々な順序で実現され得る。さらに、概説された工程及び操作は例として示されているにすぎず、一部の工程及び操作は、任意であるか、より少ない工程及び操作にまとめられるか、又は追加の工程及び操作に拡張され得る。

【００６７】

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

【００６８】

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

【００６９】

本開示を説明する文脈において（特に以下の実施形態の文脈において）使用される用語「ａ」、「ａｎ」、「ｔｈｅ」及び同様の指示対象は、本明細書において特段の指示がない限り、又は文脈により明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を対象に含めると解釈されるべきである。本明細書において示されるありとあらゆる例、又は代表的な文言（例えば、「等（ｓｕｃｈ ａｓ）」）の使用は、単に本開示をより良好に明らかにすることが意図されており、任意の実施形態の範囲に対する制限をもたらすものではない。本明細書における文言は、本開示の実施に不可欠な具体化されていないあらゆる要素を示すものとして解釈されるべきではない。

【００７０】

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

【００７１】

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

書の教示に従って代替的な実施形態を利用することができる。したがって、実施形態は、厳密に示され、記載されている実施形態に限定されない。

【００７２】

実施形態

実施形態１　フォトルミネッセンス錯体であって、

青色光吸収キサンテノイソキノリン誘導体と、

非置換エステル又は置換エステルであるリンカー複合体と、

ホウ素－ジピロメテン（ＢＯＤＩＰＹ）部分と、

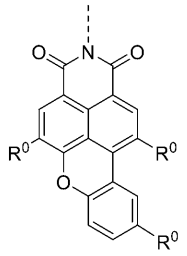
を含み、

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

【００７３】

実施形態２　キサンテノイソキノリン誘導体が一般式：

【化２７】

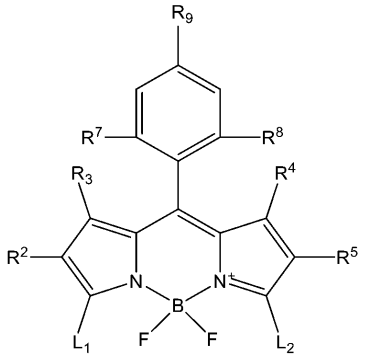


（式中、R^0は、結合、Ｈ、C_1～C_4アルキル基、又は任意に置換されたアリール基である）のものである、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

【００７４】

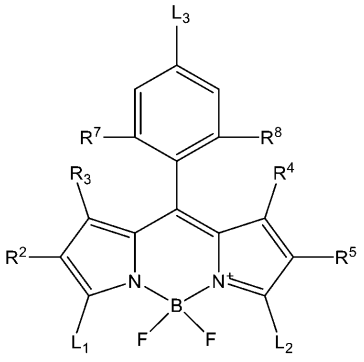
実施形態３　ＢＯＤＩＰＹ部分が、一般式：

【化２８】



Formula 1

および／または



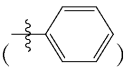
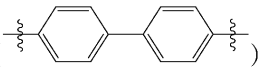
Formula 2

（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6は、独立して、結合、Ｈ、C_1～C_3アルキル、アリール、及び／又はエーテルから選択され、

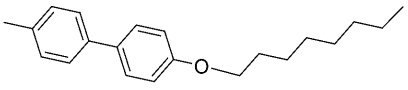
R^7、R^8、及びR^9は、独立して、結合、Ｈ、又はメチル基（－CH_3）から選択することができ、

L_1、L_2、及びL_3は、独立したリンカー複合体であり、該リンカー複合体は、非置換エステル又は置換エステルである）のものである、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。

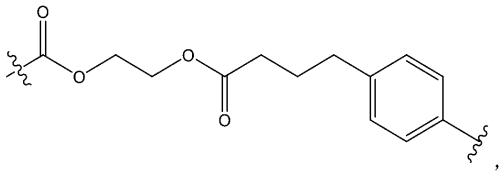
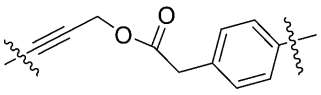
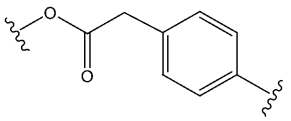
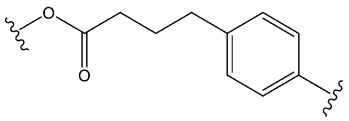
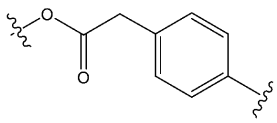
【００７５】
実施形態４　R^3及びR^4が、アリール基を含み得る、実施形態３のフォトルミネッセンス錯体。
【００７６】
実施形態５　アリール基が、フェニル基を含む、実施形態４のフォトルミネッセンス錯体。
【００７７】
実施形態６　フェニル基が、４－トリフルロメチルフェニル基、又は３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基を含む、実施形態４のフォトルミネッセンス複合体。
【００７８】
実施形態７　置換アリール基が、
【化２９】

フェニル基（），又はジフェニル基（）

であり得る、実施形態３のフォトルミネッセンス錯体。
【００７９】
実施形態８　エーテル基が
【化３０】

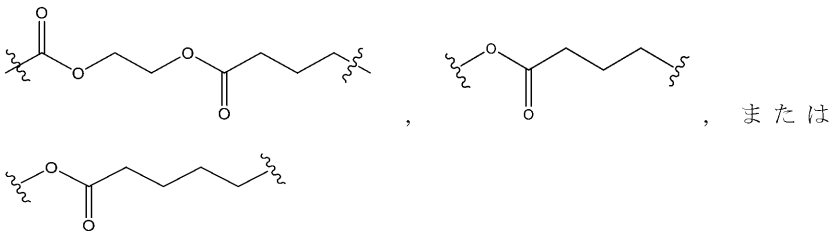
C_2～C_{10}アルキルエーテル基（）

であり得る、実施形態３のフォトルミネッセンス錯体。
【００８０】
実施形態９　リンカーが、
【化３１】

，，，，または

から選択され得る、実施形態１のフォトルミネッセンス錯体。
【００８１】
実施形態１０　非置換エステルリンカーが、

【化３２】

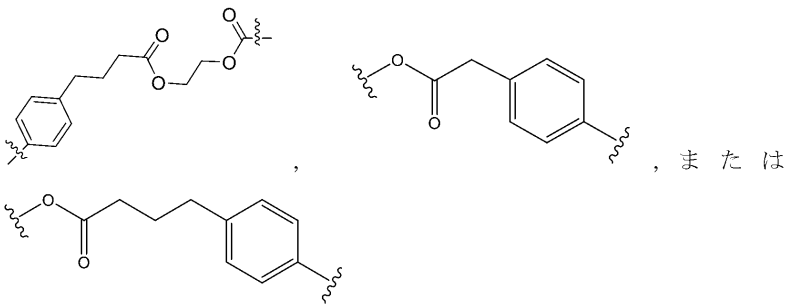


である、実施形態１、２、３、４、５、６、７、８、又は９のフォトルミネッセンス錯体。

【００８２】

実施形態１１　リンカー複合体の置換エステルが、以下の構造：

【化３３】

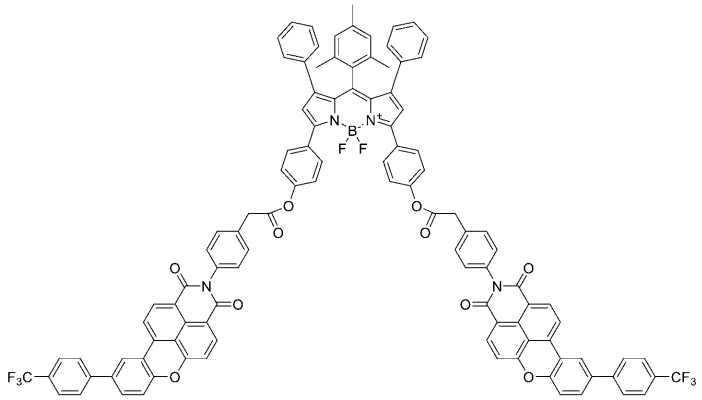


のうちの１つである、実施形態１、２、３、４、５、６、７、８又は９のフォトルミネッセンス錯体。

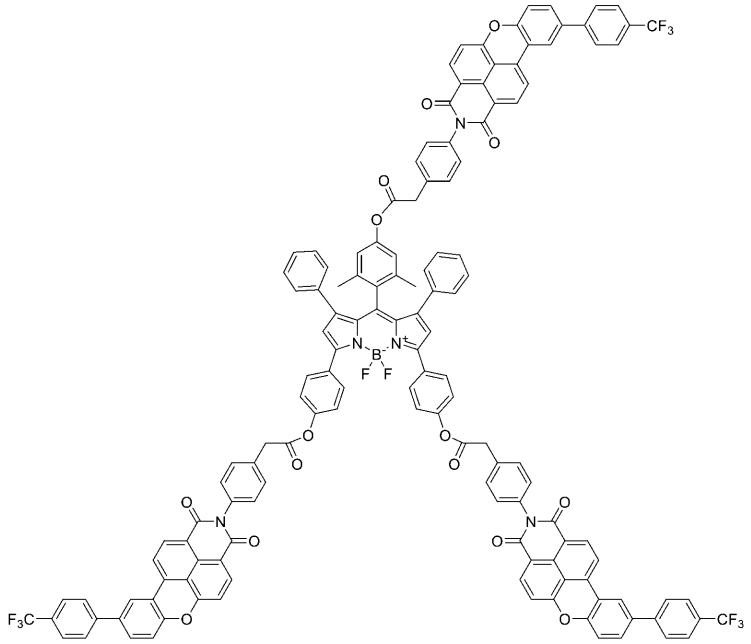
【００８３】

実施形態１２　フォトルミネッセンス錯体が、以下の構造：

【化３４】

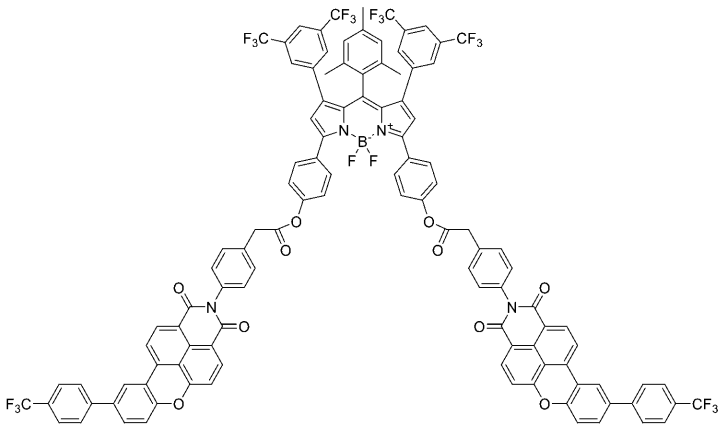


Compound 1

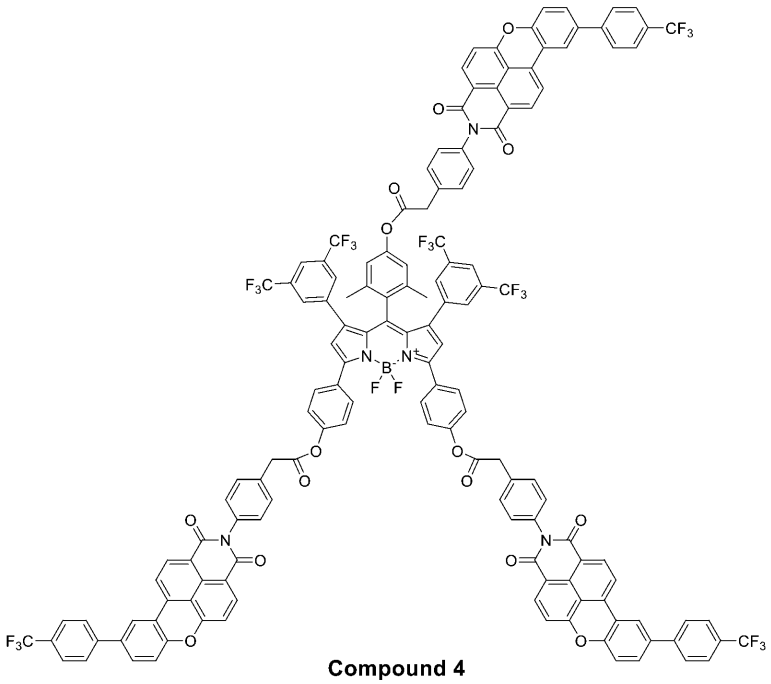


Compound 2

【化３５】

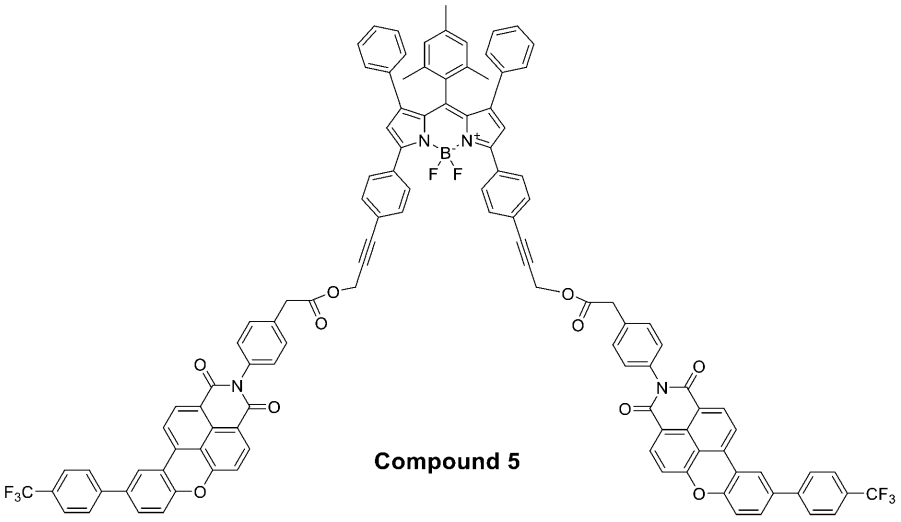


Compound 3

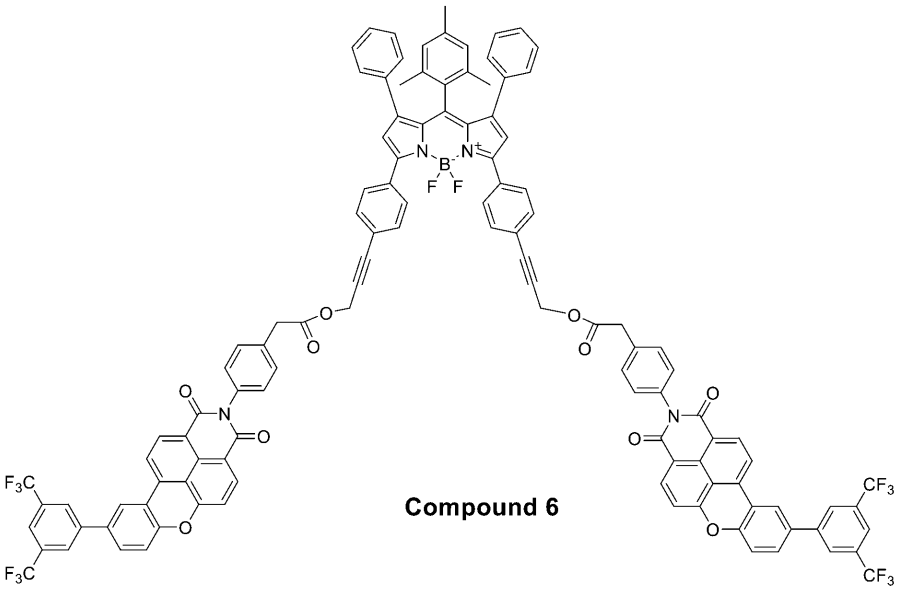


Compound 4

【化３６】

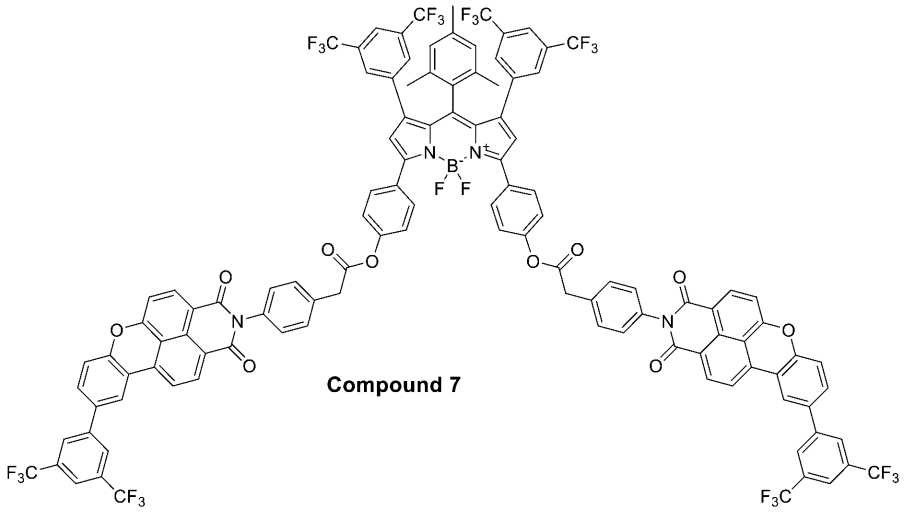


Compound 5

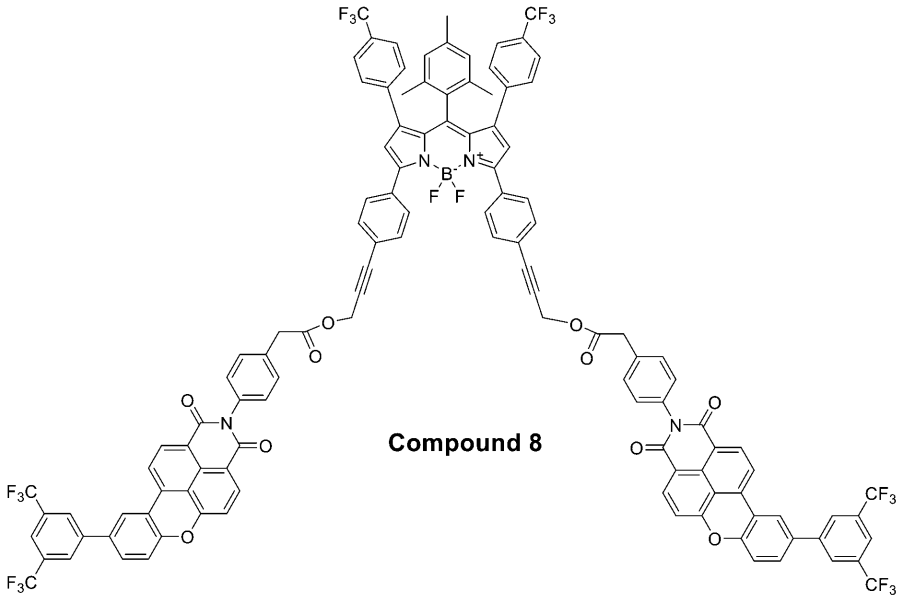


Compound 6

【化３７】

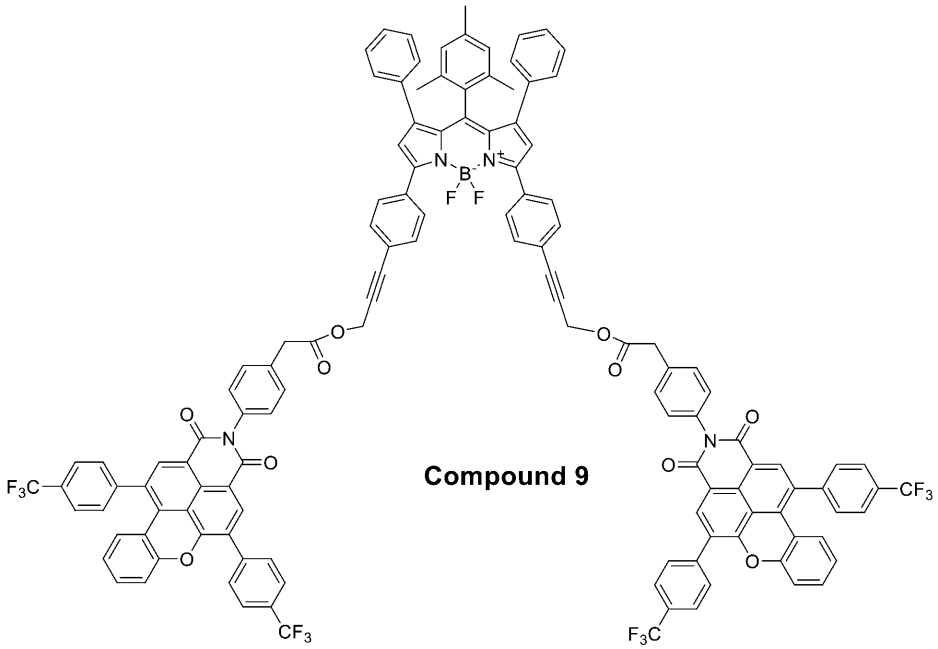


Compound 7

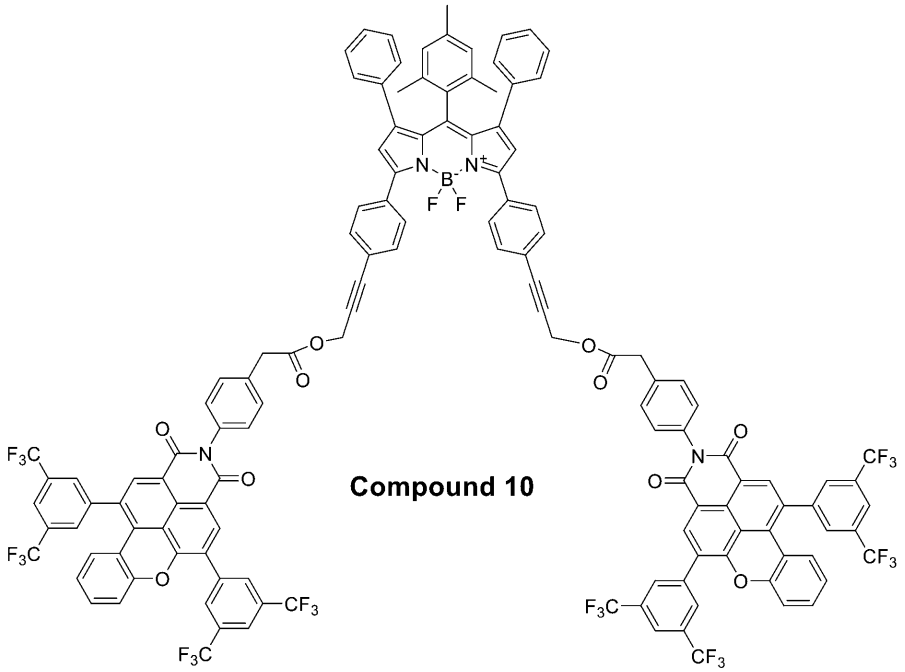


Compound 8

【化３８】

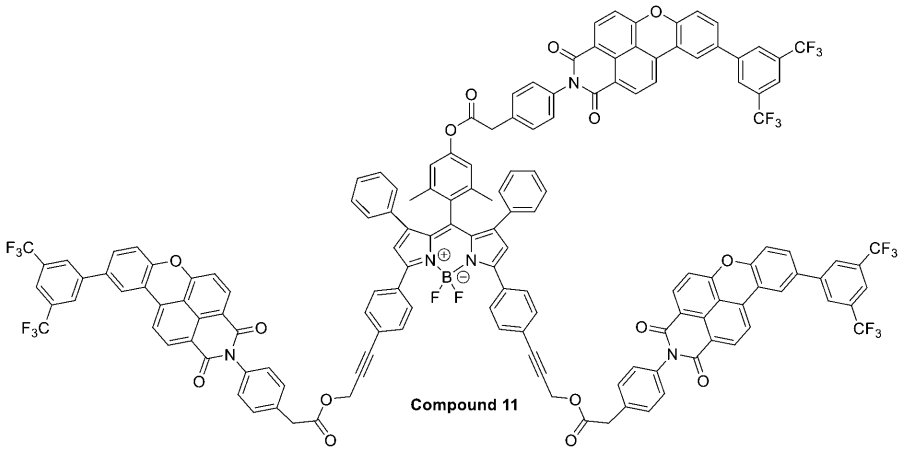


Compound 9

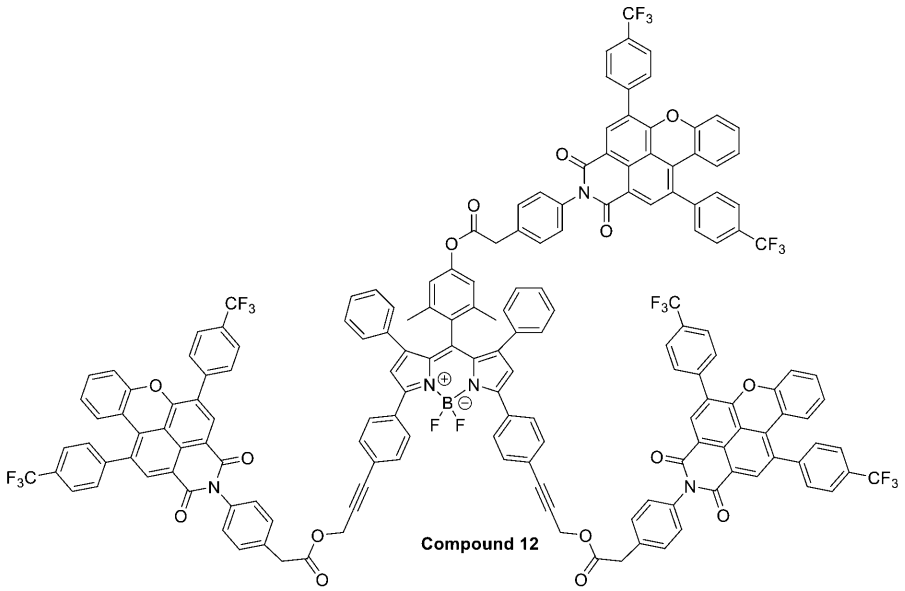


Compound 10

【化３９】

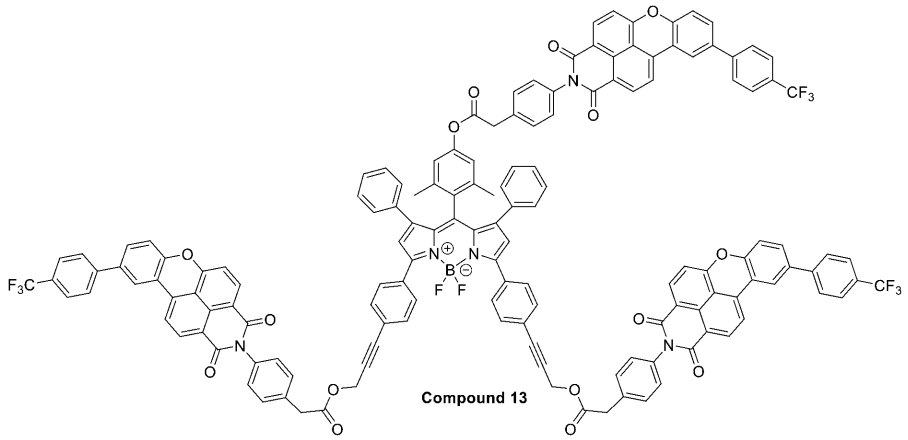


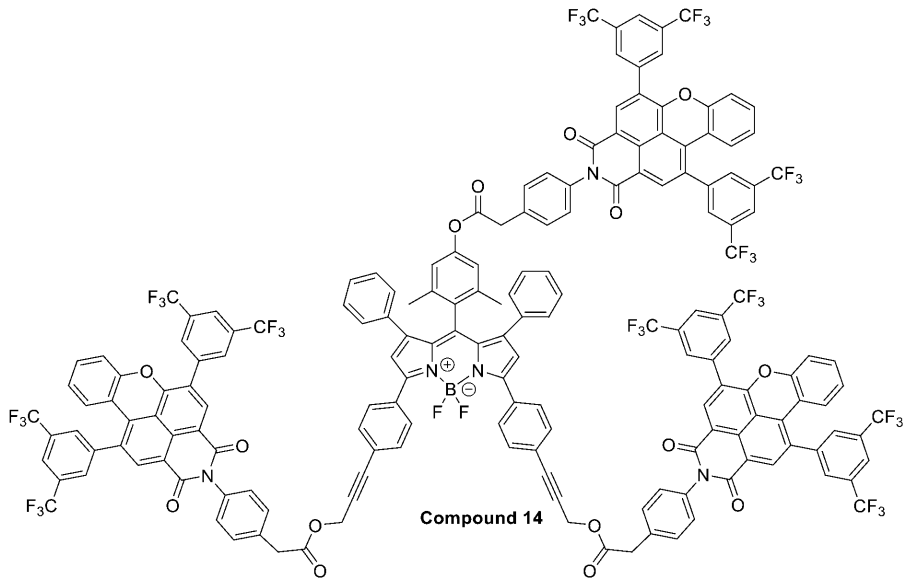
Compound 11



Compound 12

【化４０】





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

【００８４】

実施形態１３　色変換フィルムであって、

透明基材層と、

ブチルアクリレートを含む樹脂マトリックスを含む色変換層と、

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

を含む、色変換フィルム。

【００８５】

実施形態１４　一重項酸素消光剤を更に含む、実施形態１３の色変換フィルム。

【００８６】

実施形態１５　遊離基捕捉剤を更に含む、実施形態１３の色変換フィルム。

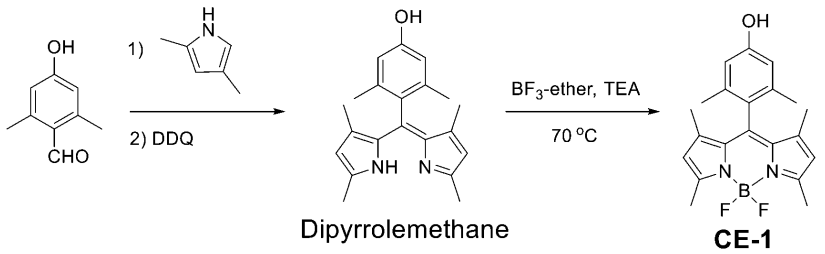
【００８７】

実施形態１６　フィルムが、約１０μｍから約２００μｍの間の厚さを有する、実施形態１３の色変換フィルム。

【００８８】

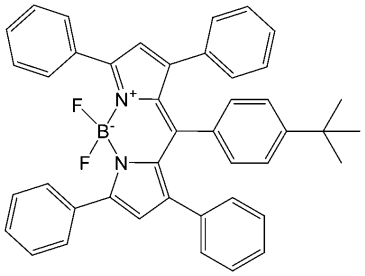
実施形態１７　フィルムが、約４００ｎｍ～約６００ｎｍの波長範囲の光を吸収し、約５７５ｎｍ～約６４５ｎｍの波長範囲の光を放出する、実施形態１３の色変換フィルム。

【００８９】
実施形態１８　色変換フィルムを作製する方法であって、
実施形態１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、又は１２のフォトルミネッセンス錯体及びバインダー樹脂を溶媒中に溶解させることと、
透明基材の対置表面の一方に混合物を塗布することと、
を含む、方法。
【００９０】
実施形態１９　実施形態１３の色変換フィルムを備えるバックライトユニット。
【００９１】
実施形態２０　実施形態１９のバックライトユニットを備えるディスプレイデバイス。
【実施例】
【００９２】
本明細書に記載のフォトルミネッセンス錯体の実施形態は、色変換フィルムで使用される他の形態の色素と比較して改善された性能を有することが発見された。これらの利点は、以下の例によって更に示され、これらの例は、開示を説明することを目的とするにすぎず、範囲又は基本的な原則を制限することを何ら意図するものではない。
【００９３】
例１．１　比較例１（ＣＥ－１）：
【化４１】



【００９４】
ＣＥ－１：０．７５ｇの４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（５ｍｍｏｌ）及び１．０４ｇの２，４－ジメチルピロール（１１ｍｍｏｌ）を、１００ｍＬの無水ジクロロメタン中に溶解した。溶液を３０分間脱気した。次に、１滴のトリフルオロ酢酸を加えた。溶液をアルゴンガス雰囲気下で室温にて一晩撹拌した。得られた溶液にＤＤＱ（２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン）（２．０ｇ）を加え、混合物を一晩撹拌した。翌日、溶液を濾過した後に、ジクロロメタンで洗浄して、ジピロールメタン（１．９ｇ）を得た。次に、１．０ｇのジピロールメタンを６０ｍＬのＴＨＦ中に溶解した。５ｍＬのトリメチルアミンを溶液に加えた後に、１０分間脱気した。脱気した後に、５ｍＬのトリフルオロホウ素－ジエチルエーテルをゆっくりと加え、引き続き７０℃で３０分間加熱した。得られた溶液をシリカゲル上にロードし、溶離液としてジクロロメタンを使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望の画分を収集し、減圧下で乾燥させて、０．９ｇの橙色の固体（７６％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{21}H_{24}BF_2N_2O$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝３６９；実測値：３６９。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，クロロホルム－ｄ）　δ　６．６４（ｓ，２Ｈ）、５．９７（ｓ，２Ｈ）、４．７３（ｓ，１Ｈ）、２．５６（ｓ，６Ｈ）、２．０９（ｓ，６Ｈ）、１．４３（ｓ，６Ｈ）。
【００９５】
例１．２　比較例２（ＣＥ－２）：ＣＥ－２を、Ｗａｋａｍｉｙａ，　Ａｔｓｕｓｈｉ　ｅｔ　ａｌ．　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｌｅｔｔｅｒｓ，　３７（１０），　１０９４－１０９５；　２００８に記載されるように合成した。ＣＥ－２は以下の構造を備える。

【化４２】



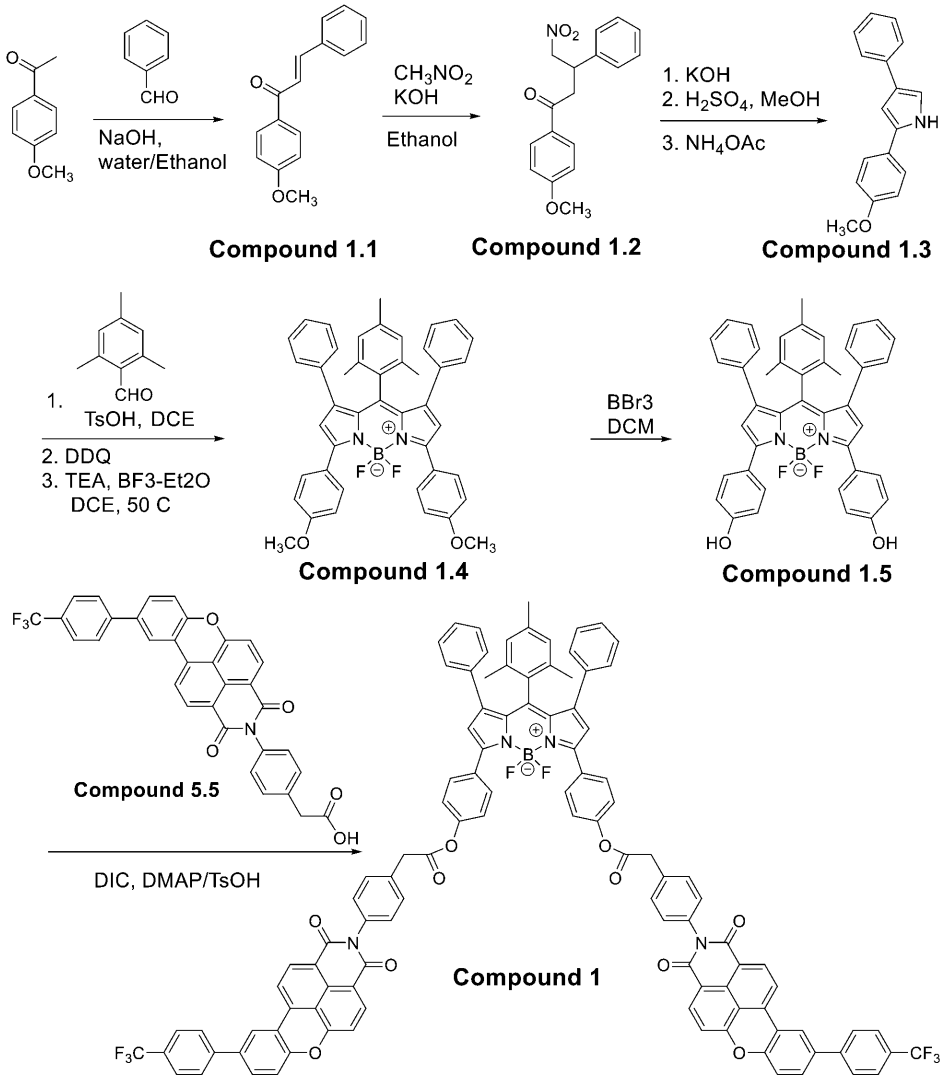
【００９６】

実施例２　フォトルミネッセンス錯体の合成：

実施例２．１：ＰＬＣ－１

化合物１の合成

【化４３】



【００９７】

化合物１．１：

１０ｍＬエタノール中のベンズアルデヒド（５ｍｍｏｌ）、４－メトキシアセトフェノン（９９５ｍｇ、５ｍｍｏｌ）の溶液に、１０％水酸化ナトリウム水溶液（５ｍＬ）を滴下して加える。混合物を１５分間撹拌し、濾過して２０ｍＬエタノール／水（１：１）で

洗浄して、白い固体を得る。

【００９８】

化合物１．２：

１５ｍＬエタノール中の化合物１．１（４．２ｍｍｏｌ）の溶液に、ニトロメタン（２．７ｍＬ、５０ｍｍｏｌ）を加え、次いで水酸化カリウムペレット（４７ｍｇ、０．８ｍｍｏｌ）を加える。混合物を不活性雰囲気下、７０℃で３０分間撹拌する。溶液に１００ｍＬの水を加え、混合物を酢酸エチル（ＥＡ）（５０ｍｌ×３）で抽出する。有機相を収集してシリカゲルにロードし、ヘキサン／ＥＡ（０％から２５％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。主ピークを収集し、減圧下で溶媒を除去した後、無色の液体を得る。

【００９９】

化合物１．３：

工程１：８０ｍＬテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及び５０ｍＬメタノール（ＭｅＯＨ）中の化合物１．２（１０ｍｍｏｌ）の溶液に、水酸化カリウム（ＫＯＨ）粉末（１．１２ｇ、２０ｍｍｏｌ）を０℃で加える。混合物を１０分間撹拌し、次いで追加の漏斗に移す。この溶液を、メタノール（５０ｍＬ）中の濃硫酸（H_2SO_4）（１２ｍＬ）の溶液に、０℃で１時間かけて滴下して加える。得られた混合物を０℃で更に１時間撹拌し、次いで３００ｇの氷にゆっくりと注ぐ。氷と有機物の混合物を酢酸エチル（２００ｍＬ×２）で抽出し、１０％炭酸カリウム（K_2CO_3）水溶液（１００ｍＬ）、ブライン（１００ｍＬ）で洗浄し、硫酸マグネシウム（$MgSO_4$）で乾燥させる。固体を濾別した後、溶媒を減圧下で除去して液体を得て、これを更に精製せずに次の工程の反応に進んだ。

【０１００】

工程２：２０ｍＬ酢酸中の上記の反応からの液体（９ｍｍｏｌ）及び酢酸アンモニウム（３．５４ｇ、４６ｍｍｏｌ）の混合物を１００℃で５時間加熱する。室温まで冷却した後、混合物を水（２００ｍＬ）で後処理し、酢酸エチル（２５０ｍＬ）で抽出する。有機相をブラインで洗浄し、シリカゲルにロードし、ヘキサン／ジクロロメタン（ＤＣＭ）（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。主ピークを収集し、溶媒を除去すると固体が得られる。

【０１０１】

化合物１．４：

２５ｍＬのＤＣＥ中の化合物１．３（１．３６ｍｍｏｌ）、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド（０．１０１ｇ、０．６８ｍｍｏｌ）の混合物に、ｐ－ＴｓＯＨ（０．０５ｇ）を加え、アルゴン雰囲気下、６０℃で２４時間撹拌する。溶液を室温まで冷却し、次いで、ＤＤＱ（０．１７ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）をこの溶液に加え、１時間撹拌する。０℃の得られた混合物に、ＴＥＡ（０．７５ｍＬ、５．２５ｍｍｏｌ）及びBF_3－Et_2O（２．０ｍＬ、１６．５ｍｍｏｌ）を０℃で加える。次いで、混合物を５０℃で１時間撹拌し、室温まで冷却する。得られた混合物を１００ｍＬのＤＣＭで希釈し、水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させ、シリカゲルにロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して暗紫色の固体を得る。

【０１０２】

化合物１．５：

２０ｍＬの無水ＤＣＭ中の化合物１．４（１．０ｍｍｏｌ）の溶液に、BBr_3（１．１ｍｍｏｌ）を－７８℃で加えた。混合物を－７８℃で２時間撹拌した後、水に注ぎ、ＤＣＭで抽出した。有機相を収集し、$MgSO_4$で乾燥させた。減圧で溶媒を除去した後、所望の生成物を得る。

【０１０３】

化合物１：

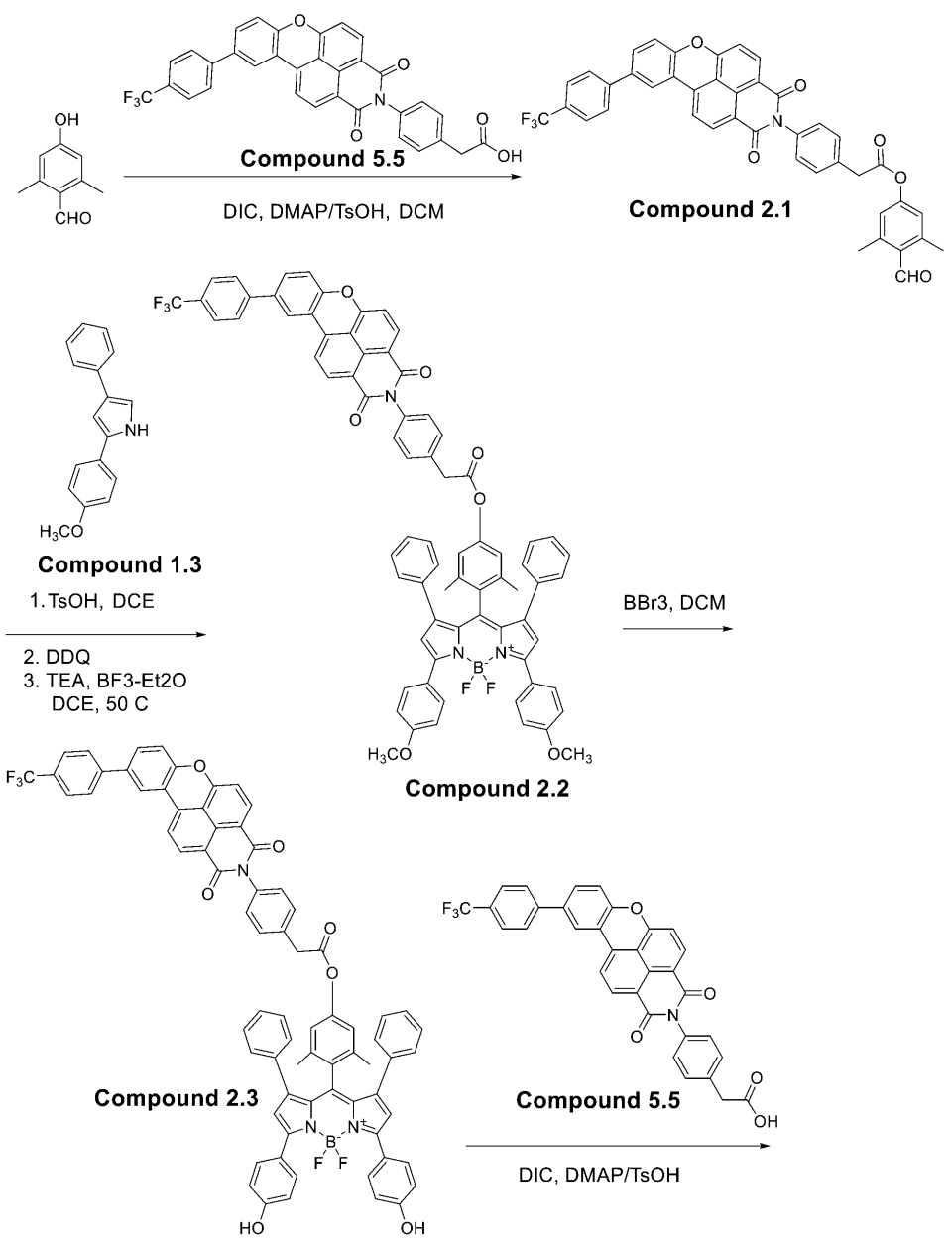
ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物１．５（０．１ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－

ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、下記参照、０．３ｍｍｏｌ）、ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）（０．６３ｍｍｏｌ）、ジメチルアミノピリジン（ＤＭＡＰ）／ＴｓＯＨ塩（５８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌する。得られた溶液をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して生成物を固体として得る。

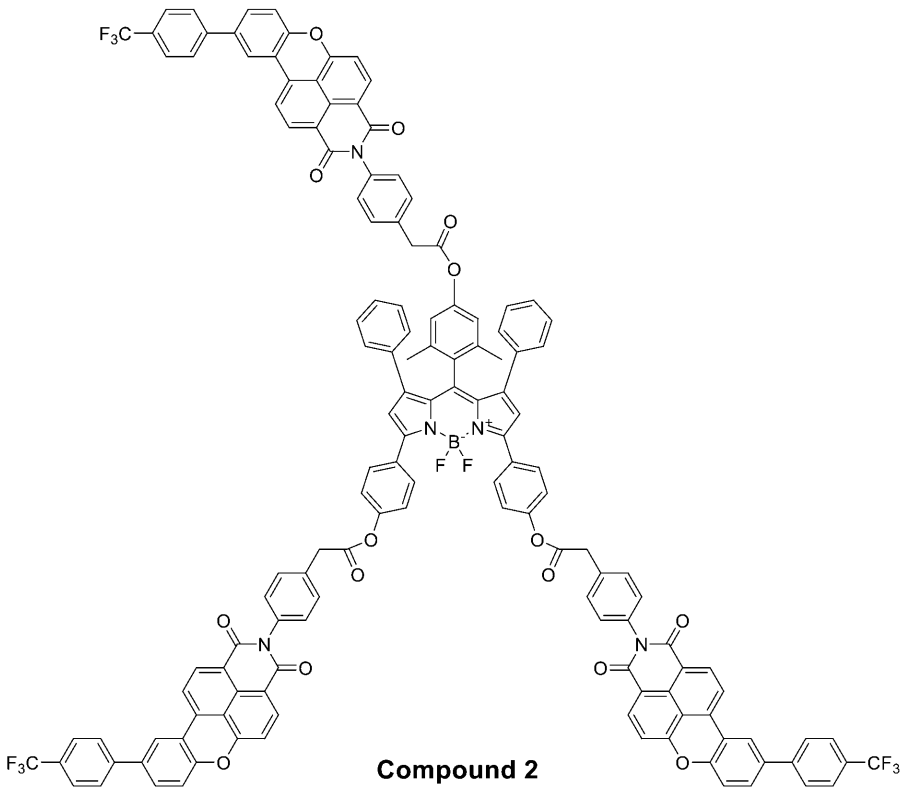
【０１０４】

化合物２の合成

【化４４】



【化４５】



Compound 2

【０１０５】

化合物２．１：

ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の４－ヒドロキシ－２，４－ジメチルベンズアルデヒド（０．１ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、下記参照、０．１５ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（５８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌する。得られた溶液をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して生成物を固体として得る。

【０１０６】

化合物２．２

２５ｍＬのＤＣＥ中の化合物１．３（１．３６ｍｍｏｌ）及び化合物２．１（０．６８ｍｍｏｌ）の混合物に、ｐ－ＴｓＯＨ（０．０５ｇ）を加え、アルゴン雰囲気下、６０℃で２４時間撹拌する。溶液を室温まで冷却し、次いで、ＤＤＱ（０．１７ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）をこの溶液に加え、１時間撹拌する。０℃の得られた混合物に、ＴＥＡ（０．７５ｍＬ、５．２５ｍｍｏｌ）及びBF_3－Et_2O（２．０ｍＬ、１６．５ｍｍｏｌ）を０℃で加える。次いで、混合物を５０℃で１時間撹拌し、室温まで冷却する。得られた混合物を１００ｍＬのＤＣＭで希釈し、水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させ、シリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して暗紫色の固体を得る。

【０１０７】

化合物２．３

２０ｍＬの無水ＤＣＭ中の化合物２．２（１．０ｍｍｏｌ）の溶液に、BBr_3（１．１ｍｍｏｌ）を－７８℃で加える。混合物を－７８℃で２時間撹拌した後、水に注ぎ、Ｄ

ＣＭで抽出する。有機相を収集し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥させた。減圧で溶媒を除去した後、所望の生成物を得ることができる。

【０１０８】

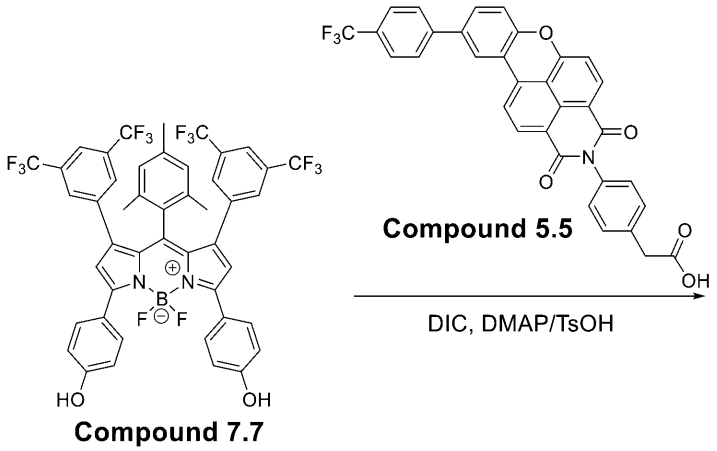
化合物２：

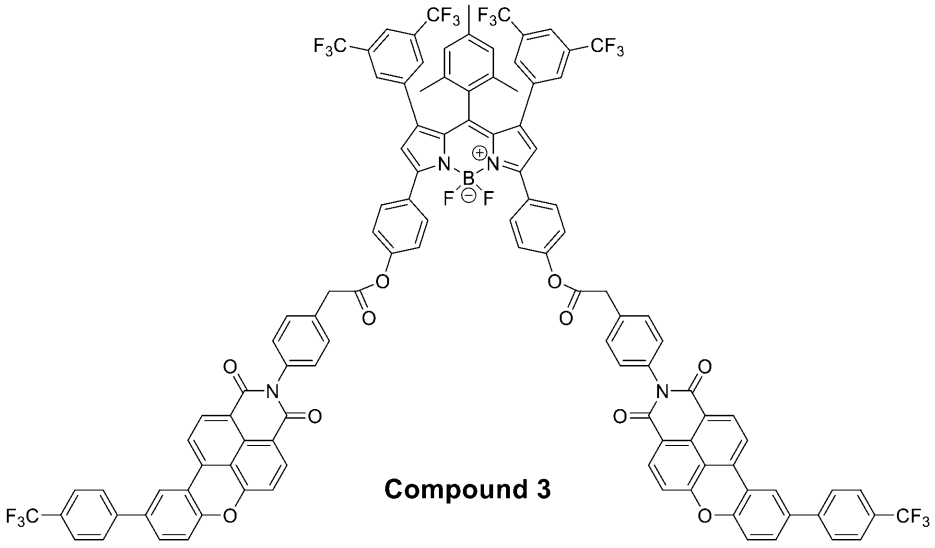
ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物２．３（０．１ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、０．３ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（５８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌する。得られた溶液をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して生成物を固体として得る。

【０１０９】

化合物３の合成

【化４６】





【０１１０】

化合物３：

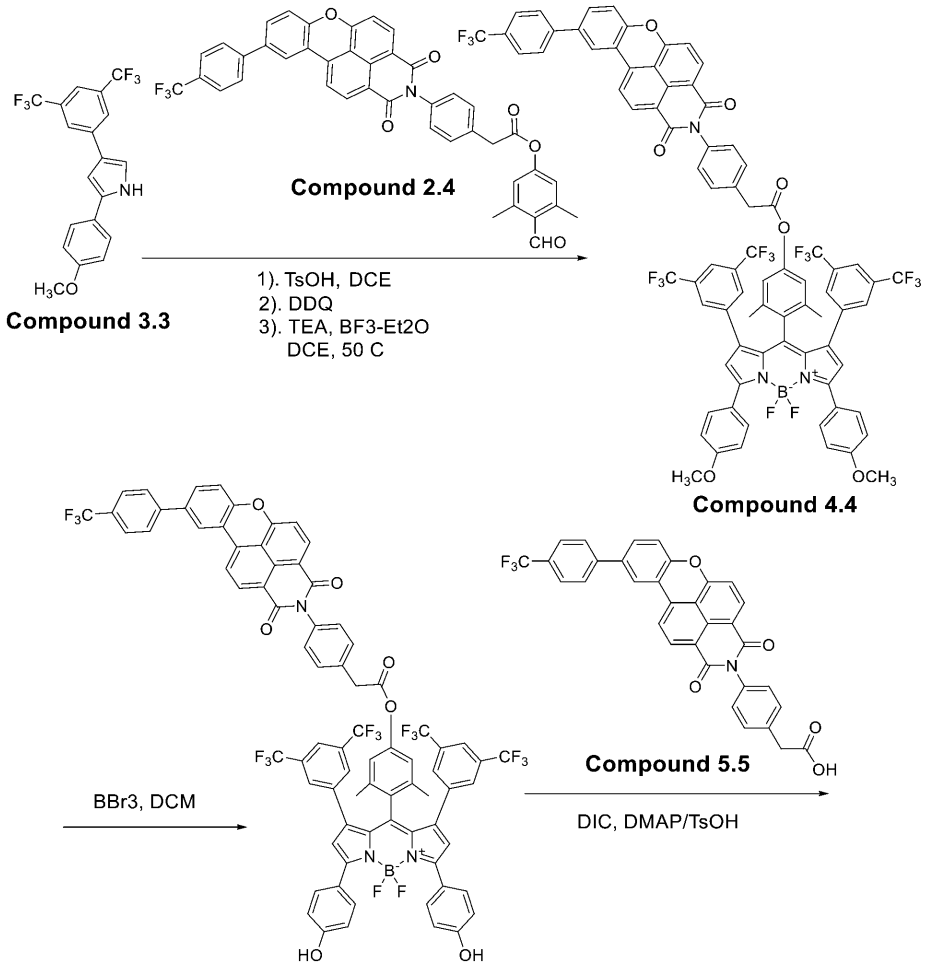
ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物７．７（下記参照、０．１ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、下記参照、０．３ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（５８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌する。得られた溶液をシリカゲルに

ロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して生成物を固体として得る。

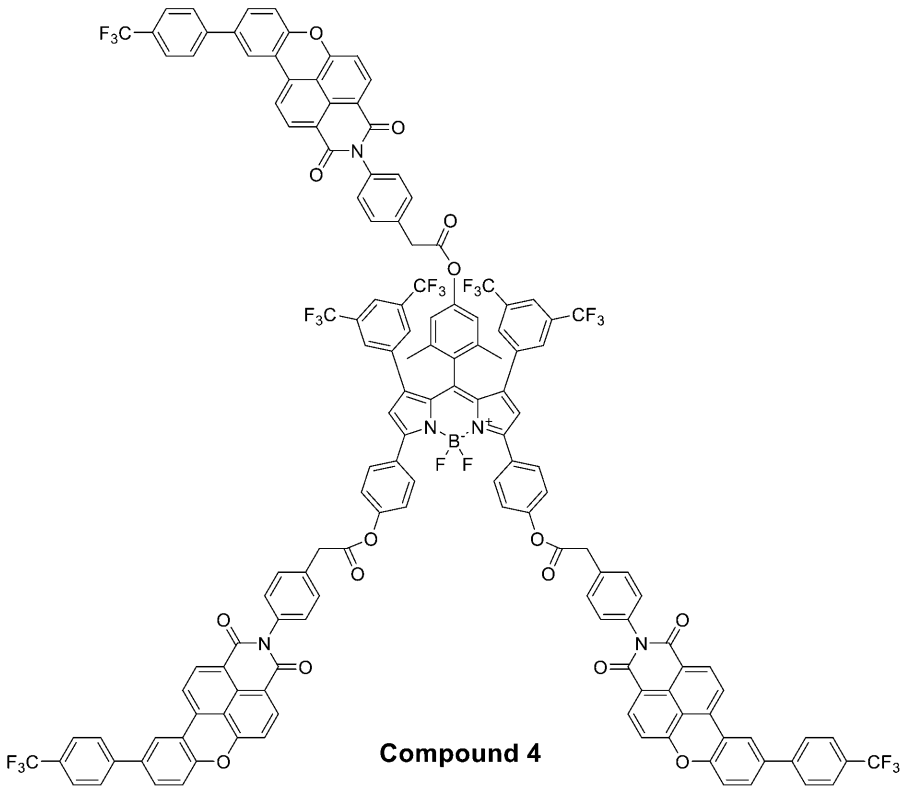
【０１１１】

化合物４の合成

【化４７】



【化４８】



【０１１２】

化合物４．４

２５ｍＬのＤＣＥ中の化合物３．３（１．３６ｍｍｏｌ）及び化合物２．４（０．６８ｍｍｏｌ）の混合物に、ｐ－ＴｓＯＨ（０．０５ｇ）を加え、アルゴン雰囲気下、６０℃で２４時間撹拌する。溶液を室温まで冷却し、次いで、ＤＤＱ（０．１７ｇ、０．７５ｍｍｏｌ）をこの溶液に加え、１時間撹拌する。０℃の得られた混合物に、ＴＥＡ（０．７５ｍＬ、５．２５ｍｍｏｌ）及びBF_3－Et_2O（２．０ｍＬ、１６．５ｍｍｏｌ）を０℃で加える。次いで、混合物を５０℃で１時間撹拌し、室温まで冷却する。得られた混合物を１００ｍＬのＤＣＭで希釈し、水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させ、シリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーのより精製する。所望のピークを収集し、溶媒を除去して暗紫色の固体を得る。

【０１１３】

化合物４．５

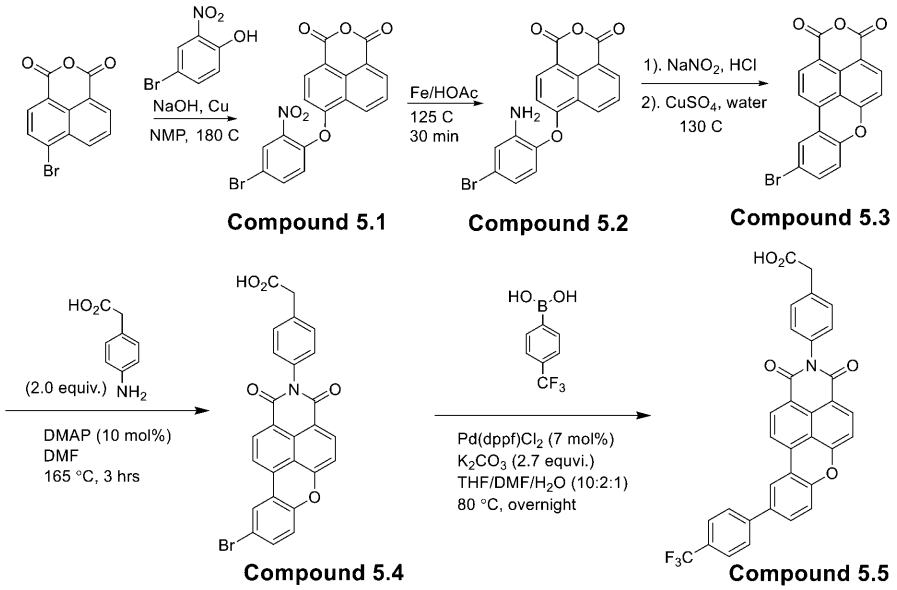
２０ｍＬの無水ＤＣＭ中の化合物４．４（１．０ｍｍｏｌ）の溶液に、BBr_3（１．１ｍｍｏｌ）を－７８℃で加える。混合物を－７８℃で２時間撹拌した後、水に注ぎ、ＤＣＭで抽出する。有機相を収集し、$MgSO_4$で乾燥させる。減圧で溶媒を除去した後、所望の生成物を得る。

【０１１４】

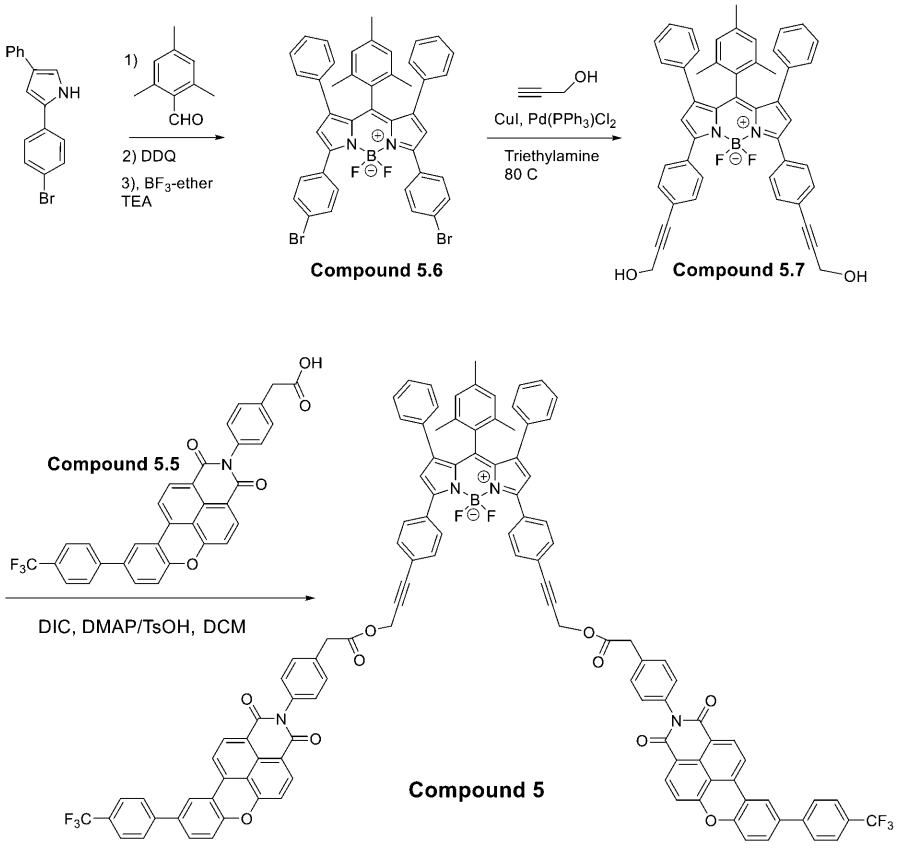
化合物４：

ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物４．５（０．１ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、０．３ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．６３ｍｍｏｌ）ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（５８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌する。得られた溶液をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望のピークを収集し、溶媒を除去して生成物を固体として得る。

【０１１５】
化合物５の合成
【化４９】



【化５０】



【０１１６】
化合物５．１：（６－（４－ブロモ－２－ニトロフェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：４－ブロモ－１，８－ナフタル酸無水物（２．７７ｇ、１０ｍｍｏｌ）、４－ブロモ－２－ニトロフェノール（３．２７ｇ、１５ｍｍｏｌ）の混合物を真空下で３０分間脱気し、次いで無水ＮＭＰ（５０ｍＬ）を加え、続いて水

酸化ナトリウム（０．２ｇ、５ｍｍｏｌ）及び銅粉末（０．３１８ｇ、５ｍｍｏｌ）を加えた。混合物にアルゴンを２０分間散布し、次いでアルゴン雰囲気下、１８０℃で一晩加熱した。室温まで冷却した後、この溶液に、５０ｍＬの２０％塩酸水溶液を滴下して加え、次いで、水５０ｍＬを加えた。得られた混合物を３時間静置し、次いで濾過して沈殿物を収集し、それを真空で乾燥させて４．６ｇの粗生成物を得た。粗生成物を３０ｍＬのアセトン中に分散させ、室温で一晩撹拌して不純物を溶解した。濾過し、真空で乾燥させると、所望の生成物として黄褐色の固体（化合物５．１）（３．３ｇ、８０％の収率）が得られた。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{18}H_9BrNO_6$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝４１３．９５；実測値：４１４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ－d_2）　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）。

【０１１７】

化合物５．２　（６－（２－アミノ－４－ブロモフェノキシ）－１Ｈ，３Ｈ－ベンゾ［ｄｅ］イソクロメン－１，３－ジオン）：酢酸（５０ｍＬ）中の化合物５．１（１．５ｇ、３．６ｍｍｏｌ）、鉄粉末（０．６０ｇ、１０．８ｍｍｏｌ）の混合物を、１２５℃で３０分間加熱した。室温まで冷却した後、この混合物に、撹拌しながら１００ｍＬの水を加えた。得られた混合物を濾過し、水で洗浄し、空気中そして真空で乾燥させて固体（化合物５．２）（１．３５ｇ、８２％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{18}H_{10}BrNO_4$についての計算値＝３８２．９８；実測値：３８３。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－d_6）　δ　９．０１～８．２６（ｍ，３Ｈ）、７．９６（ｓ，１Ｈ）、６．９３（ｄｄ，Ｊ＝８５．２，３６．５Ｈｚ，４Ｈ）、５．５４（ｓ，２Ｈ）。

【０１１８】

化合物５．３　（９－ブロモ－１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン）：化合物５．２（２．６５ｇ、６．９ｍｍｏｌ）を酢酸（５０ｍＬ）／水（１０ｍＬ）中に分散させ、０℃に冷却した。撹拌しながら、予冷した塩酸（２．８ｍＬ、３４．５ｍｍｏｌ）を加え、次いで１５ｍＬの水中の亜硝酸ナトリウム溶液（３．５７ｇ、５２ｍｍｏｌ）を０℃で滴下して加えた。全体を０℃で１時間撹拌した後、追加の漏斗に移し、１３０℃で１時間かけて硫酸銅溶液（１２ｇ、４７ｍｍｏｌ、１４０ｍＬの水中）に滴下した。室温まで冷却した後、沈殿物を濾過により収集し、水（１００ｍＬ×３）で洗浄し、次いでアセトン５０ｍＬ中で４０℃にて３０分間撹拌した。濾過し、空気中、次いで真空で乾燥させて、黄褐色の固体（化合物５．３）（１．７６ｇ、７０％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{18}H_8BrO_4$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝３６６．９５；実測値：３６７。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，d_2－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）。

【０１１９】

化合物５．４　（２－（４－（９－ブロモ－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：ＤＭＦ（８ｍＬ）中の化合物５．３（４００．０ｍｇ、１．１ｍｍｏｌ）、４－アミノフェニル酢酸（３２９．４ｍｇ、２．２ｍｍｏｌ）及びＤＭＡＰ（９．３ｍｇ、０．０８０ｍｍｏｌ）の混合物を室温で脱気した。次いで、混合物を１６５℃まで加熱し、この温度で３時間保持した。ＴＬＣ及びＬＣＭＳは観察可能な副反応を伴わずに約９５％の変換を示した。混合物を５０℃に冷却した。次いで、それをアセトン溶液（４０ｍＬ）に注ぎ、これを水氷浴によって予冷した。混合物を０℃で２時間保持し、次いで室温で一晩撹拌を維持した。固体を真空濾過により収集し、アセトン（４ｍＬ）で洗浄した。そして、それを真空オーブンにより１００℃で３時間乾燥させて、純粋な化合物５．４を黄褐色固体（３９５．０ｍｇ

、７３％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：$C_{26}H_{14}BrNO_5$（［Ｍ＋Ｈ］$^+$）についての計算値＝５００　実測値：５００。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，$CDCl_2CDCl_2$）　δ　８．６５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．６２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，１Ｈ）、８．２１（ｄｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．９９（ｂｓ，１Ｈ）、７．９５（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ）、７．６７（ｄｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，２．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．５３（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．３７（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．３２（ｍ，３Ｈ）、２．９４（ｓ，２Ｈ）。

【０１２０】

化合物５．５　（２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：ＴＨＦ／ＤＭＦ／H_2O（２２ｍｌ／４．４ｍｌ／２．２ｍｌ）中の化合物５．４（４００．０ｍｇ、０．８０ｍｍｏｌ）、４－（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸（２６２．２ｍｇ、１．６ｍｍｏｌ）、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（４１．０ｍｇ、０．０５６ｍｍｏｌ）及びK_2CO_3（２９８．０ｍｇ、２．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で脱気した。反応混合物を８０℃まで加熱し、この温度で一晩反応物を保持した。ＴＬＣを用いて反応をモニターした。完了後、０．１Ｎ　ＨＣｌ（１５０ｍｌ）及びＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ）の添加により反応物を後処理した。水相をＴＨＦ（１５０ｍｌ×３）で更に抽出した。合わせた有機相を無水Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーター下で濃縮し、溶離剤としてＥｔＯＡｃ中のＤＣＭ（０％→４０％、０．１％ＴＦＡを含む）を使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な化合物５．５を黄色／黄褐色固体（３６３．０ｍｇ、８０％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：$C_{33}H_{18}F_3NO_5$（［Ｍ＋Ｈ］$^+$）についての計算値＝５６６　実測値：５６６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－d_6）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）。

【０１２１】

化合物５．６．（３，７－ビス（４－ブロモフェニル）－５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４λ^4，５λ^4－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン）：

工程１：８０ｍＬの１，２－ジクロロエタン中の２－（４－ブロモフェニル）－４－フェニル－１Ｈ－ピロール（文献：Ｓｙｎｌｅｔｔ，　２０１６，　２７（１１），　１７３８－１７４２に従って合成；１．０ｇ、３．３６ｍｍｏｌ）、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド（メシトアルデヒドとも称される、０．２４９ｇ、１．６８ｍｍｏｌ）及びｐ－ＴｓＯＨ・H_2O（１００ｍｇ）の混合物を脱気し、次いで６０℃で４０時間加熱した。ＬＣＭＳ分析は、主要生成物がｍ／ｅ$^+$＝７２７のピークを有する所望の生成物であることを示す。

【０１２２】

工程２：室温において、工程１から得られた混合物にＤＤＱ（４５４ｍｇ、２ｍｍｏｌ）を加え、全体を室温で１時間撹拌した。ＬＣＭＳ分析は、出発物質がｍ／ｅ$^-$＝７２４のピークを有する所望の生成物に完全に変換されたことを示す。

【０１２３】

工程３：氷浴冷却を用いて、トリエチルアミン（０．８５ｍＬ、６ｍｍｏｌ）及びBF_3－ジエチルエーテレート（１．１ｍＬ、９ｍｍｏｌ）を工程２からの混合物に加えた。全体を５０℃で１時間加熱し、次いでトリエチルアミン（０．５ｍＬ）及びBF_3－ジエチルエーテレート（０．５ｍＬ）を更に加え、混合物を更に１時間加熱した。ＬＣＭＳ分析は、反応がｍ／ｅ$^-$＝７７２の主ピークで完了したことを示す。混合物を５０ｍＬのジクロロメタンで希釈し、水で２回洗浄し、ブラインで１回洗浄した。有機相を収集して１

００ｍＬに濃縮し、次いでシリカゲルにロードし、ヘキサン／ジクロロメタン（グラジエント４０％→１００％ジクロロメタン）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主な画分を収集して減圧下で濃縮し、溶媒を除去して固体を得て、これをメタノールで洗浄し、次いで濾過して空気中で乾燥させ、紫色の固体（１．０６ｇ、８１．６％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，クロロホルム－ｄ）　δ　７．８１～７．７３（ｍ，４Ｈ）、７．６１～７．５４（ｍ，４Ｈ）、６．９７～６．９０（ｍ，２Ｈ）、６．８５（ｄｄ，Ｊ＝８．３，６．９Ｈｚ，４Ｈ）、６．７８～６．７１（ｍ，４Ｈ）、６．４２（ｓ，２Ｈ）、６．００（ｓ，２Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）、１．８５（ｓ，３Ｈ）．ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{42}H_{31}BBr_2F_2N_2$についての計算値：７７２．１；実測値：７７２。

【０１２４】

化合物５．７　（３，３’－（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－１－オール））：５ｍＬのトリエチルアミン中の化合物５．６（２００ｍｇ、０．２５８ｍｍｏｌ）、ＣｕＩ（１０ｍｇ、０．０５２ｍｍｏｌ）、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$（３６ｍｇ、０．０５２ｍｍｏｌ）、及びプロパルギルアルコール（５６ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）の混合物を脱気し、次いでアルゴン雰囲気下、８０℃で一晩加熱した。得られた混合物を２００ｍＬのＤＣＭで希釈した。ＤＣＭ溶液を０．１Ｎ　ＨＣｌ水溶液（１００ｍＬ）及び水（１００ｍＬ）で洗浄し、次いでシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／酢酸エチル（０％から５０％酢酸エチル）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集して減圧下で濃縮し、赤色の固体（化合物５．７）（１５０ｍｇ、８０．４％の収率）を得た。

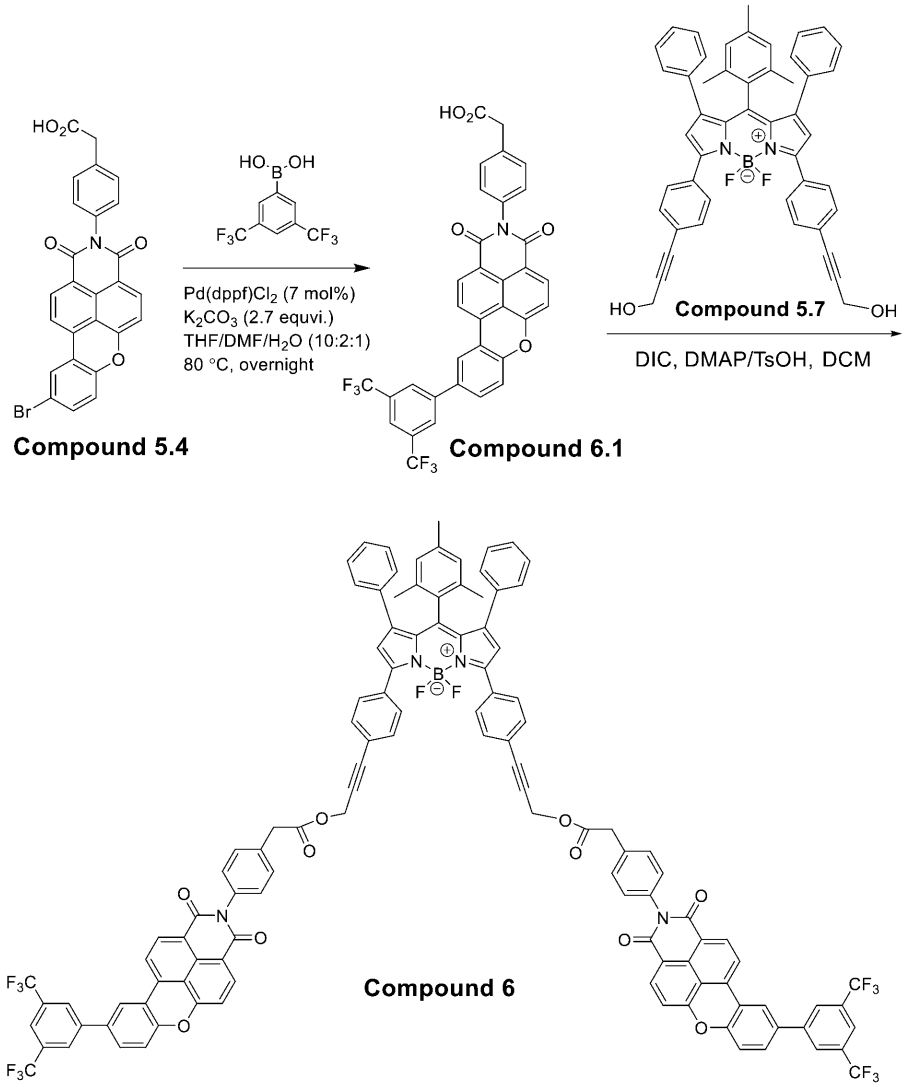
【０１２５】

化合物５　（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＤＣＭ（８ｍＬ）中の化合物５．７（３０ｍｇ、０．０４１５ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物５．５、７０ｍｇ、０．１２４ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（２９ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌した。得られた混合物をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望のピークを収集し、溶媒を除去すると、生成物が固体（化合物５）（２０ｍｇ、２６％の収率）として得られるはずである。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{114}H_{69}BF_8N_4O_{10}$についての計算値：１８１６．５０；実測値：１８１６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　８．５０（ｄｄ，Ｊ＝１４．５，８．１Ｈｚ，４Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝２．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．９１（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．８３（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，４Ｈ）、７．７５～７．６１（ｍ，１０Ｈ）、７．４９（ｄｄ，Ｊ＝１８．５，８．２Ｈｚ，８Ｈ）、７．３９（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，２Ｈ）、７．２４（ｔ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，６Ｈ）、６．８７（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ）、６．７７（ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，４Ｈ）、６．６６（ｄ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，４Ｈ）、６．４１（ｓ，２Ｈ）、５．９５（ｓ，２Ｈ）、４．９３（ｓ，４Ｈ）、３．７６（ｓ，４Ｈ）、１．８８（ｓ，６Ｈ）、１．７７（ｓ，３Ｈ）。

【０１２６】

化合物６の合成

【化５１】

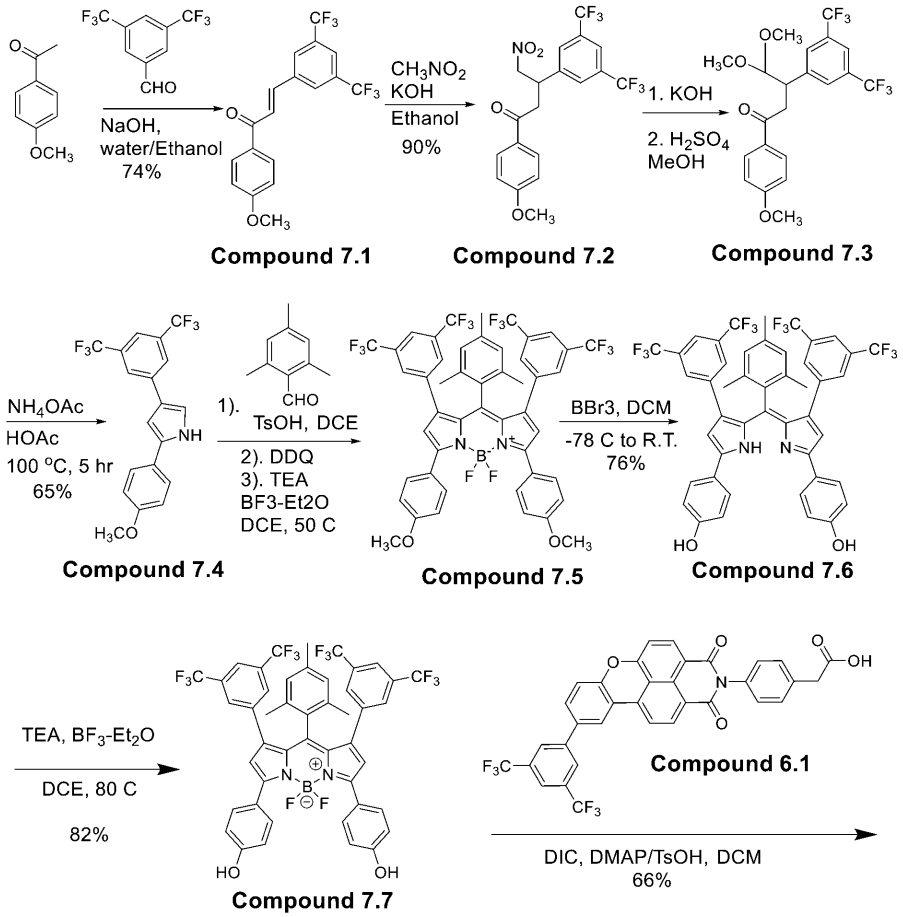


【０１２７】

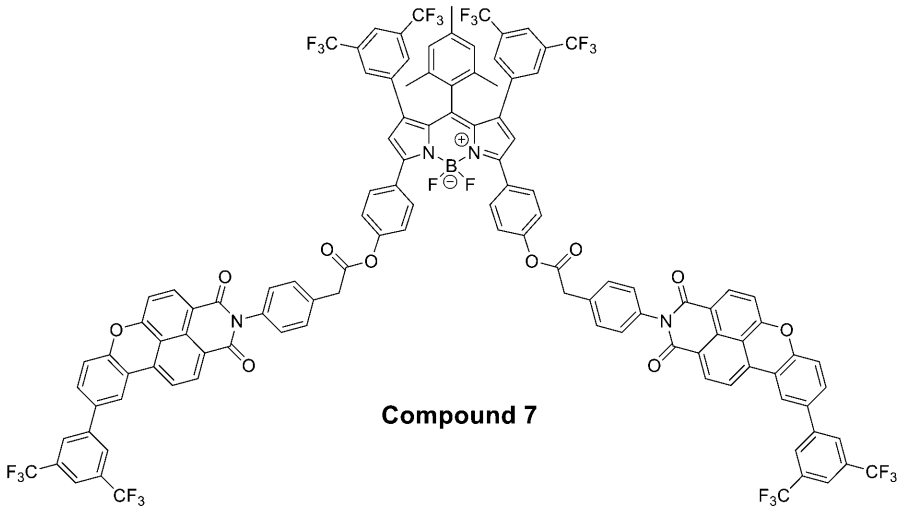
化合物６．１　（２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：１００ｍＬバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルにＴＨＦ／ＤＭＦ／$Ｈ_2Ｏ$（２２ｍｌ／４．４ｍｌ／２．２ｍｌ）中の化合物５．４（４００．０ｍｇ、０．８０ｍｍｏｌ）、３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸（２６２．２ｍｇ、１．６ｍｍｏｌ）、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）$Ｃｌ_2$（４１．０ｍｇ、０．０５６ｍｍｏｌ）及び$Ｋ_2ＣＯ_3$（４１２．６ｍｇ、２．２ｍｍｏｌ）を導入し、室温で脱気した。反応混合物を８０℃まで加熱し、この温度で一晩反応物を保持した。ＴＬＣを用いて反応をモニターした。完了後、０．１Ｎ　ＨＣｌ（１５０ｍｌ）及びＥｔＯＡｃ（１５０ｍｌ）の添加により反応物を後処理した。水相を更にＴＨＦ（１５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相を無水$Ｎａ_2ＳＯ_4$で乾燥し、ロータリーエバポレーター下で濃縮し、溶離剤としてＥｔＯＡｃ中のＤＣＭ（０％→４０％、０．１％ＴＦＡを含む）を使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な化合物６．１を黄色／黄褐色固体（３１１．０ｍｇ、６１％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：$Ｃ_{34}Ｈ_{17}Ｆ_6ＮＯ_5$（$[Ｍ＋Ｈ]^+$）についての計算値＝６３４　実測値：６３４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ６）８．７３（ｍ，１Ｈ）、８．４６（ｍ，５Ｈ）、８．１０（ｍ，２Ｈ）、７．５７（ｍ，１Ｈ）、７．４２（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．４０（ｍ，１Ｈ）、７．３０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、３．７２（ｓ，２Ｈ）。

【０１２８】
化合物６　（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（９－（３，５－ビス－（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：１０ｍＬ無水ＤＣＭ中の化合物５．７（９３ｍｇ、０．１２９ｍｍｏｌ）、２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物６．１）（３２５ｍｇ、０．５１４ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．２ｍＬ、１．２６ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（６１ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌した。得られた溶液をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、減圧下で濃縮し、次いで５％の水を含むＭｅＯＨでトリチュレートして生成物を砕いた。所望の生成物を濾過により収集し、空気中で暗赤褐色の固体（化合物６）（１００ｍｇ、４８．６％の収率）として乾燥させた。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）δ　８．５３（ｄｄ，Ｊ＝１４．６，８．１Ｈｚ，４Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，２Ｈ）、７．９７（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，６Ｈ）、７．９０～７．７８（ｍ，６Ｈ）、７．６８（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．５７～７．３８（ｍ，１０Ｈ）、７．２５（ｄｄ，Ｊ＝１７．０，８．３Ｈｚ，６Ｈ）、６．８７（ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ，２Ｈ）、６．７７（ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，４Ｈ）、６．７０～６．５８（ｍ，４Ｈ）、６．４１（ｓ，２Ｈ）、４．９３（ｓ，４Ｈ）、３．７６（ｓ，４Ｈ）、１．８８（ｓ，６Ｈ）、１．７７（ｓ，３Ｈ）。
【０１２９】
化合物７の合成

【化５２】



【化５３】



【０１３０】

化合物７．１　（（Ｅ）－３－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１－（４－メトキシフェニル）プロパ－２－エン－１－オン）：１０ｍＬエタノール中の３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド（１．２１ｇ、５ｍｍｏｌ）、４’－メトキシアセトフェノン（０．７５ｇ、５ｍｍｏｌ）の溶液に、氷浴で予冷したＮａＯＨ水溶液（５ｍＬ水中０．５ｇ）を加えた。得られた混合物を室温で２０分間撹拌したところ、白い沈殿物が観察された。混合物に５ｍＬの水を加え、更に１０分間撹拌し、得られた懸濁液を濾過し、空気中で乾燥させた後、白色の固体（化合物７．１）（１．３８ｇ、

７４％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　８．０２～７．９４（ｍ，４Ｈ）、７．８２（ｓ，１Ｈ）、７．７１（ｄ，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）、７．５６（ｄ，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）、６．９８～６．９１（ｍ，２Ｈ）、３．８２（ｓ，３Ｈ）、１．５１（ｓ，２Ｈ）。

【０１３１】

化合物７．２　（３－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１－（４－メトキシフェニル）－４－ニトロブタン－１－オン）：化合物７．１（４．２３３ｇ、１１．３ｍｍｏｌ）、ニトロメタン（１０ｍＬ、１８６ｍｍｏｌ）、及びＫＯＨ（１５０ｍｇ、２．６８ｍｍｏｌ）の混合物にアルゴンを１０分間散布し、次いで７０℃で３０分間加熱した。得られた混合物を３００ｍＬの水に注ぎ、ＥＡで抽出した。有機相を収集し、$MgSO_4$で乾燥させ、次いで溶媒を除去して液体（化合物７．２）（５．２１ｇ、定量的収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{19}H_{16}F_6NO_4$についての計算値：４３６．０９（Ｍ＋Ｈ）；実測値：４３６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．８７～７．７８（ｍ，２Ｈ）、７．７８～７．６６（ｍ，３Ｈ）、６．９１～６．８２（ｍ，２Ｈ）、４．８４（ｄｄ，Ｊ＝１３．２，５．９Ｈｚ，１Ｈ）、４．６７（ｄｄ，Ｊ＝１３．２，８．７Ｈｚ，１Ｈ）、４．３３～４．２２（ｍ，１Ｈ）、３．７９（ｓ，３Ｈ）、３．３４（ｄ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，２Ｈ）。

【０１３２】

化合物７．３　（３－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－４，４－ジメトキシ－１－（４－メトキシフェニル）ブタン－１－オン）：８０ｍＬのＴＨＦ／５０ｍＬのＭｅＯＨ中の化合物７．２（１１ｍｍｏｌ）の溶液に、ＫＯＨ粉末（１．２３ｇ、２２ｍｍｏｌ）を０℃で加え、混合物を０℃で１０分間撹拌し、次いで追加の漏斗に移した。溶液を１２ｍＬの濃H_2SO_4を含むメタノール（５０ｍＬ）の溶液に０℃で１時間かけて滴下して加えた。得られた混合物を０℃で更に１時間撹拌し、次いで３００ｇの氷に注いだ。混合物をＥＡ（２００ｍｌ×２）で抽出した。有機相を収集し、ブラインで洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。固体を濾別した後、溶媒を減圧下で除去して液体（化合物７．３）（４．５ｇ、９０％の収率）を得て、これを更に精製せずに次の工程に進んだ。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{21}H_{19}F_6O_4$についての計算値：４４９．１３（Ｍ－Ｈ）；実測値：４４９。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．８６～７．８１（ｍ，２Ｈ）、７．７５～７．７０（ｍ，２Ｈ）、７．６５（ｓ，１Ｈ）、６．８７～６．８２（ｍ，２Ｈ）、４．３５（ｄ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，１Ｈ）、３．７７（ｓ，３Ｈ）、３．７７～３．７１（ｍ，１Ｈ）、３．４９（ｄｄ，Ｊ＝１７．８，４．７Ｈｚ，１Ｈ）、３．３１（ｓ，３Ｈ）、３．２６（ｓ，３Ｈ）。

【０１３３】

化合物７．４　（４－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－２－（４－メトキシフェニル）－１Ｈ－ピロール）：酢酸（２０ｍＬ）中の化合物７．３（１０ｍｍｏｌ）、NH_4OAc（３．８５ｇ、５０ｍｍｏｌ）の混合物を１００℃で５時間加熱した。得られた混合物を３００ｍＬの水に注ぎ、ＥＡ（２００ｍＬ）で抽出し、ブラインで洗浄し、シリカゲルにドライロードし（ｄｒｉｅｄ　ｌｏａｄｅｄ）、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを採取し、溶媒を除去して青みがかった固体（２．５ｇ、６５％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{19}H_{14}F_6NO$についての計算値：３８６．０９（Ｍ＋Ｈ）；実測値：３８６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　８．４９（ｓ，１Ｈ）、７．８７（ｓ，２Ｈ）、７．５８（ｓ，１Ｈ）、７．４４～７．３７（ｍ，２Ｈ）、７．１９～７．１３（ｍ，１Ｈ）、６．９３～６．８５（ｍ，２Ｈ）、６．６９～６．６４（ｍ，１Ｈ）、３．７７（ｓ，３Ｈ）。

【０１３４】

化合物７．５　（１，９－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－３，７－ビス（４－メトキシフェニル）－５Ｈ－４ｌ

４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン）：
工程１：触媒として０．０５ｇのＴｓＯＨを含む２５ｍＬのＤＣＥ中の化合物７．４（０．５２４ｇ、１．３６ｍｍｏｌ）、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド（０．１０１ｇ、０．６８ｍｍｏｌ）の混合物を脱気し、６０℃で一晩加熱した。ＬＣＭＳ分析は、ｍ／ｅ$^{+}$＝９０１の１つの主ピークで反応が完了したことを示す。

【０１３５】

工程２：得られた上記の混合物に、ＤＤＱ（０．２２ｇ、０．９７ｍｍｏｌ）を加え、室温で３０分間撹拌した。ＬＣＭＡ分析は、ｍ／ｅ$^{-}$＝８９８を有する主ピークが１つあることを示す。

【０１３６】

工程３：上記の溶液に、ＴＥＡ（１．０ｍＬ）、BF_3－Et_2O（２ｍＬ）を加え、次いで５０℃で１時間加熱した。得られた混合物をＤＣＭ（２００ｍＬ）で希釈し、水で洗浄し、次いでシリカゲルにロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望のピークを収集し、溶媒を除去して青色の固体（４００ｍｇ、６２％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{48}H_{33}BF_{14}N_2O_2$についての計算値：９３６．２４；実測値：９４６。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ） δ ７．８９～７．８３（ｍ，４Ｈ）、７．３８（ｓ，２Ｈ）、７．２１～７．１６（ｍ，４Ｈ）、６．９７～６．９１（ｍ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、５．９４（ｓ，２Ｈ）、３．８１（ｓ，６Ｈ）、１．９２（ｓ，６Ｈ）、１．６９（ｓ，３Ｈ）。

【０１３７】

化合物７．６ （（Ｚ）－４－（３－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－２－（３－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－５－（４－ヒドロキシフェニル）－１Ｈ－ピロール－２－イル）（メシチル）メチレン）－２Ｈ－ピロール－５－イル）フェノール）：１０ｍＬの無水ＤＣＭ中の化合物７．５（２１５ｍｇ、０．２２７ｍｍｏｌ）の溶液に、－７８℃でBBr_3（０．１５ｍＬ、１．５ｍｍｏｌ）を加えた。全体を－７８℃から室温まで一晩撹拌した。混合物に１０ｍＬのＭｅＯＨを加えて、過剰なBBr_3をクエンチした。混合物を室温で２時間撹拌し、次いで１００ｍＬのＤＣＭで希釈し、水で洗浄し、次いで約２０ｍＬに濃縮した。溶液にヘキサン（３０ｍＬ）を加えて所望の生成物を沈殿させた。濾過して空気中で乾燥させ、緑色の黄金色の固体（１５０ｍｇ、７６％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{46}H_{30}F_{12}N_2O_2$についての計算値：８７０．２１；実測値：８７０。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＭｅＯＤ） δ ８．１０（ｄ，Ｊ＝１２．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．９５（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．８４～７．７３（ｍ，３Ｈ）、７．６０（ｓ，１Ｈ）、７．５３（ｓ，２Ｈ）、７．４９（ｓ，１Ｈ）、７．２９（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，２Ｈ）、７．０３（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ）、６．９１（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）、６．８１（ｄ，Ｊ＝８．５Ｈｚ，２Ｈ）、６．７２（ｓ，１Ｈ）、６．１１（ｓ，１Ｈ）、２．１４（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，３Ｈ）、２．０９（ｓ，３Ｈ）、１．９６（ｓ，３Ｈ）。

【０１３８】

化合物７．７ （４，４’－（１，９－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ジフェノール）：１０ｍＬのＤＥＣ中の化合物７．６（１４０ｍｇ、０．１６ｍｍｏｌ）の混合物に、室温でＴＥＡ（０．１５４ｍＬ、１ｍｍｏｌ）、BF_3－Et_2O（０．１８５ｍＬ、１．５ｍｍｏｌ）を加えた。得られた混合物を６０℃で２時間加熱した。室温まで冷却した後、混合物をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から２０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、減圧下で溶媒を除去して暗青色の固体（１２０ｍｇ、８２％の収率）を得た。ＬＣＭＡ（ＡＰＣＩ－）：$C_{46}H_{29}BF_{14}N_2O_2$についての計算値：９１８．２１；実測値：９１８。^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ） δ ７．８５～７．７７（ｍ，４Ｈ）、７．３８（ｓ

，２Ｈ）、７．２０～７．１５（ｍ，４Ｈ）、６．９１～６．８３（ｍ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、５．９４（ｓ，２Ｈ）、５．９１（ｓ，１８Ｈ）、５．０９（ｓ，２Ｈ）、１．９２（ｓ，６Ｈ）、１．６９（ｓ，３Ｈ）。

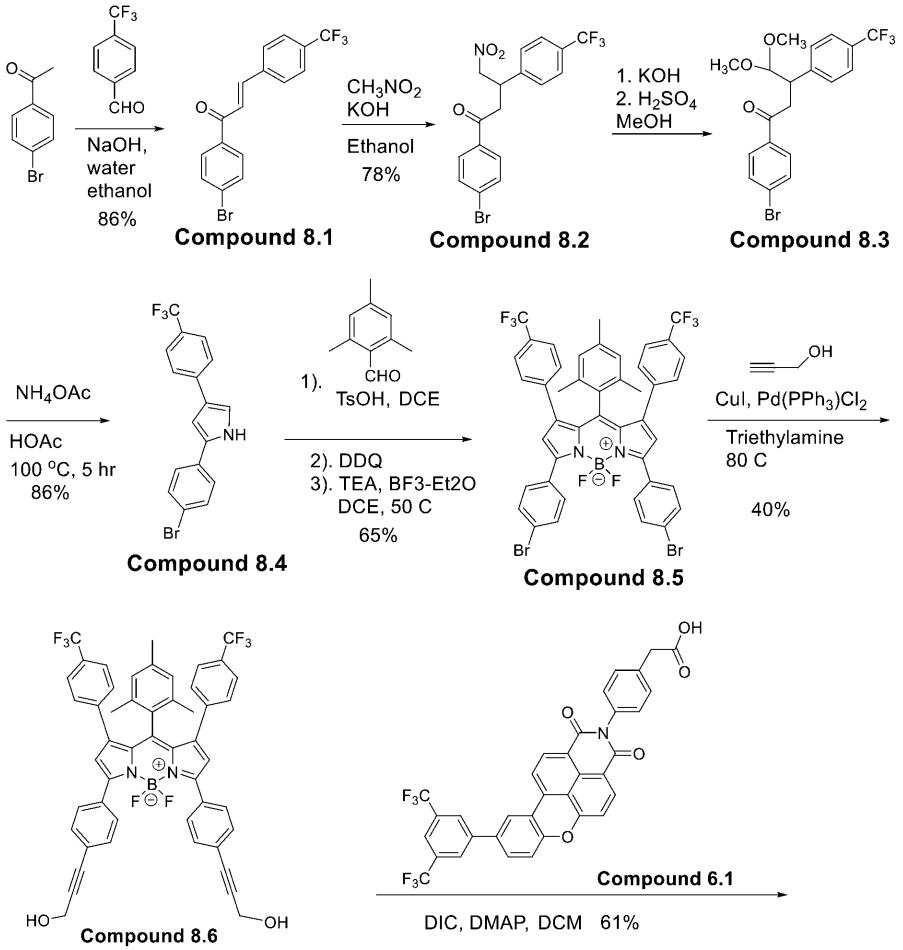
【０１３９】

化合物７　（１，９－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン）ビス（２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物７．７（８０ｍｇ、０．０８７ｍｍｏｌ）、２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物６．１）（２２０ｍｇ、０．３４８ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ／ＴｓＯＨ塩（２９ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌した。得られた混合物を２０ｍＬのＤＣＭで希釈し、次いでシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、減圧下で濃縮し、次いでＭｅＯＨでトリチュレートし、固体をクラッシュアウトした。濾過して空気中で乾燥させた後、暗紫色の結晶性固体（１２３ｍｇ、６６％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　８．５９～８．３９（ｍ，４Ｈ）、８．０９（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，２Ｈ）、７．９７（ｓ，４Ｈ）、７．９２（ｄｄ，Ｊ＝８．４，６．０Ｈｚ，６Ｈ）、７．８５（ｓ，２Ｈ）、７．７２（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．５６（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，４Ｈ）、７．４６（ｄ，Ｊ＝８．６Ｈｚ，２Ｈ）、７．３９（ｓ，２Ｈ）、７．３０（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ）、７．２７～７．１６（ｍ，１０Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、５．９６（ｓ，２Ｈ）、３．９５（ｓ，４Ｈ）、１．９４（ｓ，６Ｈ）、１．７０（ｓ，３Ｈ）。

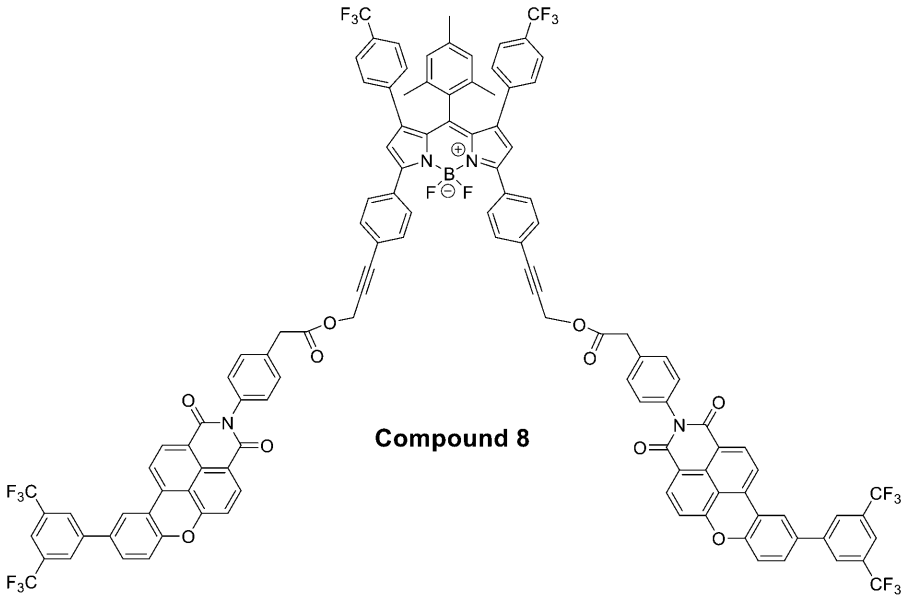
【０１４０】

化合物８の合成

【化５４】



【化５５】



【０１４１】

化合物８．１　（（Ｅ）－１－（４－ブロモフェニル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）プロパ－２－エン－１－オン）：４－トリフルオロメチルベンズアルデヒド（８７０ｍｇ、５ｍｍｏｌ）及び４－ブロモアセトフェノン（９９５ｍｇ、５ｍｍｏｌ）を１０ｍＬエタノールに溶解した。溶液に水酸化ナトリウム溶液（５ｍＬ水中０．５ｇ

）を室温で滴下して加えた。すぐに白い沈殿物が形成された。混合物を１５分間撹拌し、濾過し、２０ｍＬエタノール／水（１：１体積／体積）で洗浄して白色の固体を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{16}H_{10}BrF_3O$についての計算値：３５３．９９；実測値：３５４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．８５～７．７７（ｍ，２Ｈ）、７．７６～７．６５（ｍ，３Ｈ）、７．６１（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．５Ｈｚ，４Ｈ）、７．４４（ｄ，Ｊ＝１５．７Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１４２】

化合物８．２　（１－（４－ブロモフェニル）－４－ニトロ－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン）：１５ｍＬエタノール中の（Ｅ）－１－（４－ブロモフェニル）－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）プロパ－２－エン－１－オン（化合物８．１、１．５ｇ、４．２ｍｍｏｌ）、ニトロメタン（２．７ｍＬ、５０ｍｍｏｌ）、ＫＯＨ（４７ｍｇ、０．８ｍｍｏｌ）の混合物を１分間超音波処理し、次いで、７０℃で３０分間加熱した。得られた溶液を水（１００ｍＬ）に注ぎ、酢酸エチル（５０ｍＬで３回）で抽出した。有機相を収集し、シリカゲルにドライロードし、ヘキサン／ＥＡ（０％から２５％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、溶媒を除去して無色の液体（化合物８．２）（１．３６ｇ、７７．８％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{17}H_{13}BrF_3NO_3$についての計算値：４１５．００；実測値：４１５。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．７３～７．６５（ｍ，２Ｈ）、７．５９～７．５０（ｍ，４Ｈ）、７．３４（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ）、４．７７（ｄｄ，Ｊ＝１２．８，６．３Ｈｚ，１Ｈ）、４．６３（ｄｄ，Ｊ＝１２．８，８．４Ｈｚ，１Ｈ）、４．２４～４．１３（ｍ，１Ｈ）、３．４１～３．２５（ｍ，２Ｈ）。

【０１４３】

化合物８．３　（１－（４－ブロモフェニル）－４，４－ジメトキシ－３－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ブタン－１－オン）：８０ｍＬのＴＨＦ／５０ｍＬのＭｅＯＨ中の化合物８．２（４．１６ｇ、１０ｍｍｏｌ）の溶液に、０℃でＫＯＨ粉末（１．１２ｇ、２０ｍｍｏｌ）を加えた。混合物を室温で１０分間撹拌し、次いで追加の漏斗に移した。この溶液を、１２ｍＬの濃H_2SO_4を含むＭｅＯＨ（５０ｍＬ）の溶液に１時間かけて滴下して加えた。得られた混合物を０℃で更に１時間撹拌した後、３００ｇの氷にゆっくりと注いだ。氷と有機物の混合物を酢酸エチル（２００ｍＬ×２）で抽出した。有機相を１０％K_2CO_3水溶液（１００ｍＬ）、ブライン（１００ｍＬ）で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。固体を濾別した後、溶液を減圧下で濃縮して液体（４．２ｇ、９０％の収率）を得て、これを更に精製せずに次の工程に進んだ。

【０１４４】

化合物８．４　（２－（４－ブロモフェニル）－４－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－ピロール）：２０ｍＬの酢酸中の化合物８．３（４．０ｇ、９．２８ｍｍｏｌ）、酢酸アンモニウム（３．５４ｇ、４６ｍｍｏｌ）の混合物を１００℃で５時間加熱した。室温まで冷却した後、反応混合物を水（２００ｍＬ）で後処理し、酢酸エチル（２５０ｍＬ）で抽出した。有機相を収集してブラインで洗浄し、シリカゲルにドライロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、溶媒を除去した後、青みがかった固体を所望の生成物（化合物８．４）（２．７ｇ、８６％の収率）として得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ＋）：$C_{17}H_{12}BrF_3N$についての計算値：３６６．００（Ｍ＋Ｈ）；実測値：３６６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　８．５４（ｓ，１Ｈ）、７．６２～７．５０（ｍ，４Ｈ）、７．５０～７．４２（ｍ，２Ｈ）、７．３９～７．２８（ｍ，２Ｈ）、７．１６（ｄｄ，Ｊ＝２．８，１．７Ｈｚ，１Ｈ）、６．７６（ｄｄ，Ｊ＝２．８，１．７Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１４５】

化合物８．５　（３，７－ビス（４－ブロモフェニル）－５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４

－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン）：
工程１：無水ＤＣＥ（２５ｍＬ）中の化合物８．４（０．５ｇ、１．３６ｍｍｏｌ）、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド（０．１０１ｇ、０．６８ｍｍｏｌ）、ＴｓＯＨ（０．０５ｇ）の混合物を、アルゴン下、６０℃で一晩加熱した。ＬＣＭＳ分析は、縮合反応が完了したことを示す。

【０１４６】

工程２：上記の溶液にＤＤＱ（０．２７ｇ、０．１２ｍｍｏｌ）を加え、室温で４５分間撹拌した。ＬＣＭＳ分析は、酸化反応が完了したこと示す。

【０１４７】

工程３：上からの混合物に、室温でＴＥＡ（０．７５ｍＬ、５．２５ｍｍｏｌ）、BF_3－Et_2O（２．０ｍＬ、１６．５ｍｍｏｌ）を加えた。得られた混合物を５０℃で１時間加熱した。室温まで冷却した後、混合物を１００ｍＬのＤＣＭで希釈し、水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させ、次いでシリカゲルにロードし、ヘキサン／ＤＣＭ（０％から５０％ＤＣＭ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主ピークを収集し、減圧下で溶媒を除去して暗紫色の固体（４００ｍｇ、６５％の収率）を得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{44}H_{29}BBr_2F_8N_2$についての計算値：９０６．０７；実測値：９０６。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ｄ２－ＴＣＥ）　δ　７．８０～７．６７（ｍ，４Ｈ）、７．５８～７．４７（ｍ，４Ｈ）、７．０４（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ）、６．７９（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，４Ｈ）、６．４２（ｓ，２Ｈ）、５．９３（ｓ，２Ｈ）、１．８７（ｓ，６Ｈ）、１．７６（ｓ，３Ｈ）。

【０１４８】

化合物８．６　（３，３’－（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－１－オール））：８ｍＬのＴＥＡ中の化合物８．５（２２０ｍｇ、０．２４２ｍｍｏｌ）、ＣｕＩ（１０ｍｇ、０．０５２ｍｍｏｌ）、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$（３６ｍｇ、０．０５２ｍｍｏｌ）、プロパ－２－イン－１－オール（５６ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）の混合物を、凍結融解プロトコルで３回脱気し、次いでアルゴン下、８０℃で一晩加熱した。得られた混合物をＤＣＭ（１００ｍＬ）で希釈し、０．１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で洗浄した。有機相を収集し、シリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から５０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。溶媒を除去した後、暗色の固体を所望の生成物（化合物８．６、６０ｍｇ、４０％の収率）として得た。ＬＣＭＳ（ＡＰＣＩ－）：$C_{50}H_{35}BF_8N_2O_2$についての計算値：８５８．２７；実測値；８５８。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　７．９０～７．７６（ｍ，４Ｈ）、７．５２～７．４０（ｍ，４Ｈ）、７．０４（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ）、６．７９（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、５．９３（ｓ，２Ｈ）、４．４５（ｄ，Ｊ＝５．６Ｈｚ，４Ｈ）、１．８７（ｓ，６Ｈ）、１．７６（ｓ，３Ｈ）。

【０１４９】

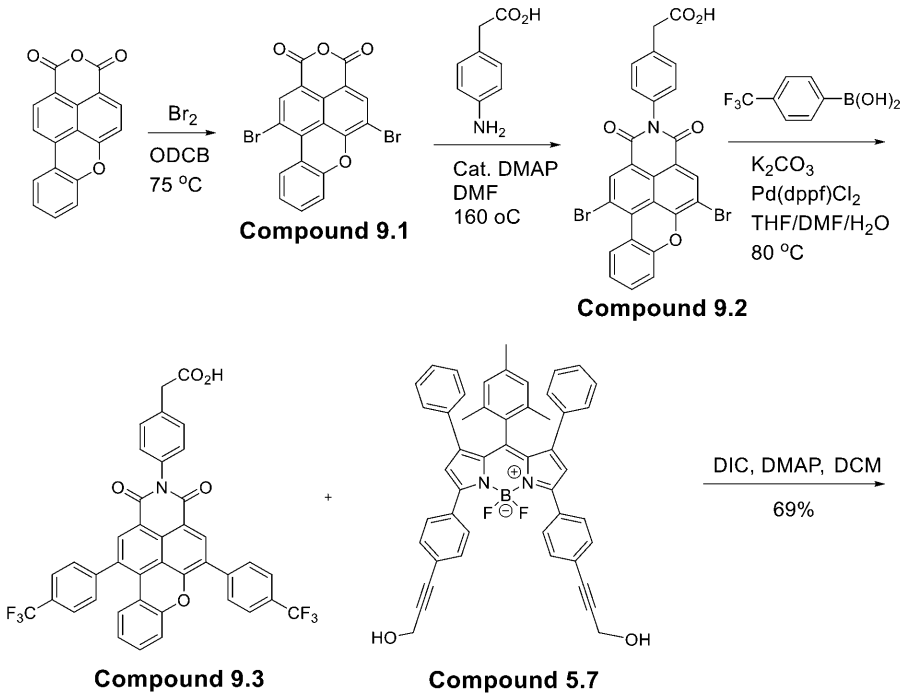
化合物８　（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）イル）ビス（２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：１０ｍＬ無水ＤＣＭ中の化合物８．６（６０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物６．１、１７６ｍｇ、０．２８ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（２４ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）の混合物を室温で一晩撹拌した。得られた溶液を２０ｍＬのＤＣＭで

希釈し、シリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。所望の主ピークを収集し、減圧下で濃縮し、次いでＭｅＯＨでトリチュレートして暗色の固体（９０ｍｇ、６１％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　８．５３（ｄｄ，Ｊ＝１５．４，８．１Ｈｚ，４Ｈ）、８．１２（ｄ，Ｊ＝２．２Ｈｚ，２Ｈ）、８．０４～７．９３（ｍ，６Ｈ）、７．９１～７．７９（ｍ，６Ｈ）、７．６９（ｄｄ，Ｊ＝８．６，２．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．５９～７．３９（ｍ，１０Ｈ）、７．３１～７．１７（ｍ，６Ｈ）、７．０４（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ）、６．７９（ｄ，Ｊ＝７．９Ｈｚ，４Ｈ）、６．４６（ｓ，２Ｈ）、５．９３（ｓ，２Ｈ）、４．９３（ｓ，４Ｈ）、３．７６（ｓ，４Ｈ）、１．８７（ｓ，６Ｈ）、１．７６（ｓ，３Ｈ）。

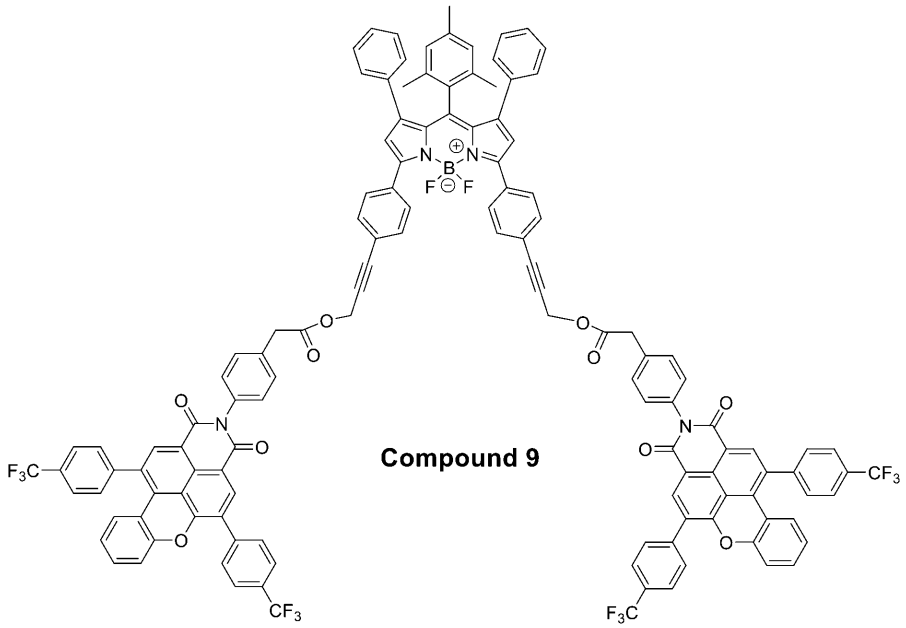
【０１５０】

化合物９の合成

【化５６】



【化５７】



【０１５１】

化合物９．１　（５，１１－ジブロモ－１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン）：２Ｌの２つ口丸底フラスコに撹拌子を入れ、長いフィン付き凝縮器を取り付けた。フラスコに１Ｈ，３Ｈ－イソクロメノ［６，５，４－ｍｎａ］キサンテン－１，３－ジオン（文献：ＲＳＣ　Ａｄｖ．，　２０１４，　４，　５３０７２－５３０７８に従って合成）（３４．６８８ｍｍｏｌ、１０．００ｇ）を加え、続いてオルト－ジクロロベンゼン（１０００ｍＬ）を加えた。反応混合物を室温で撹拌し、Br_2（４１６．２６ｍｍｏｌ、２１．３ｍＬ）を加えた。第２のネックに栓をし、反応混合物を、アルミニウム製ヒートブロックを用いて７５℃で大気に開放して週末にかけて加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、固体を濾別した。濾液をヘキサン（体積の約２０％）で希釈し、第２の沈殿物を濾別した。これらの沈殿物を、両方とも１００℃の真空で乾燥した。橙色がかった固体、合計１０．８６６ｇ（６９．９％の収率）。いずれも同様のＬＣＭＳ及びＮＭＲを有した。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{18}H_6Br_2O_4$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝４４５；実測値：４４５。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＴＣＥ）　δ　９．４７（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．５Ｈｚ，１Ｈ）、８．７６（ｄ，Ｊ＝１４．２Ｈｚ，２Ｈ）、７．７２～７．６３（ｍ，１Ｈ）、７．５６（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．４Ｈｚ，１Ｈ）、７．４６（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，６．７，１．９Ｈｚ，１Ｈ）。

【０１５２】

化合物９．２　（２－（４－（５，１１－ジブロモ－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：化合物９．２を、１６０℃の無水ＤＭＦ（６５ｍＬ）中で化合物９．１（７．０００ｍｍｏｌ、３．１３６ｇ）、２－（４－アミノフェニル）酢酸（１４．００ｍｍｏｌ、２．１１７ｇ）、及びＤＭＡＰ（２．１００ｍｍｏｌ、２５７ｍｇ）から、上記の化合物５．４と同様に合成した。粗反応混合物を０℃に冷却し、６Ｎ　ＨＣｌ（約５ｍＬ）でクエンチし、水（最大約３５０ｍＬ）で希釈した。沈殿物を濾別し、水で洗浄した。生成物（化合物９．２）を吸引により乾燥させ、更に精製することなく次の反応に使用した。収率は１００％であると仮定する。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{26}H_{13}Br_2NO_5$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝５７８；実測値：５７８。

【０１５３】

化合物９．３　（２－（４－（１，３－ジオキソ－５，１１－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ

）－イル）フェニル）酢酸）：化合物９．３を、アルゴン雰囲気下、８０℃で一晩加熱しながら、ＴＨＦ（６０ｍＬ）、ＤＭＦ（１２ｍＬ）、及び水（６ｍＬ）中の化合物９．２（３．５００ｍｍｏｌ、２．０３４ｇ）、（４－（トリフルオロメチル）フェニル）ボロン酸（１４．００ｍｍｏｌ、２．６５９ｇ）、K_2CO_3（１９．２５ｍｍｏｌ、２．６６１ｇ）、及びＰｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（０．０２４５ｍｍｏｌ、１７９ｍｇ）から合成した。粗反応混合物を真空で蒸発乾固させ、ＤＣＭに取り、約３５ｇのフラッシュシリカゲル上へと真空で蒸発させた。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（２２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ、溶離０％（１０ＣＶ）から１５．３％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１５．３ＣＶ）から４０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１０ＣＶ）からアイソクラティック４０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ）により精製した。ＥｔＯＡｃは、０．１％体積／体積ＴＦＡを含んだ。生成物を含む画分を真空で蒸発乾固させた。２．０００ｇ（８０．３％）の黄褐色の固体を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{40}H_{21}F_6NO_5$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝７１０；実測値：７１０。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ）　δ　１２．４４（ｓ，１Ｈ）、８．４７（ｓ，１Ｈ）、８．２３（ｓ，１Ｈ）、８．０２（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ）、７．９７～７．８８（ｍ，４Ｈ）、７．７５（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ）、７．４９～７．３７（ｍ，３Ｈ）、７．３１（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，１Ｈ）、７．３０～７．２４（ｍ，２Ｈ）、７．０２～６．９１（ｍ，２Ｈ）、３．６８（ｓ，２Ｈ）。

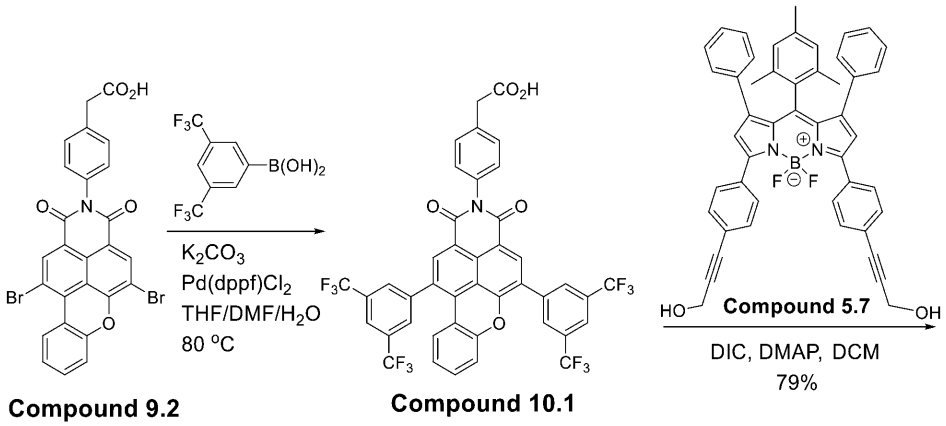
【０１５４】

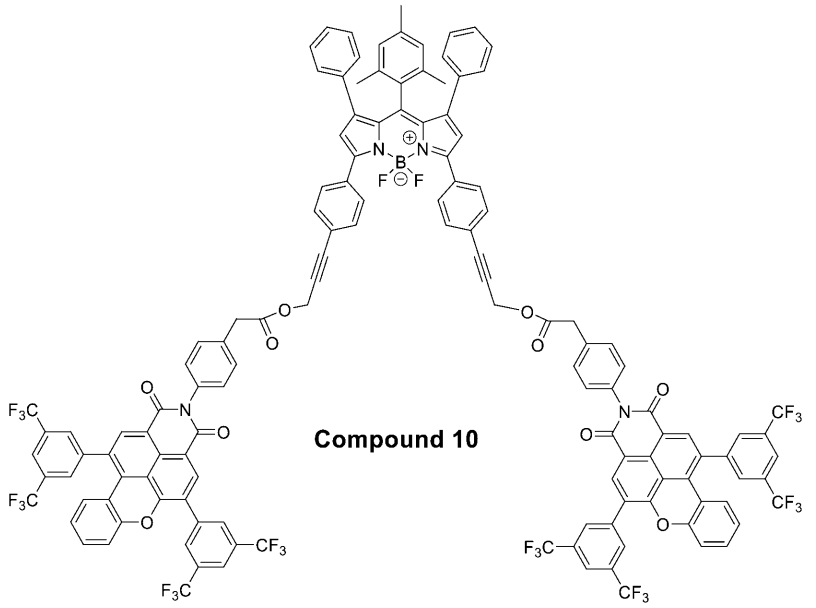
化合物９　（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（１，３－ジオキソ－５，１１－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：無水ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物５．７（５０ｍｇ、０．０６９ｍｍｏｌ）、２－（４－（１，３－ジオキソ－５，１１－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物９．３、２００ｍｇ、０．２８ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（２４ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）の混合物を週末にかけて室温で撹拌した。得られた混合物をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主要な赤色ピークを収集し、減圧下で濃縮した。得られた固体をＭｅＯＨでトリチュレートし、濾過し、空気中で乾燥させて暗色の固体（化合物９、１００ｍｇ、６９％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，CD_2Cl_2）　δ　８．６９（ｓ，２Ｈ）、８．４６（ｓ，２Ｈ）、７．９５～７．７７（ｍ，１６Ｈ）、７．６８～７．６１（ｍ，４Ｈ）、７．５８～７．４７（ｍ，８Ｈ）、７．３８（ｄｄｄ，Ｊ＝８．５，７．２，１．５Ｈｚ，２Ｈ）、７．３４～７．２７（ｍ，４Ｈ）、７．２３（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．１１（ｄｄ，Ｊ＝８．４，１．５Ｈｚ，２Ｈ）、６．９８～６．８２（ｍ，８Ｈ）、６．８０～６．７３（ｍ，４Ｈ）、６．４８（ｓ，２Ｈ）、６．０１（ｓ，２Ｈ）、５．００（ｓ，４Ｈ）、３．８３（ｓ，４Ｈ）、１．９７（ｓ，６Ｈ）、１．８５（ｓ，３Ｈ）。

【０１５５】

化合物１０の合成

【化５８】





【０１５６】

化合物１０．１　（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸）：化合物１０．１を、アルゴン雰囲気下、８０℃で一晩加熱しながら、ＴＨＦ（６０ｍＬ）、ＤＭＦ（１２ｍＬ）、及び水（６ｍＬ）中の化合物９．２（３．５００ｍｍｏｌ、２．０３４ｇ）、（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボロン酸（１４．００ｍｍｏｌ、３．６１１）、K_2CO_3（１９．２５ｍｍｏｌ、２．６６１ｇ）、及び$Pd(dppf)Cl_2$（０．０２４５ｍｍｏｌ、１７９ｍｇ）から合成した。粗反応混合物を真空中で蒸発乾固させ、ＤＣＭに取り、約３５ｇのフラッシュシリカゲル上へと真空で蒸発させた。シリカゲル上のフラッシュクロマトグラフィー（２２０ｇ、平衡化０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ、溶離０％（１０ＣＶ）から１５．３％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１５．３ＣＶ）から０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ（１０ＣＶ）からアイソクラティック４０％ＥｔＯＡｃ／ＤＣＭ）により精製した。ＥｔＯＡｃは、０．１％体積／体積ＴＦＡを含んだ。褐色がかった黄色の固体１．７１０ｇ（５７．６％の収率）を得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：$C_{42}H_{19}F_{12}NO_5$（Ｍ＋Ｈ）についての計算値＝８４６；実測値：８４６。^1H　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（ｄ

ｄ，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）。

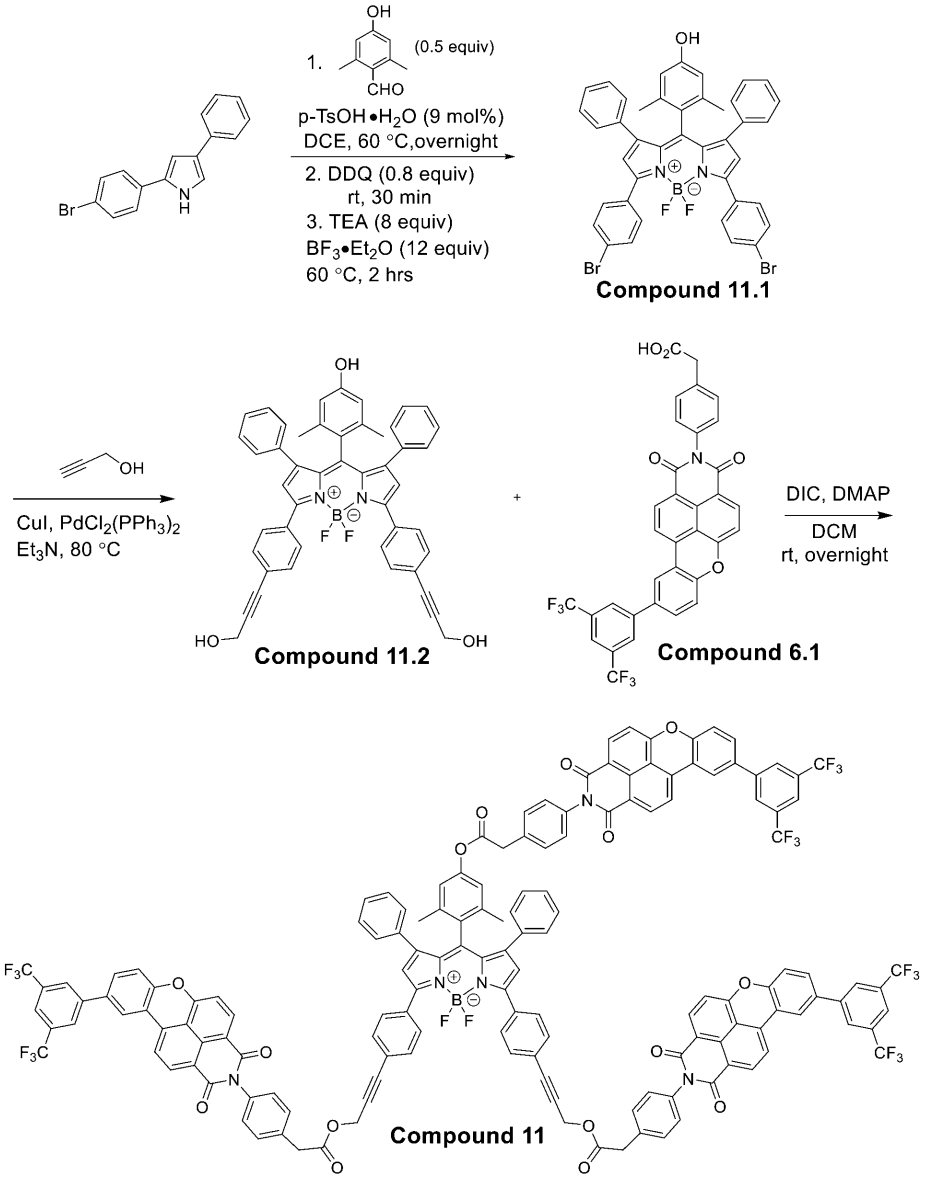
【０１５７】

化合物１０　（（５，５－ジフルオロ－１０－メシチル－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：無水ＤＣＭ（１０ｍＬ）中の化合物５．７（５０ｍｇ、０．０６９ｍｍｏｌ）、２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）酢酸（化合物１０．１、２３６ｍｇ、０．２８ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（２４ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（０．１ｍＬ、０．６３ｍｍｏｌ）の混合物を週末にかけて室温で撹拌した。得られた混合物をシリカゲルにロードし、ＤＣＭ／ＥＡ（０％から１０％ＥＡ）の溶離液を使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。主要な赤色ピークを収集し、減圧下で濃縮した。得られた固体（化合物１０）をＭｅＯＨでトリチュレートし、濾過し、空気中で乾燥させて暗色の固体（１３０ｍｇ、７９％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，CD_2Cl_2）　δ８．７５（ｓ，２Ｈ）、８．５１（ｓ，２Ｈ）、８．３１～８．２６（ｍ，４Ｈ）、８．０５（ｄ，Ｊ＝１６．１Ｈｚ，８Ｈ）、７．９１～７．８４（ｍ，４Ｈ）、７．５９～７．４８（ｍ，８Ｈ）、７．４４（ｄｄｄ，Ｊ＝８．６，６．９，１．７Ｈｚ，２Ｈ）、７．３６～７．２８（ｍ，４Ｈ）、７．２３（ｄｄ，Ｊ＝８．３，１．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．０３～６．９０（ｍ，６Ｈ）、６．８５（ｄｄ，Ｊ＝８．４，６．８Ｈｚ，４Ｈ）、６．８０～６．７３（ｍ，４Ｈ）、６．４８（ｓ，２Ｈ）、６．０１（ｓ，２Ｈ）、５．０１（ｓ，４Ｈ）、３．８４（ｓ，４Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）、１．８５（ｓ，３Ｈ）。

【０１５８】

化合物１１の合成

【化５９】



【０１５９】

化合物１１．１：４－（３，７－ビス（４－ブロモフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニンン－１０－イル）－３，５－ジメチルフェノール：１００ｍＬの２つ口丸底フラスコに空気凝縮器及び撹拌子を取り付けた。フラスコに２－（４－ブロモフェニル）－４－フェニル－１Ｈ－ピロール（１．０ｇ、３．３５ｍｍｏｌ）及び４－ヒドロキシル－２，６－ジメチルベンズアルデヒド（２５１．９ｍｇ、１．６８ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ジクロロエタン（３５ｍｌ）を加えた。反応混合物に３０分間Ａｒを散布し、次いでｐ－ＴｓＯＨ・Ｈ$_2$Ｏ（５７．３ｍｇ、０．３０ｍｍｏｌ）を加えた。反応溶液を６０℃まで加熱し、一晩この温度に保持した。次いで、反応物を室温まで冷却し、ＤＤＱ（６０８．４ｍｇ、２．６８ｍｍｏｌ）を加えた。反応物を室温で３０分間保持した。次いで、ＢＦ$_3$・ＯＥｔ$_2$（２．５ｍＬ、２０．１ｍｍｏｌ）及びＥｔ$_3$Ｎ（１．９ｍＬ、１３．４ｍｍｏｌ）を室温で加えた。反応混合物を５０℃まで加熱し、この温度で２時間保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ヘキサン中のＤＣＭ（０％→１００％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーによって精製し、純粋な化合物１１．１を暗紫色から金色の固体（５６０．０ｍｇ、４３％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：Ｃ$_{41}$Ｈ$_{29}$ＢＢｒ$_2$Ｆ$_2$Ｎ$_2$Ｏ（［Ｍ－Ｈ］$^-$）に

ついての計算値＝７７４　実測値：７７４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）７．８１（ｍ，４Ｈ）、７．６２（ｍ，４Ｈ）、７．０２（ｍ，２Ｈ）、６．９５（ｍ，４Ｈ）、６．７８（ｍ，４Ｈ）、６．４７（ｓ，２Ｈ）、５．７１（ｓ，２Ｈ）、４．２７（ｓ，１Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）。

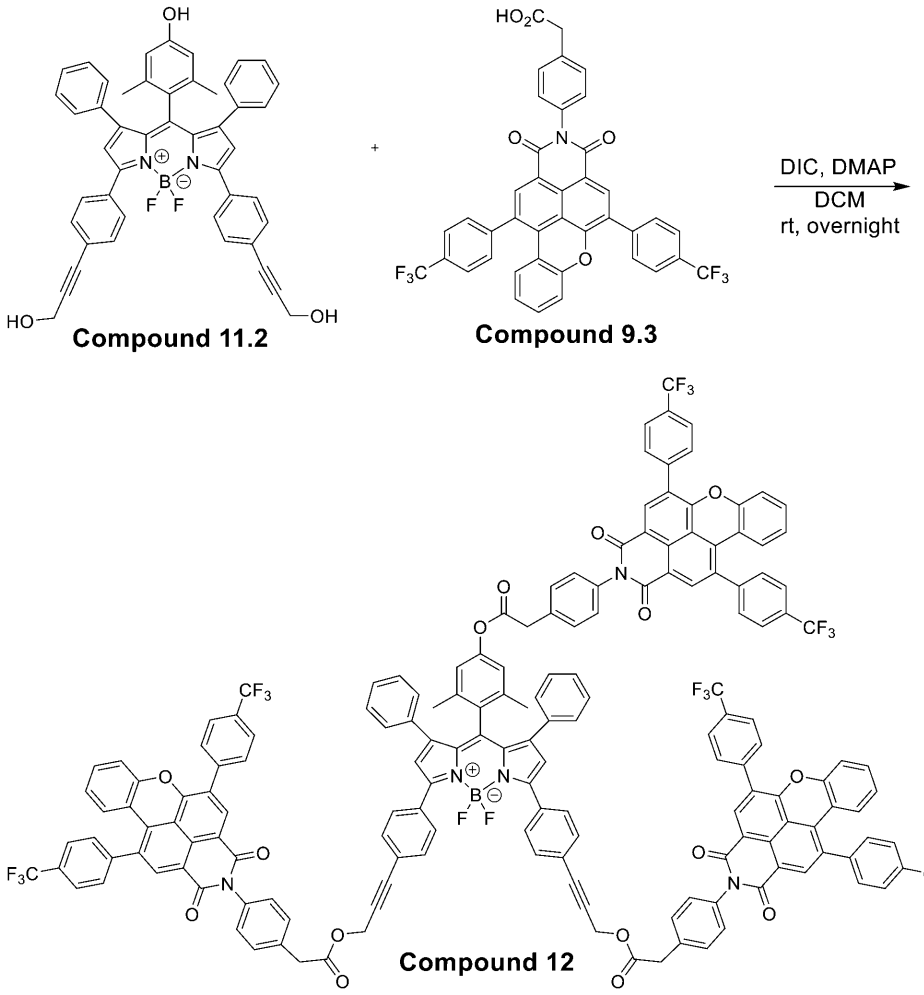
【０１６０】

化合物１１．２：３，３’－（（５，５－ジフルオロ－１０－（４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルフェニル）－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－１－オール）：１００ｍＬのシュレンクチューブに撹拌子を取り付けた。チューブに、化合物１１．１（１５５．０ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）、ＣｕＩ（７．６ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、ＰｄＣｌ$_{2}$（ＰＰｈ$_{3}$）$_{2}$（２８．１ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、及びプロパ－２－イン－１－オール（４４．８ｍｇ、０．８ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水Ｅｔ$_{3}$Ｎ（５ｍｌ）を加えた。反応混合物にＮ$_{2}$を３０分間散布した。反応混合物を８０℃まで加熱し、この温度で８時間保持した。ＬＣＭＳは反応の完了を示した。ＤＣＭ（５０ｍｌ）及び０．５Ｍ　ＨＣｌ（１００ｍＬ）を加えた。更に水相をＤＣＭ（５０ｍｌ×３）で抽出した。合わせた有機相をロータリーエバポレーターで濃縮し、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→５０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより粗製物を精製し、純粋な１１．２を暗紫色の固体（１１１．０ｍｇ、７７％の収率）として得た。ＭＳ（ＡＰＣＩ）：化学式：Ｃ$_{47}$Ｈ$_{35}$ＢＦ$_{2}$Ｎ$_{2}$Ｏ$_{3}$（［Ｍ－Ｈ］$^{-}$）についての計算値＝７２４　実測値：７２４。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）７．９２（ｍ，４Ｈ）、７．５５（ｍ，４Ｈ）、７．０２（ｍ，２Ｈ）、６．９４（ｍ，４Ｈ）、６．７９（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、５．７１（ｓ，２Ｈ）、４．５４（ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，４Ｈ）、４．２７（ｓ，１Ｈ）、１．９８（ｓ，６Ｈ）、１．７７（ｔ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，２Ｈ）。

【０１６１】

化合物１１：（（１０－（４－（２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニンン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（９－（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：２５ｍＬバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物１１．２（７２．４ｍｇ、０．１０ｍｍｏｌ）、化合物６．１（３７９．０ｍｇ、０．６０ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（１７６．４ｍｇ、１．４０ｍｍｏｌ）、及びＤＭＡＰ（５５．０ｍｇ、０．４５ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（１５ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で５日間保持し、２４時間後にＤＩＣ（２５．２ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を加えた。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、純粋な化合物１１を暗赤紫色の固体として得た。固体をＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（２ｍｌ／１０ｍｌ）で更にトリチュレートして、化合物１２を得た。固体をヘキサン中のＥｔＯＡｃ（０％→６０％）及びＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより更に精製し、次いでＤＣＭ／ＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（９：１：１）でトリチュレートし、このサイクルを２回繰り返して、純粋な１１（１３７．０ｍｇ、５３％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）８．６４（ｍ，６Ｈ）、８．２５（ｍ，３Ｈ）、８．１１（ｍ，９Ｈ）、７．９３（ｍ，７Ｈ）、７．７９（ｍ，３Ｈ）、７．５７（ｍ，１３Ｈ）、７．３７（ｍ，９Ｈ）、７．０１（ｍ，６Ｈ）、６．７７（ｍ，４Ｈ）、６．５２（ｓ，２Ｈ）、６．１１（ｓ，２Ｈ）、５．０２（ｓ，４Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，４Ｈ）、２．０５（ｓ，６Ｈ）。

【０１６２】
化合物１２の合成
【化６０】



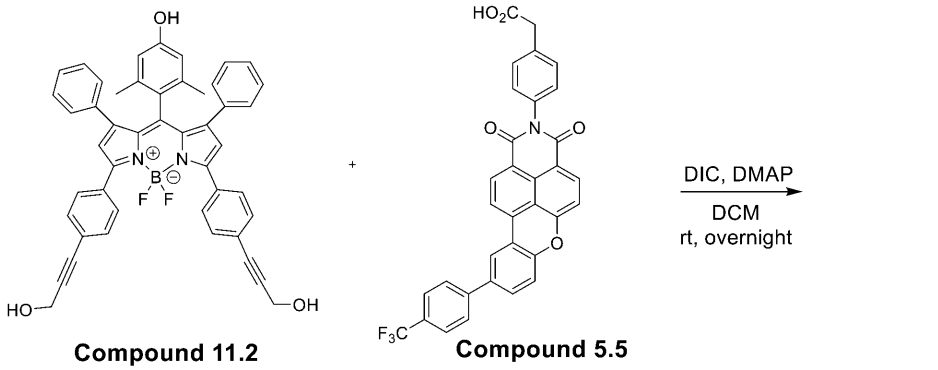
【０１６３】
化合物１２：（（１０－（４－（２－（４－（１，３－ジオキソ－５，１１－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（１，３－ジオキソ－５，１１－ビス（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：２５ｍＬバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物１１．２（５０．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、化合物９．３（２６１．５ｍｇ、０．４２ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（１２３．５ｍｇ、０．９８ｍｍｏｌ）、及びＤＭＡＰ（３８．０ｍｇ、０．３２ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（１１ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、化合物１２を暗赤紫色の固体として得た。固体をＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（２ｍｌ／１０ｍｌ）で更にトリチュレートして、化合物１２を得た。固体をヘキサン中のＥｔＯＡｃ（０％→６０％）及びＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより更に精製し、次いでＤＣＭ／ＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（１０：１：１０）でトリチュレートし

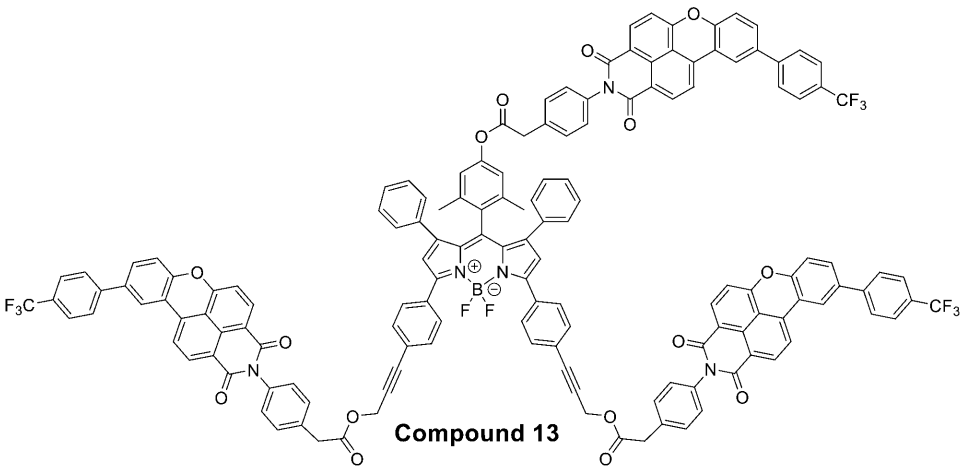
、このサイクルを２回繰り返して、純粋な化合物１２（１３９．０ｍｇ、７１％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）８．７２（ｓ，１Ｈ）、８．６９（ｓ，２Ｈ）、８．４９（ｓ，１Ｈ）、８．４６（ｓ，２Ｈ）、７．８７（ｍ，２２Ｈ）、７．６２（ｍ，１６Ｈ）、７．４１（ｍ，５Ｈ）、７．３１（ｍ，７Ｈ）、７．００（ｍ，１２Ｈ）、６．７６（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、５．０１（ｓ，４Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，４Ｈ）、２．０４（ｓ，６Ｈ）。

【０１６４】

化合物１３の合成

【化６１】





【０１６５】

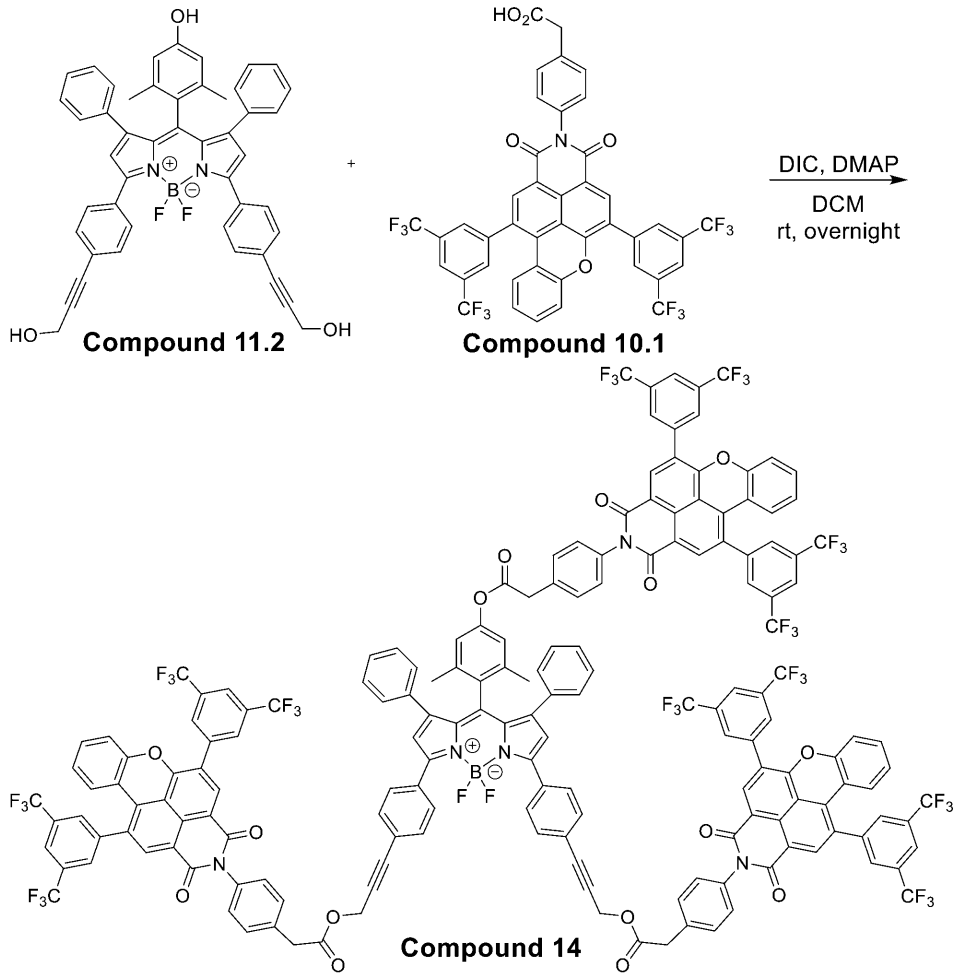
化合物１３：（（１０－（４－（２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（１，３－ジオキソ－９－（４－（トリフルオロメチル）フェニル）－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：２５ｍＬバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物１１．２（５０．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、化合物５．５（２３７．５ｍｇ、０．４２ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（１２３．５ｍｇ、０．９８ｍｍｏｌ）、及びＤＭＡＰ（３８．０ｍｇ、０．３２ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（１１ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、１４を暗赤紫色の固体として得た。固体をＥｔＯＡｃ／

ＭｅＯＨ（２ｍｌ／１０ｍｌ）で更にトリチュレートして、化合物１３を得た。固体をヘキサン中のＥｔＯＡｃ（０％→６０％）及びＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより更に精製し、次いでＤＣＭ／ＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（１０：１：１）でトリチュレートし、このサイクルを２回繰り返して、純粋な化合物１３（１００．０ｍｇ、６０％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）８．６３（ｍ，６Ｈ）、８．１０（ｍ，１０Ｈ）、７．７７（ｍ，１５Ｈ）、７．５７（ｍ，１１Ｈ）、７．３９（ｍ，１１Ｈ）、６．９９（ｍ，６Ｈ）、６．７７（ｍ，４Ｈ）、６．５２（ｓ，２Ｈ）、６．１１（ｓ，２Ｈ）、５．０２（ｓ，４Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、３．８６（ｓ，４Ｈ）、２．０５（ｓ，６Ｈ）。

【０１６６】

化合物１４の合成

【化６２】



【０１６７】

化合物１４：（（１０－（４－（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセトキシ）－２，６－ジメチルフェニル）－５，５－ジフルオロ－１，９－ジフェニル－５Ｈ－４ｌ４，５ｌ４－ジピロロ［１，２－ｃ：２’，１’－ｆ］［１，３，２］ジアザボリニンン－３，７－ジイル）ビス（４，１－フェニレン））ビス（プロパ－２－イン－３，１－ジイル）ビス（２－（４－（５，１１－ビス（３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）－１，３－ジオキソ－１Ｈ－キサンテノ［２，１，９－ｄｅｆ］イソキノリン－２（３Ｈ）－イル）フェニル）アセテート）：２５ｍＬバイアルに撹拌子を取り付けた。バイアルに、化合物１１．２（５０

．０ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、化合物１０．１（３５５．８ｍｇ、０．４２ｍｍｏｌ）、ＤＩＣ（１２３．５ｍｇ、０．９８ｍｍｏｌ）、及びＤＭＡＰ（３８．０ｍｇ、０．３２ｍｍｏｌ）を加え、続いて無水ＤＣＭ（１１ｍｌ）を加えた。反応混合物を室温で一晩保持した。反応混合物をシリカゲルとともにロードし、ＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより精製し、化合物１４を暗赤紫色の固体として得た。固体をＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（２ｍｌ／１０ｍｌ）で更にトリチュレートして、化合物１４を得た。固体をヘキサン中のＥｔＯＡｃ（０％→６０％）及びＤＣＭ中のＥｔＯＡｃ（０％→１０％）を溶離剤として使用するフラッシュクロマトグラフィーにより更に精製し、次いでＤＣＭ／ＥｔＯＡｃ／ＭｅＯＨ（９：１：１０）でトリチュレートし、このサイクルを２回繰り返して、純粋な化合物１４（１６３．０ｍｇ、７３％の収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{2}$ＣＤＣｌ$_{2}$）８．７７（ｓ，１Ｈ）、８．７３（ｓ，２Ｈ）、８．５２（ｓ，１Ｈ）、８．５０（ｓ，２Ｈ）、８．２６（ｍ，６Ｈ）、８．０４（ｍ，１２Ｈ）、７．９２（ｍ，４Ｈ）、７．５８（ｍ，１０Ｈ）、７．４８（ｍ，３Ｈ）、７．４０（ｍ，２Ｈ）、７．３４（ｍ，４Ｈ）、７．２７（ｍ，３Ｈ）、６．９９（ｍ，１２Ｈ）、６．７６（ｍ，４Ｈ）、６．５１（ｓ，２Ｈ）、６．１０（ｓ，２Ｈ）、５．０１（ｓ，４Ｈ）、３．９０（ｓ，２Ｈ）、３．８５（ｓ，４Ｈ）、２．０４（ｓ，６Ｈ）。

【０１６８】

例３　色変換フィルムの製造

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

【０１６９】

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

【０１７０】

上記で調製した２５％ＰＭＭＡ溶液（３．４ｍＬ）を、上記のようにして作製した発色団色素２ｍｇに密封容器内で加え、ボルテックスを用いて５分間よく混合し、３０分間超音波処理した。次いで、ＰＭＭＡ／発色団溶液を、１０００ＲＰＭで２０秒間、作製したガラス基材上にスピンコーティングした。得られた湿式コーティングは約１０μｍの厚さを有していた。この方法で、吸収、放出／ＦＷＨＭ及び量子収率測定のために３つの試料をそれぞれ作製した。スピンコーティングした試料を１５０℃のオーブン内で５分間焼き付け、残量溶媒を蒸発させた。ＰＭＭＡ溶液の代わりにポリ（ブチルアクリレート）溶液を利用したこと以外は、他の実施例も同じように行った。ポリ（ブチルアクリレート）（ＰＢＡ）溶液（ＧＰＣによる分子量約９９０００）を、Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ（ＣＡＳ：９００３－４９－０）から購入した。

【０１７１】

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

【０１７２】

上記のように作製された１インチ×１インチのフィルム試料の蛍光スペクトルを、Ｆｌｕｏｒｏｌｏｇ分光蛍光光度計（Ｈｏｒｉｂａ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ、米国ニュージャージー州、エジソン）を使用してそれぞれの最大吸収波長（ｍａｘｉｍｕｍ　ａｂｓｏｒ

ｂａｎｃｅ　ｗａｖｅｌｅｎｇｔｈ）で設定された励起波長を用いて決定した。最大放出及びＦＷＨＭをＴａｂｌｅ１に示す。

【０１７３】

化合物５の正規化された吸収スペクトル及び放出スペクトルを図１に示す。化合物６の正規化された吸収スペクトル及び放出スペクトルを図２に示す。化合物７の正規化された吸収スペクトル及び放出スペクトルを図３に示す。

【０１７４】

上記のように作製された１インチ×１インチの試料の量子収率を、ＨａｍａｍａｔｓｕのＣ１１３４７絶対ＰＬ量子収率分光計（米国カリフォルニア州キャンベルのＨａｍａｍａｔｓｕ　Ｉｎｃ．）によって決定した。波長を３９０ｎｍから４５０ｎｍ（励起波長として）まで３０ｎｍ毎にスキャンし、量子収率を測定した。０．５インチ×０．５インチのサイズのフィルムを測定のためにガラスから取り出した。４５０ｎｍでのＱＹ結果をＴａｂｌｅ１に報告する。表中の化合物の構造は、上記の説明及び例において見出され得る。

【０１７５】

【表１】

Table 1.

Cpd.	Absorption (nm)	Emission (nm)	FWHM (nm)	QY@450nm excitation
CE-1		512	24	<1%
CE-2		592	37	<1%
Compound -5	576	612	40	100%
Compound -6	578	612	39	90.3%
Compound -7	572	606	41	85.2%
Compound -8	581	616	40	84.6%
Compound -9	577	614	39	90.7%
Compound -10	576	611	39	89.8%
Compound -11	580	614	39	91.2%

【表２】

Compound -12	580	616	39	89.7%
Compound -13	580	614	40	89.5%
Compound -14	580	615	39	90.8%

【図面】

【図１】

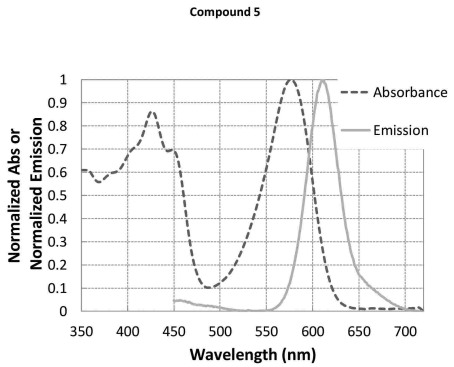


FIG. 1

【図２】

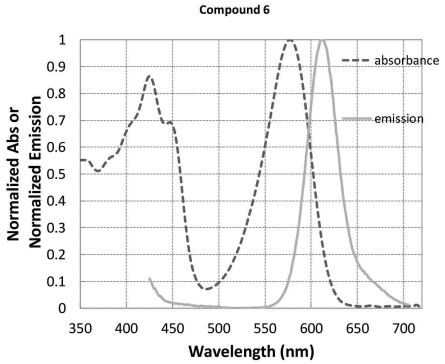


FIG. 2

【図３】

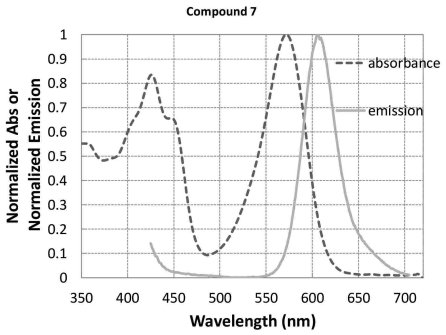

Compound 7
Normalized Abs or Normalized Emission
Wavelength (nm)
absorbance
emission
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
350
400
450
500
550
600
650
700

FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/062465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H10K50/11 H01L33/50
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H10K H01L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3 505 592 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 3 July 2019 (2019-07-03) paragraph [0104]; example 1; table 1 the whole document	1-20
A	WO 2020/053124 A1 (BASF SE [DE]) 19 March 2020 (2020-03-19) page 90; compounds dye 26, dye 27 the whole document	1-20
A	WO 2016/151068 A1 (BASF SE [DE]) 29 September 2016 (2016-09-29) example 1 the whole document	1-20
A	US 2019/300782 A1 (KANAZAWA YOSHINORI [JP] ET AL) 3 October 2019 (2019-10-03) paragraph [0158] the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May 2023	13/06/2023

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2023/062465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 3505592 A1	03-07-2019	CN 109642154 A	16-04-2019
		EP 3505592 A1	03-07-2019
		JP 6756839 B2	16-09-2020
		JP WO2018038138 A1	24-06-2019
		KR 20190031547 A	26-03-2019
		US 2019185745 A1	20-06-2019
		US 2021380881 A1	09-12-2021
		WO 2018038138 A1	01-03-2018
WO 2020053124 A1	19-03-2020	CN 112739794 A	30-04-2021
		EP 3850056 A1	21-07-2021
		JP 2022500707 A	04-01-2022
		KR 20210057037 A	20-05-2021
		TW 202020057 A	01-06-2020
		US 2022049158 A1	17-02-2022
		WO 2020053124 A1	19-03-2020
WO 2016151068 A1	29-09-2016	CN 107428775 A	01-12-2017
		EP 3274334 A1	31-01-2018
		JP 2018512418 A	17-05-2018
		KR 20170129766 A	27-11-2017
		TW 201708229 A	01-03-2017
		US 2018065980 A1	08-03-2018
		US 2019010165 A1	10-01-2019
		WO 2016151068 A1	29-09-2016
US 2019300782 A1	03-10-2019	CN 110114701 A	09-08-2019
		JP 6679755 B2	15-04-2020
		JP WO2018117073 A1	24-10-2019
		KR 20190085078 A	17-07-2019
		US 2019300782 A1	03-10-2019
		WO 2018117073 A1	28-06-2018

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

フロントページの続き

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

１３０、サン ディエゴ、ティバートン ロード １３５６７

(72)発明者 ワン、ポン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１２８、サン ディエゴ、ダップル ウェイ １２０６２

(72)発明者 サジョートー、 ティッサ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２０１０、カールスバッド、メサ トレイル プレイス ４８２４

(72)発明者 カイ、ジェ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２００８、カールスバッド、アパートメント ティー、ビア サントス ２３２５

(72)発明者 北原 勇

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２１３０、サン ディエゴ、ビア カングレホ ３９６３

(72)発明者 ルー、ヘップ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９２０７８、サン マルコス、エッジウォーター ドライブ ６６７

Ｆターム（参考） 2H148 AA07 AA09 AA18

4H048 AA03 AB92 VA22 VA32 VA75 VB10