(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0145973
(43) 공개일자 2024년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H01L 33/502 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7019972
(22) 출원일자(국제) 2023년02월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/062465
(87) 국제공개번호 WO 2023/158977
국제공개일자 2023년08월24일
(30) 우선권주장
63/311,640 2022년02월18일 미국(US)
63/346,756 2022년05월27일 미국(US)

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

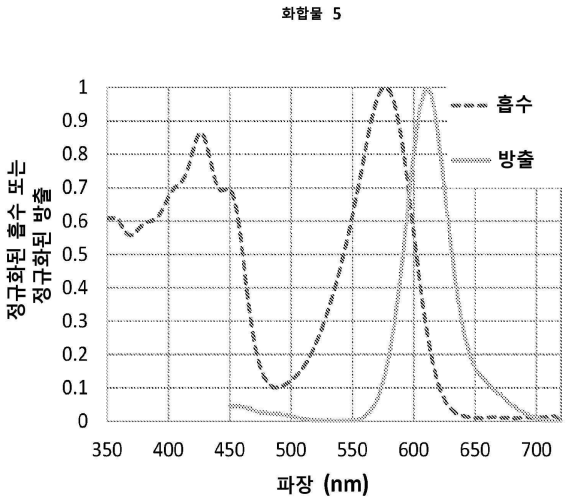
전체 청구항 수 : 총 20 항

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

(57) 요 약

본 개시는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체에 공유 결합된 BODIPY 부분을 포함하는 새로운 포토루미센선스 복합체, 및 이를 이용한 색변환 필름 및 백라이트 유닛에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 2211/1007 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1055 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)
(72) 발명자
딩 싱량
미국 캘리포니아주 92130 샌디에이고 티버턴 로드 13567
왕 펭
미국 캘리포니아주 92128 샌디에이고 대플 웨이 12062
사조토 티사
미국 캘리포니아주 92010 칼스배드 메사 트레일 플레이스 4824
차이 제
미국 캘리포니아주 92008 칼스배드 비아 산토스 2325 아파트 티
키타하라 이사무
미국 캘리포니아주 92130 샌디에이고 비아 캔그레 호 3963
루 히엡
미국 캘리포니아주 92078 샌마르코스 에지워터 드라이브 667

명 세 서

청구범위

청구항 1

청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체;

비치환된 에스테르 또는 치환된 에스테르를 포함하는 링커 복합체; 및

붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 포토루미네선스 복합체로서:

상기 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시키고;

상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 상기 BODIPY 부분에 전달하고;

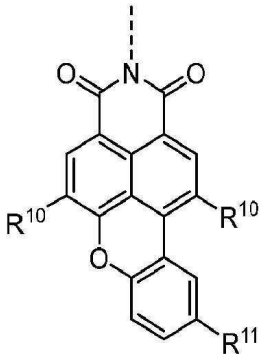
상기 BODIPY 부분은 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고, 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고; 또한

상기 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는 포토루미네선스 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것인 포토루미네선스 복합체.

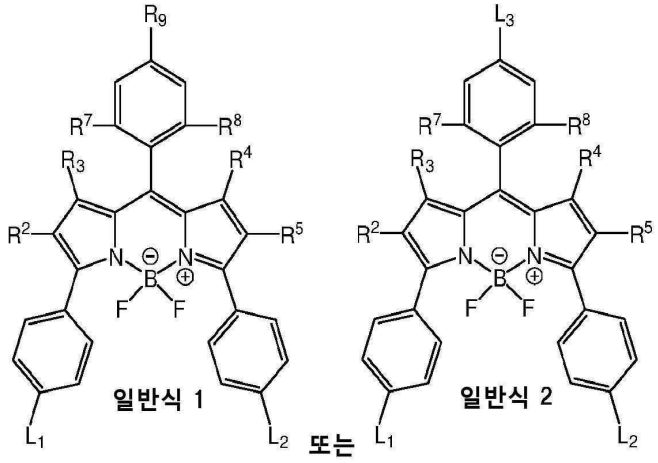


[여기서 R^{10}은 H, C_1-C_4 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이고; 여기서 R^{11}은 H 또는 선택적으로 치환된 아릴기이다.]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 BODIPY 부분은 하기 일반식의 것인 포토루미네선스 복합체.



[여기서 R^2, R^3, R^4, 및 R^5는 독립적으로 H, C_1-C_3 알킬, 선택적으로 치환된 아릴기, 또는 에테르기이고;

여기서 R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 H 또는 메틸기(-CH_3)이고; 또한

여기서 L_1, L_2 및 L_3은 링커 복합체이고, 여기서 링커 복합체는 독립적으로 비치환된 에스테르 또는 치환된 에스테르이다.]

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 R^3 및 R^4는 선택적으로 치환된 아릴기인 포토루미네선스 복합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 선택적으로 치환된 아릴기는 4-트리플루오로메틸페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기를 포함하는 포토루미네선스 복합체.

청구항 6

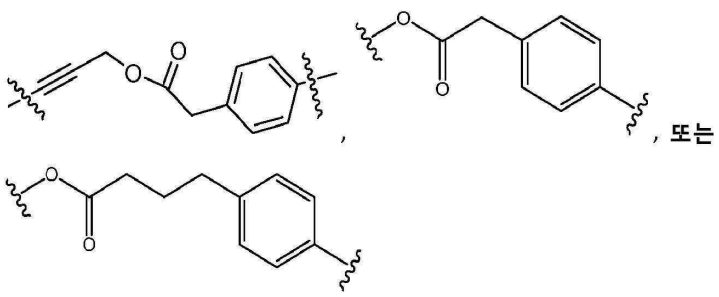
제 4 항에 있어서,

상기 선택적으로 치환된 아릴기는 페닐기인 포토루미네선스 복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 링커 복합체는,

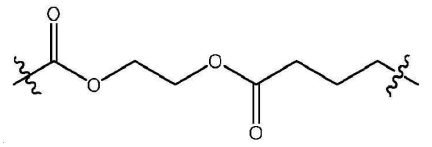
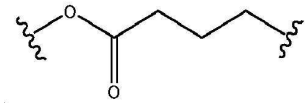
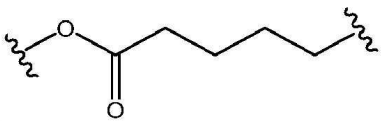


를 포함하는 포토루미네선스 복합체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 비치환된 에스테르 링커 복합체는,

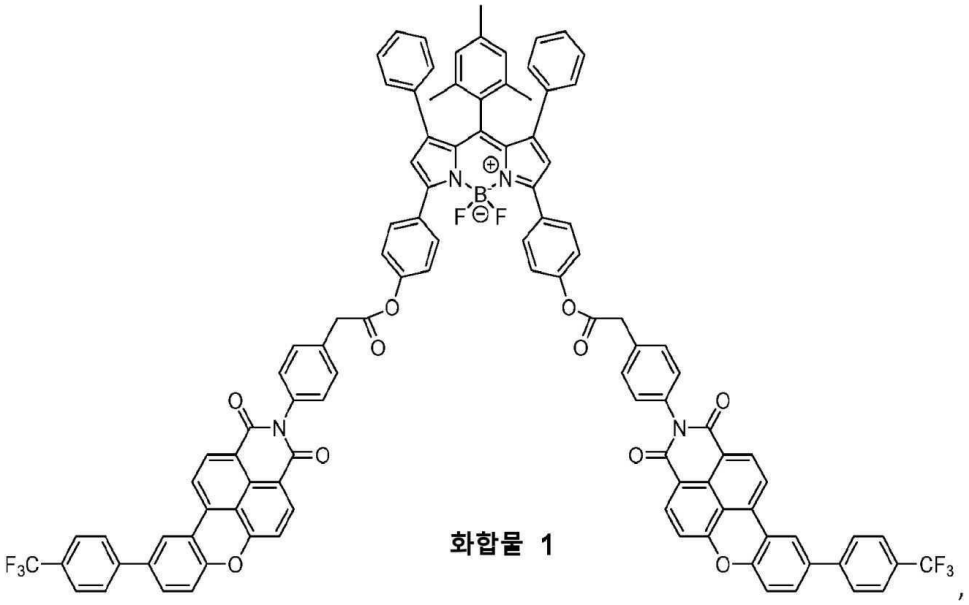

, 
, 
, 또는

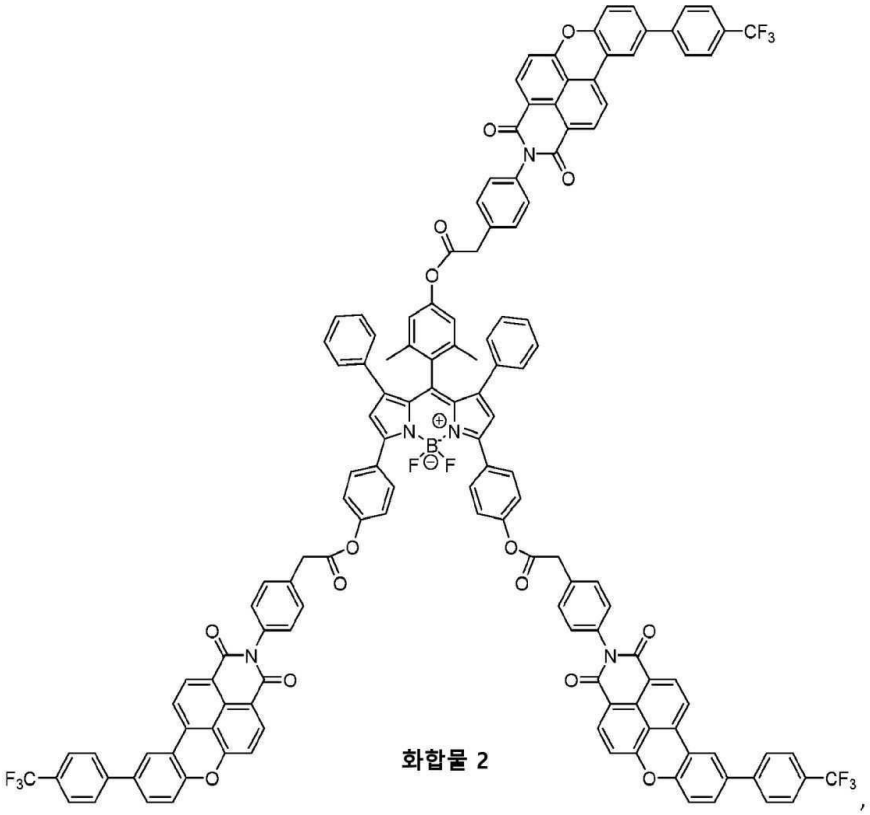
이들의 조합을 포함하는 포토루미네선스 복합체.

청구항 9

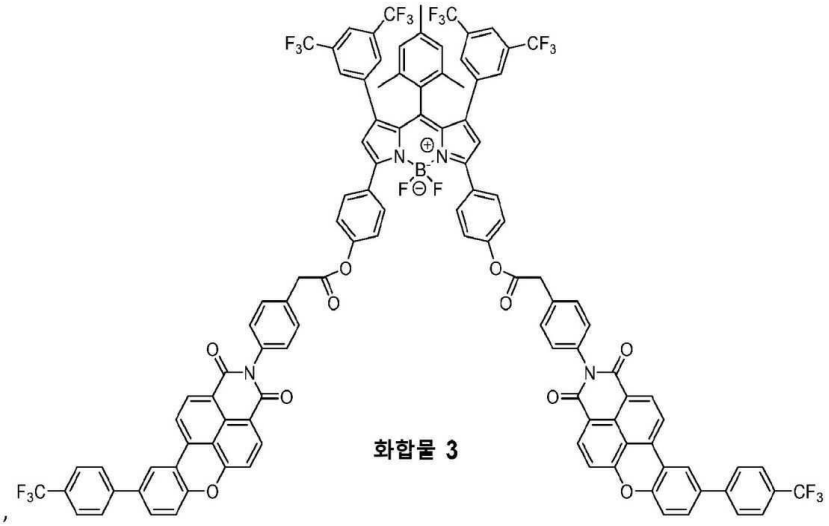
제 1 항에 있어서,

상기 포토루미네선스 복합체는,

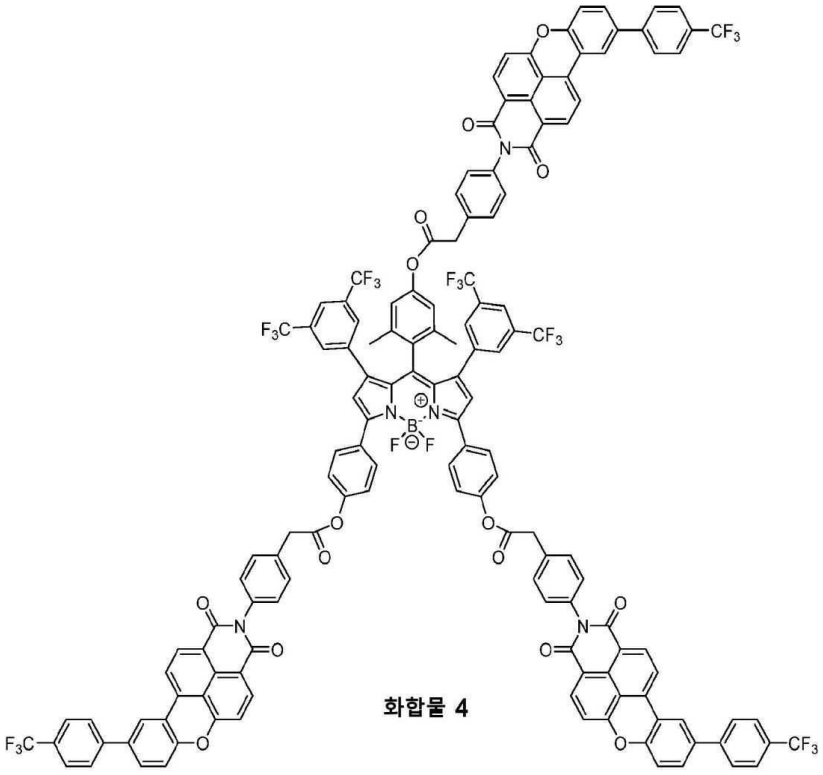

화합물 1
,



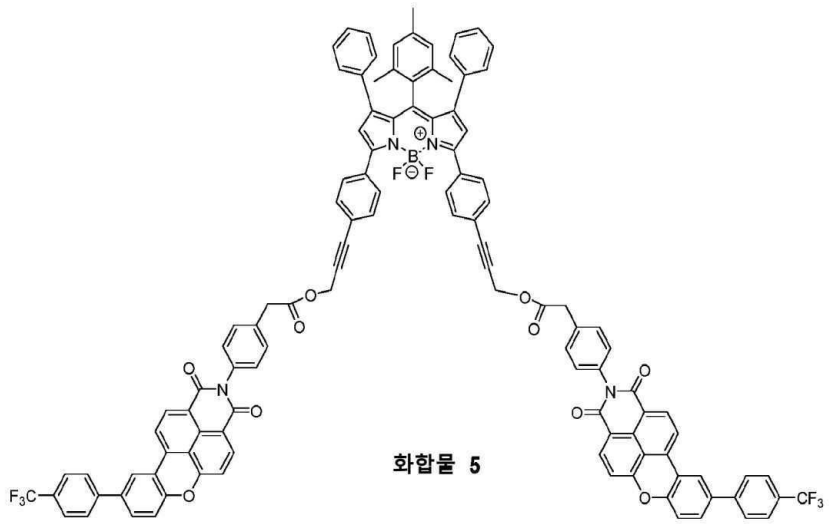
화합물 2



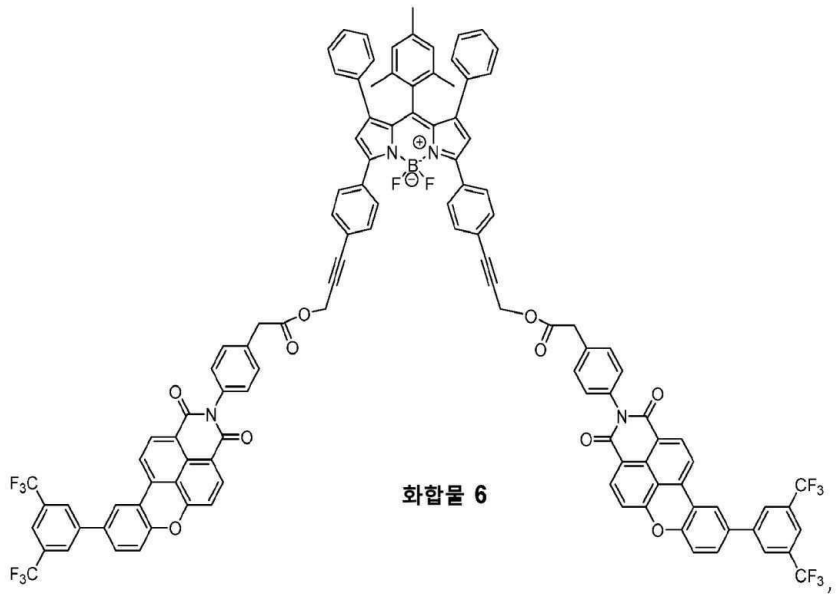
화합물 3



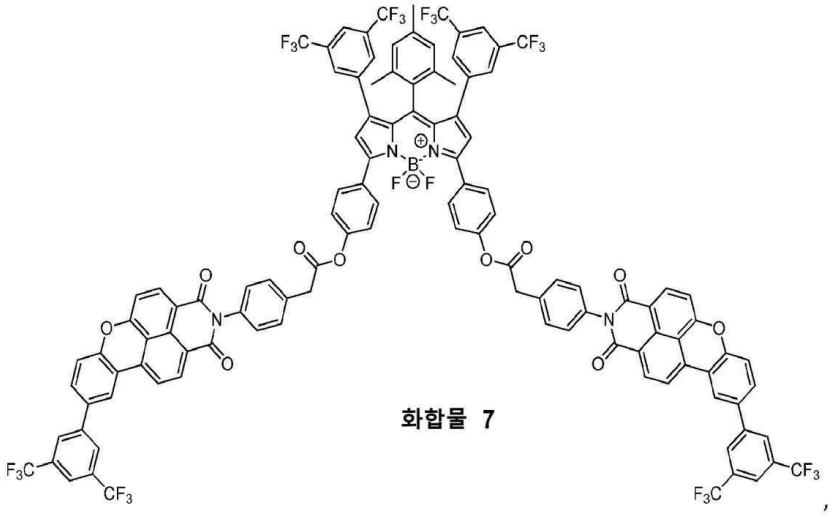
화합물 4



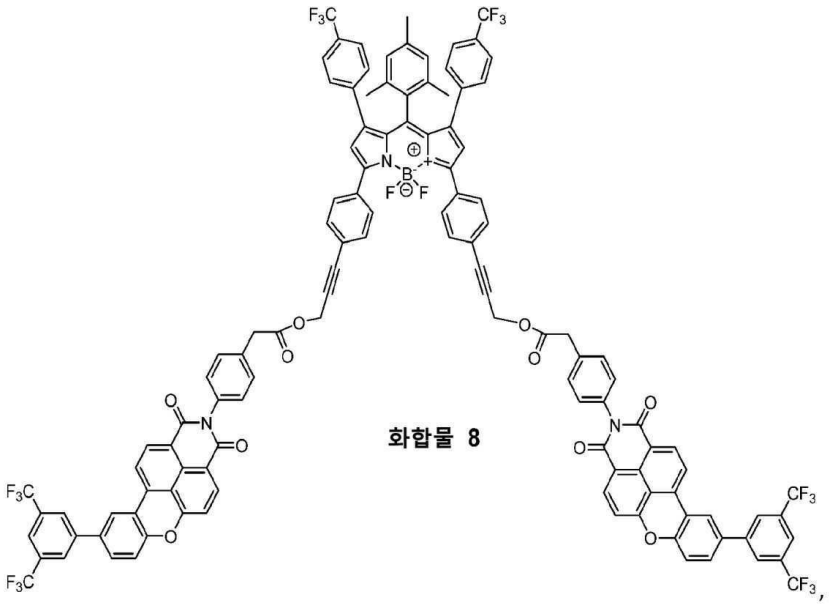
화합물 5



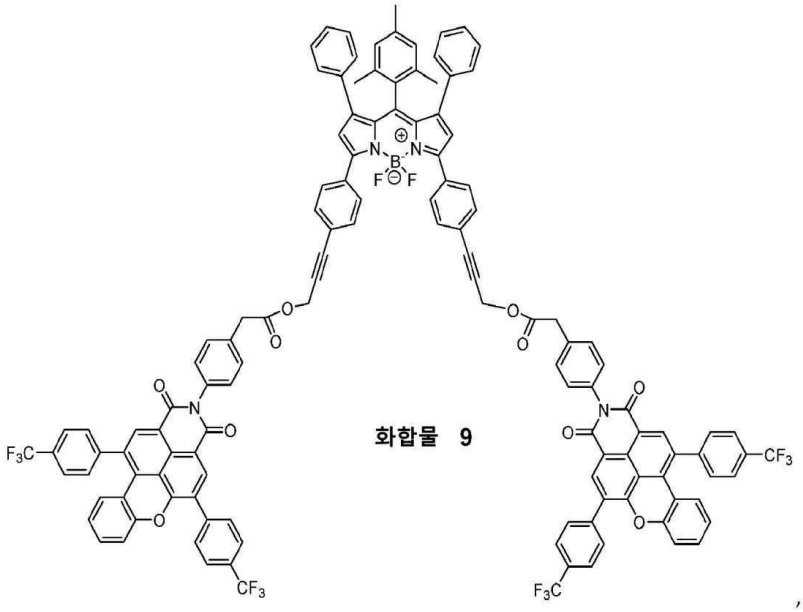
화합물 6



화합물 7

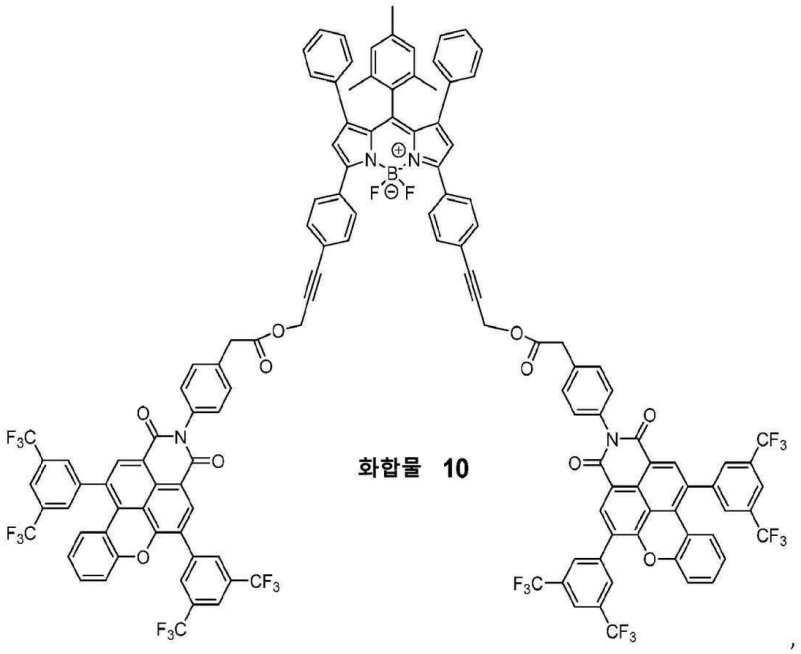


화합물 8



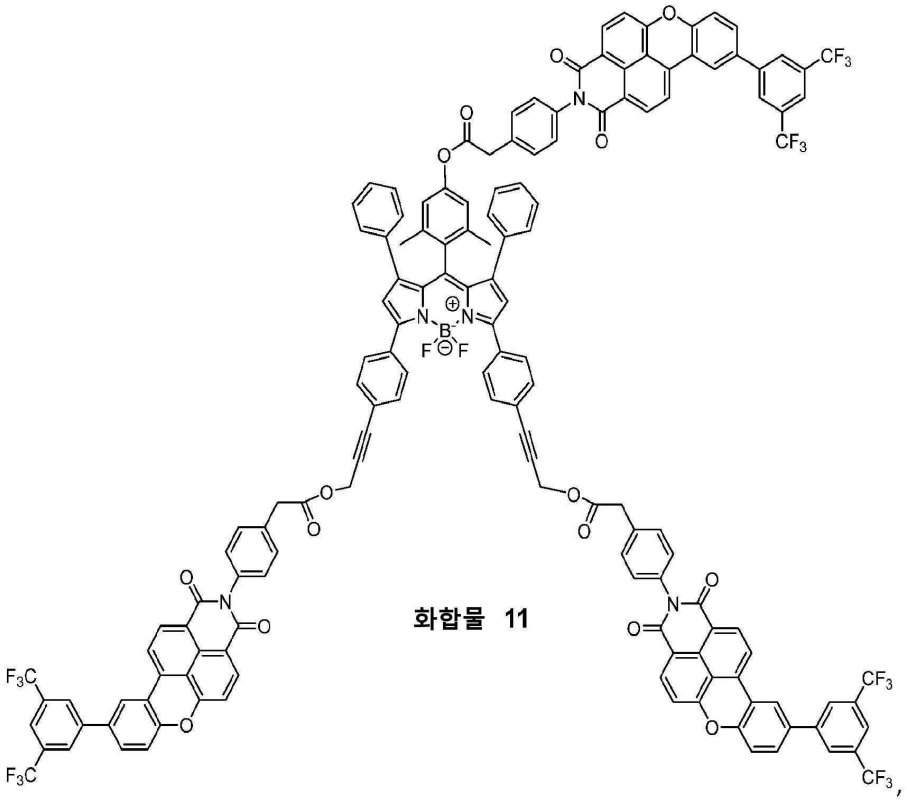
화합물 9

,

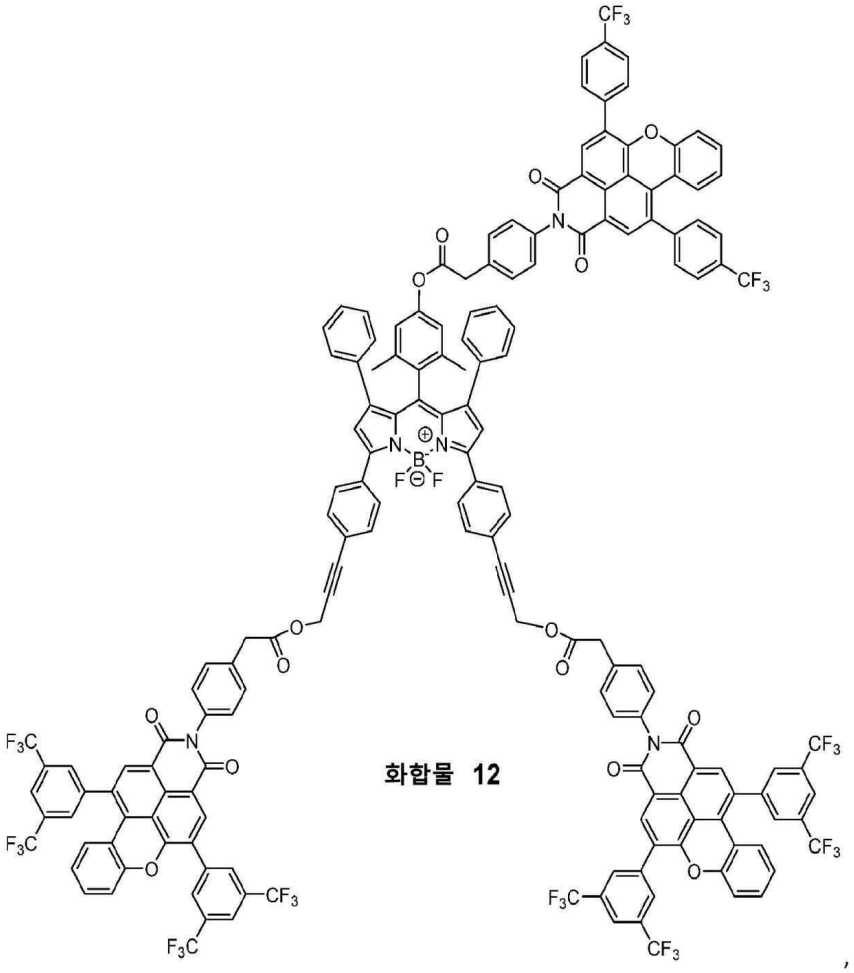


화합물 10

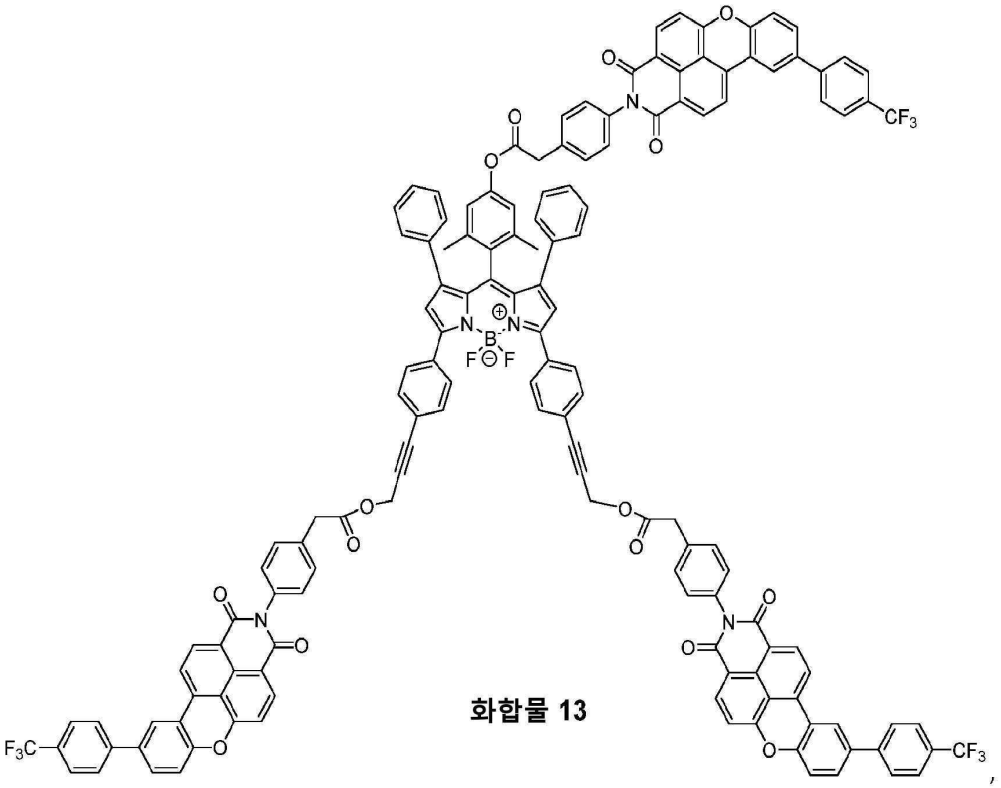
,



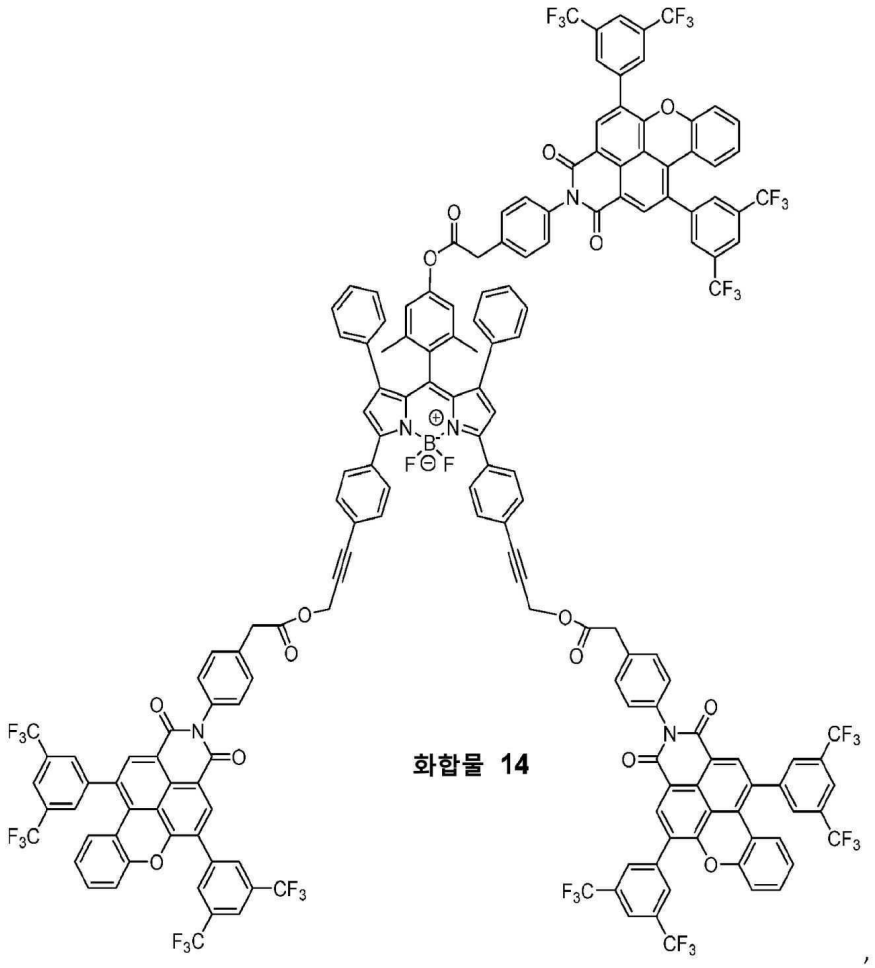
화합물 11



화합물 12



화합물 13



화합물 14

또는 이들의 조합을 포함하는 포토루미네선스 복합체.

청구항 10

투명 기판층;

수지 매트릭스를 포함하는 색변환 층; 및

상기 수지 매트릭스 내에 분산된 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 포토루미네선스 화합물을 포함하는 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

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

청구항 12

제 10 항에 있어서,

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

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 필름은 약 10㎛~약 200㎛의 두께를 갖는 색변환 필름.

청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

단일항 산소 퀀처 또는 라디칼 스캐빈저를 더 포함하는 색변환 필름.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필름은 약 400nm-약 590nm 파장의 광을 흡수하고, 약 600nm-약 620nm 파장의 광을 방출하는 색변환 필름.

청구항 16

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 포토루미네선스 복합체와 바인더 수지를 용매에 용해시키는 단계; 및

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

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 수지 매트릭스는 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하는 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 수지 매트릭스는 폴리(부틸아크릴레이트)를 포함하는 방법.

청구항 19

제 10 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛.

청구항 20

제 19 항에 기재된 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

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

[0002] (관련 출원에 대한 상호 참조)

[0003] 본 출원은 2022년 2월 18일에 출원된 미국 가출원번호 63/311,640 및 2022년 5월 27일에 출원된 미국 가출원번호 63/346,756에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원 모두 그 전체가 참조로 포함된다.

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

배 경 기 술

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

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

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

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

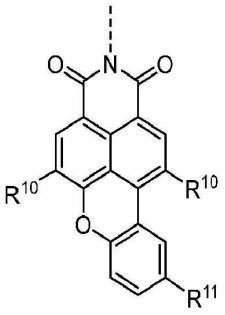
[0009] 따라서, 색변환 필름, 백라이트 유닛, 및 디스플레이 장치에 있어서 성능 향상에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

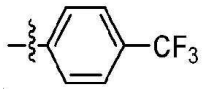
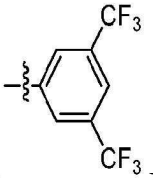
[0010] 본원에 기재된 포토루미네선스 복합체(photoluminescent complex)는 텔레비전, 컴퓨터 모니터, 스마트 장치 및 컬러 디스플레이를 활용하는 임의의 다른 장치에서 구별 가능한 색상 간의 대비를 향상시키는 데 사용될 수 있다. 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 우수한 청색광 흡광도 및 좁은 발광 대역폭을 가지며, 40nm 미만의 발광 대역의 반치전폭(FWHM)을 갖는 신규의 색변환 염료 복합체를 제공한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 제 1 파장의 광을 흡수하고, 제 1 파장보다 더 높은 제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

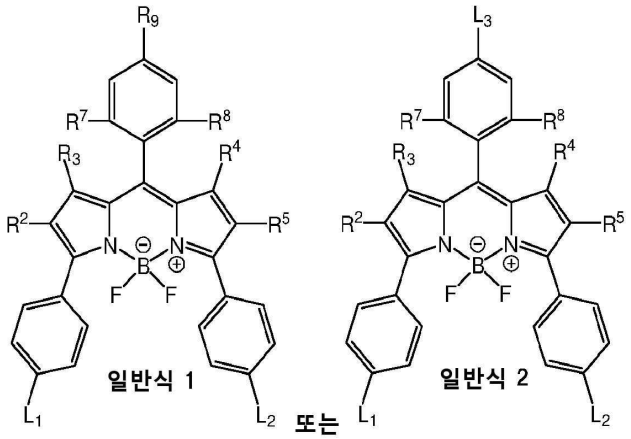
[0011] 일부 실시형태에 있어서, 본원에 개시된 포토루미세선스 복합체는 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체; 비치환된 에스테르 또는 치환된 에스테르인 링커 복합체; 및 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함할 수 있고, 여기서 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시키고, 여기서 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분에 전달하고, 여기서 BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고, 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 여기서 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는다.

[0012] 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 하기 일반식의 것일 수 있다:



[0013]

[0014] 여기서 R^{10}은 H, C_1-C_4 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는  및/또는 을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, BODIPY 부분은 하기 나타낸 바와 같은 일반식 1 또는 일반식 2의 것일 수 있다:

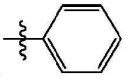
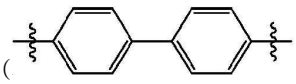
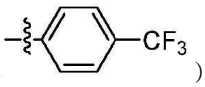


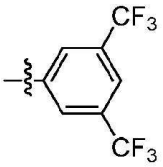
[0015]

[0016] 여기서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6은 독립적으로 H, C_1-C_3 알킬, 선택적으로 치환된 아릴기, 또는 선택적으로 치환된 에테르기이고;

[0017] R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 H 또는 메틸기($-CH_3$)이고; 또한

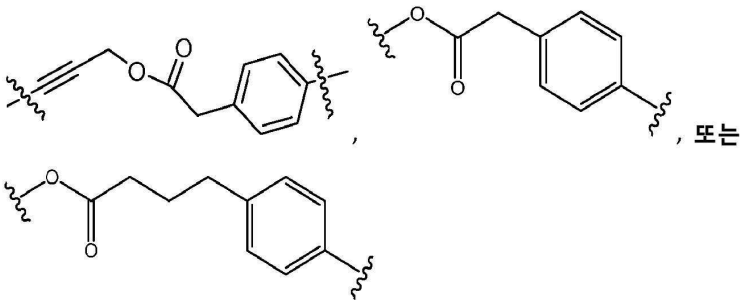
[0018] L_1, L_2 및 L_3은 독립적으로 선택적으로 치환된 에스테르 부분을 포함하는 링커 복합체이다.

[0019] 일부 실시형태에 있어서, R^3 및 R^4는 각각 아릴기, 예를 들면 페닐기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 아릴기는 선택적으로 치환된 아릴기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 페닐기() 또는 디페닐기()일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 4-트리플루오로메틸페닐기() 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기



( )를 포함할 수 있다.

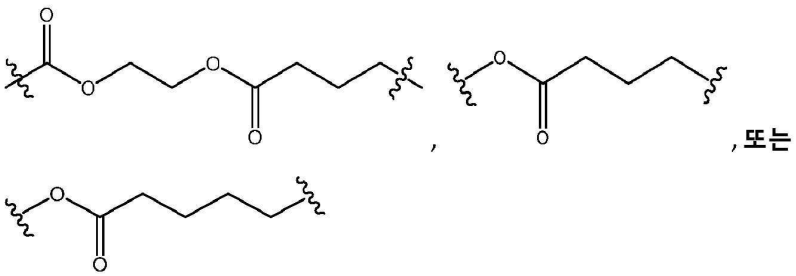
[0020] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체 L_1, L_2 및 L_3은 독립적으로



[0021]

[0022] 일 수 있다.

[0023] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체 L_1, L_2 및 L_3은 독립적으로



[0024]

[0025] 일 수 있다.

[0026] 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층 및 색변환층을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 층은 수지 매트릭스를 포함할 수 있고, 여기서 수지 매트릭스는 폴리(부틸아크릴레이트) 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트), 및 수지 매트릭스 내에 분산된 본원에 기재된 화합물을 포함하는 포토루미네선스 복합체를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 단일항 산소 퀀처를 더 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 라디칼 스캐빈저를 더 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 10㎛~약 200㎛의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 필름은 약 400nm~약 590nm의 파장 범위의 광을 흡수하고, 약 600nm~약 620nm의 파장 범위의 광을 방출할 수 있다.

[0027] 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름을 제조하는 방법이 기재되며, 상기 방법은 상술한 실시형태의 포토루미네선스 복합체 및 바인더 수지를 용매에 용해시키는 단계; 및 투명 기판의 대향하는 표면 중 하나에 혼합물을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 일부 실시형태에 있어서, 백라이트 유닛이 기재되고, 백라이트를 구비한 유닛은 상술한 색변환 필름을 포함할 수 있다.

[0029] 일부 실시형태에 있어서, 디스플레이 장치가 기재되고, 상기 디스플레이 장치는 상술한 백라이트 유닛을 포함할 수 있다.

[0030] 본 출원은 우수한 색역 및 발광 특성을 갖는 포토루미네선스 복합체, 상기 포토루미네선스 복합체를 사용한 색변환 필름의 제조 방법, 및 상기 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛을 제공한다. 이들 및 그 외 실시형태에 대해서 이하에 더욱 상세하게 설명한다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 포토루미네선스 복합체(화합물 5)의 한 실시형태의 흡수 및 방출 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 2는 포토루미네선스 복합체(화합물 6)의 한 실시형태의 흡수 및 방출 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 3은 포토루미네선스 복합체(화합물 7)의 한 실시형태의 흡수 및 방출 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 개시는 포토루미네선스 복합체, 및 색변환 필름, 백라이트 유닛 및/또는 디스플레이 장치에서의 그 사용을 포함한다. 포토루미네선스 복합체는 색변환 필름 내에서 하나 이상의 소망하는 발광 대역폭의 투과를 개선 및 증대시키는 데 사용될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 소망하는 제 1 발광 대역폭의 투과를 증대시키고 또한 제 2 발광 대역폭의 투과를 감소시킬 수 있다. 예를 들면, 색변환 필름은 2개 이상의 색상 간의 대비 또는 강도를 증대시켜서, 서로의 차이를 증가시킬 수 있다. 본 개시는 2개의 색상 간의 대비 또는 강도를 증대시켜서, 서로의 차이를 증가시킬 수 있는 포토루미네선스 복합체에 대해 기재한다. 또한, 본 개시는 본원에 기재된 색변환 필름을 제조하는 방법도 포함한다.

[0033] 본원에 사용된 바와 같이, 화합물 또는 화학 구조가 "치환된" 것으로 칭해진 경우, 이는 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있다. 치환된 기는 비치환된 모 구조로부터 유도되며, 여기서 모 구조 상의 하나 이상의 수소원자는 하나 이상의 치환기로 독립적으로 대체된다. 치환기는 모 기의 구조 상에 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 하나 이상의 형태에 있어서, 치환기는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 또는 C_3-C_7 헤테로알킬에서 독립적으로 선택될 수 있다. 용어 "선택적으로 치환된"은 상술한 바와 같이 치환되거나 또는 치환되지 않아도 좋은 모 구조를 포함한다.

[0034] 본원에서 사용된 용어 "알킬"기는 지방족 탄화수소기를 지칭한다. 알킬기는 "포화 알킬"기일 수 있으며, 이는 알켄 또는 알킨 부분을 전혀 함유하지 않다는 것을 의미한다. 또한, 알킬 부분은 "불포화 알킬" 부분일 수 있고, 이는 적어도 하나의 알켄 또는 알킨 부분을 함유한다는 것을 의미한다. "알켄 부분"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합(-C=C-)을 갖는 기를 지칭하고, "알킨" 부분은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합(-C≡C-)을 갖는 기를 의미한다. 포화 또는 불포화든지 알킬 부분은 분기상, 직쇄상 또는 환상일 수 있다.

[0035] 알킬 부분은 1~6개의 탄소원자를 가질 수 있다(본원에 나타내어져 있든 없든, "1~6"과 같은 수치 범위는 주어진 범위 내의 각 정수를 지칭한다: 예를 들면 "1~6의 탄소원자"는 알킬기가 1개의 탄소원자, 2개의 탄소원자, 3개의 탄소원자 등, 6개 이하의 탄소원자를 가질 수 있다는 것을 의미하지만, 본 정의에는 수치 범위가 지정되지 않은 용어 "알킬"의 존재도 포함된다). 본원에서 지정된 화합물의 알킬기는 "C_1-C_6 알킬" 또는 유사한 명칭으로 지정될 수 있다. 단지 예로서, "C_1-C_6 알킬"은 알킬쇄에 1~6개의 탄소원자가 있음을 나타내고, 즉 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 또는 t-부틸이다. 따라서, C_1-C_6 알킬에는 C_1-C_2 알킬, C_1-C_3 알킬, C_1-C_4 알킬, C_1-C_5 알킬이 포함된다. 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 전형적인 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3차 부틸, 펜틸, 헥실, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0036] 본원에 사용된 용어 "헤테로알킬"은 구성성분인 탄소원자 중 하나 이상이 질소, 산소 또는 황으로 대체된 본원에 정의된 바와 같은 알킬기를 지칭한다. 그 예는 $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 예를 들면 $-CH_2-NH-O-CH_3$ 등과 같이 2개 이하의 헤테로원자가 연속적일 수 있다.

[0037] 용어 "방향족"은 $4n+2\pi$ 전자를 포함하는 비편재화된 π-전자 시스템을 갖는 평면 환을 지칭하며, 여기서 n은 정수이다. 방향환은 5개, 6개, 7개, 8개, 9개 또는 9개 초과의 원자로 형성될 수 있다. 방향족은 선택적으로 치환될 수 있다. 용어 "방향족"은 탄소환식 아릴(예를 들면, 페닐) 및 복소환식 아릴(또는 "헤테로아릴" 또는 "헤테로방향족")기(예를 들면, 피리딘)를 모두 포함한다. 이 용어는 단환식 또는 축환 다환식(즉, 인접한 탄소원자의 쌍을 공유하는 환) 기를 포함한다.

[0038] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 환을 형성하는 각각의 원자가 탄소원자인 방향환을 의미한다. 아릴환은 5개, 6개, 7개, 8개 또는 8개 초과의 탄소원자로 형성될 수 있다. 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 아릴기의 예는 페닐, 나프탈레닐, 페난트레닐 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0039] 용어 "아랄킬"은 본원에 정의된 아릴로 치환된 본원에 정의된 알킬 라디칼을 지칭한다. 비제한적인 아랄킬기는 벤질, 페네틸; 등을 포함한다.

[0040] 본원에 사용된 용어 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 의미한다.

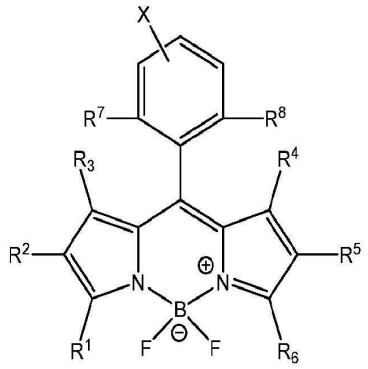
[0041] 본원에 사용된 용어 "결합", "결합된", "직접 결합" 또는 "단일 결합"은 결합에 의해 결합된 원자가 더 큰 구조의 일부로 간주되는 경우에, 2개의 원자 또는 2개의 부분 사이에서의 화학적 결합을 의미한다.

[0042] 본원에 사용된 용어 "부분"은 분자의 특정 세그먼트 또는 관능기를 지칭한다. 화학적 부분은 종종 분자 내에 내장 또는 분자에 부가된 화학물로 인식된다.

[0043] 용어 "에스테르"는 화학식 -COOR을 가진 화학적 부분을 지칭하고, 여기서 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴(탄소환을 통해 결합됨) 또는 복소환(탄소 환을 통해 결합됨)이다. 본원에 기재된 화합물 상의 임의의 히드록실 또는 카르복실 측쇄는 에스테르화될 수 있다. 임의의 적합한 에스테르를 제조하는 절차가 사용될 수 있다.

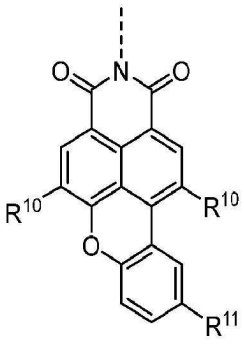
[0044] 용어 "할 수 있다" 또는 "일 수 있다"는 "이다" 또는 "아니다", 또는 대안적으로 "한다" 또는 "하지 않는다" 또는 "할 것이다" 또는 "하지 않을 것이다" 등의 약기로 해석되어야 한다. 예를 들면, "바인더 수지는 폴리(메틸메타크릴레이트)을 포함할 수 있다"라는 진술은, 예를 들면 "일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함한다" 또는 "일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하지 않는다"로 해석되어야 한다.

[0045] 본원에 사용된 용어 "BODIPY"는 하기 일반식을 갖는 화학적 부분을 지칭한다:

[0046] 

[0047] 여기서 BODIPY 화합물은 이치환된 붕소원자, 통상적으로 BF_2 단위와 복합체화된 디피로메텐 부분으로 구성된다. BODIPY 코어의 IUPAC 명칭은 4,4-디플루오로-4-보라-3a,4a-디아자-s-인다센이다.

[0048] 본원에 사용된 용어 "크산테노이소퀴놀린" 또는 "크산테노이소퀴놀린 유도체"는 하기 일반식을 갖는 화학적 부분을 지칭한다:

[0049] 

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

[0050] 본 개시는 제 1 파장의 광 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하는 포토루미네선스 복합체에 관한 것이다. 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 흡수 발광 부분과 방출 발광 부분을 포함하며, 이들은 이들의 거리가, 흡수 발광 부분이 그 에너지를 수용체 발광 부분으로 전달하기에 최적화되도록 링커를 통해 결합되며, 여기서 수용체 발광 부분은 흡수된 제 1 파장보다 큰 제 2 파장의 에너지를 방출한다.

[0051] 일부 실시형태에 있어서, 본원에 기재된 포토루미네선스 복합체는 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체(XI 유도체); 링커 복합체; 및 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분에 공유 결합시킬 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광을 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분에 전달하며, 상기 BODIPY 부분은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 여기서 제 2 파장의 광 에너지는 제 1 파장보다 더 높다. 여기된 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 BODIPY 부분으로의 에너지 전달은 푀스터 공명 에너지 전달(FRET)을 통해 발생한다고 생각된다. 이러한 생각은 청색광 흡수 대역에 하나(크산테노이소퀴놀린 유도체)와 BODIPY 흡수 대역에 하나의 2개의 주요 흡수 대역이 있고, BODIPY 부분의 발광 파장에는 하나의 발광 대역만이 위치한 포토루미네선스 복합체의 흡광도/방출 스펙트럼에 기인한다(도 1-3 참조).

[0052] 일 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 높은 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 방출 양자 수율은 50%, 60%, 70%, 80% 또는 90%를 초과할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 방출 양자 수율은 50%, 또는 55%, 또는 60%, 또는 65%, 또는 70%, 또는 75%, 또는 80%, 또는 85%, 또는 90%, 또는 90%를 초과할 수 있다. 방출 양자 수율은 방출된 광자수를 흡수된 광자수로 나누어 측정할 수 있으며, 이는 발광 부분의 방출 효율과 등가이다. 일부 실시형태에 있어서, 흡수 발광 부분은 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 양자 수율은 0.8(80%), 0.81(81%), 0.82(82%), 0.83(83%), 0.84(84%), 0.85(85%), 0.86(86%), 0.87(87%), 0.88(88%), 0.89(89%), 0.9(90%), 0.91(91%), 0.92(92%), 0.93(93%), 0.94(94%), 0.95(95%)를 초과하거나 또는 100% 이하일 수 있다. 포토루미네선스 복합체 필름의 양자 수율 측정은 분광 광도계, 예를 들면 Quantaurus-QY 분광 광도계(Hamamatsu, Inc., 미국 캘리포니아주 캠벨)에 의해 이루어질 수 있다.

[0053] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 발광 대역을 가지며, 여기서 발광 대역은 40nm 미만의 반치 전폭(FWHM)을 가질 수 있다. FWHM은 대역의 최대 방출 강도의 절반인 방출 강도에서의 발광 대역의 폭(나노미터)이다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 55nm 이하, 약 50nm 이하, 약 45nm 이하, 약 40nm 이하, 약 35nm 이하, 약 30nm 이하, 약 25nm 이하, 약 20nm 이하, 또는 약 39nm, 약 40nm, 또는 약 41nm인 발광 대역 FWHM 값을 갖는다.

[0054] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 45nm 이상의 스토크스 시프트(Stokes shift)를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "스토크스 시프트"는 포토루미네선스 복합체(또는 그 부분)의 여기 피크와 포토루미네선스 복합체(또는 그 부분)의 방출 피크 사이의 거리를 의미한다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 스토크스 시프트는 약 45-50nm, 약 50-55nm, 약 55-60nm, 약 60-65nm, 약 65-70nm, 약 70-75nm, 약 75-80nm, 약 80-85nm, 약 85-90nm, 약 90-95nm, 약 95-100nm, 또는 약 100nm 초과, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 수일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 스토크스 시프트는 100nm 초과, 120nm 초과, 130nm 초과, 140nm 초과, 150nm 초과, 또는 170nm 초과일 수 있다. 예를 들면, 청색광 흡수 부분과 BODIPY 부분의 방출 피크 사이의 스토크스 시프트는 본원에 개시된 임의의 수 또는 범위일 수 있다.

[0055] 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 조정 가능한(또는 조절 가능한) 발광 파장을 가질 수 있다. BODIPY 부분에 상이한 치환체가 포함됨으로써, 발광 파장은 약 600nm-약 645nm 사이로 조절될 수 있다.

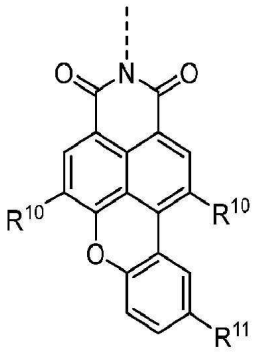
[0056] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 하나 이상의 파장에서 광 에너지를 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 크산테노이소퀴놀린 부분은 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분은 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분과 포토루미네선스 복합체의 크산테노이소퀴놀린 부분은 모두 광을 흡수할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 크산테노이소퀴놀린 부분은 약 400nm~약 470nm, 약 400nm-약 405nm, 약 405-410nm, 약 410-415nm, 약 415-420nm, 약 420-425nm, 약 425-430nm, 약 430-435nm, 약 435-440nm, 약 440-445nm, 약 445-450nm, 약 450-455nm, 약 455-460nm, 약 460-465nm, 약 465-470nm에 피크 흡수 최대 파장을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체의 BODIPY 부분은 약 500nm-약 600nm, 약 500-510nm, 약 510-520nm, 약 520-530nm, 약 530-540nm, 약 540-550nm, 약 550-555nm, 약 555-560nm, 약 560-565nm, 약 565-570nm, 약 570-575nm, 약 575-585nm, 약 585-590nm, 약 590-600nm, 또는 약 570nm-585nm, 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 피크 흡수 최대 파장을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 400nm-약 405nm, 약 405-410nm, 약 410-415nm, 약 415-420nm, 약 420-425nm, 약 425-430nm, 약 430-435nm, 약 435-440nm, 약 440-445nm, 약 445-450nm, 약 450-455nm, 약 455-460nm, 약 460-465nm, 약 465-470nm, 약 500-600nm, 약 500-510nm, 약 510-520nm, 약 520-

530nm, 약 530-540nm, 약 540-550nm, 약 550-555nm, 약 555-560nm, 약 560-565nm, 약 565-570nm, 약 570-575nm, 약 575-585nm, 약 585-590nm, 약 590-600nm, 약 570-585nm, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 흡수 파장을 가질 수 있다.

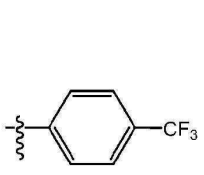
[0057] 또 다른 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 약 595nm-약 645nm, 약 595-600nm, 약 600-605nm, 약 605-610nm, 약 610-615nm, 약 615-620nm, 약 620-625nm, 약 625-630nm, 약 630-635nm, 약 635-640nm, 약 640-645nm, 약 605-620nm, 또는 임의의 이들 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 파장의 발광 피크 파장을 가질 수 있다.

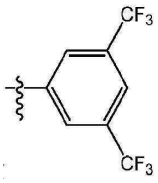
[0058] 다른 실시형태는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분의 공간적 거리가 링커 복합체를 통해 조절되어, 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체의 에너지가 BODIPY 부분으로 전달되는 것을 개선하는 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시킨다. 일부 실시형태에 있어서, 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고, 에너지를 BODIPY 부분으로 전달하며, 여기서 BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고, 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 여기서 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는다.

[0059] 일부 실시형태는 하기 일반식의 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체를 포함한다:

[0060] 

[0061] 여기서 R^{10}은 독립적으로 H, 메틸($-CH_3$), 선택적으로 치환된 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 알킬기는 트리플루오로메틸기($-CF_3$) 또는 트리클로로메틸기($-CCl_3$)일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 페닐기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 치환된 페닐 또는 벤질기일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 선택적으로 치환된 아릴기는



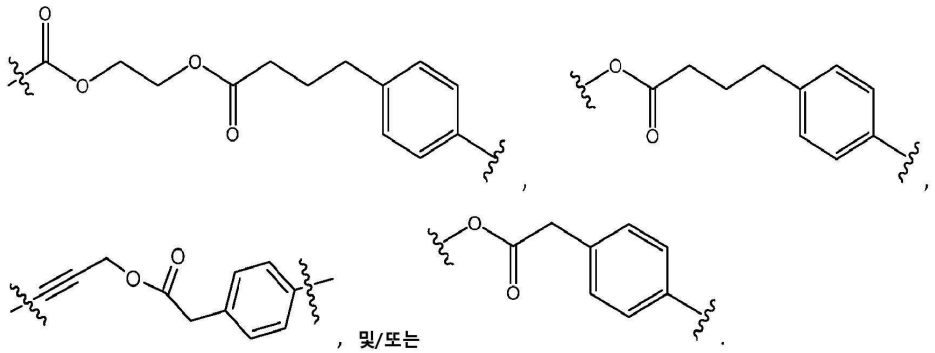
또는  일 수 있다.

[0062] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 청색 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분과 공유 결합시킨다. 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 최적화하도록 조정(조절)될 수 있다. 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 공간적 거리를 최적화함으로써, 양자 수율이 향상될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 분리하는 거리는 약 8Å 이상일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이의 거리를 유지시킨다.

[0063] 일부 실시형태에 있어서, 포토루미네선스 복합체는 링코 복합체를 포함하고, 여기서 링커 복합체는 청색광 흡수 크산테노이소퀴놀린 유도체를 BODIPY 부분에 공유 결합시킨다. 다른 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분 사이에 단일 결합을 포함할 수 있다.

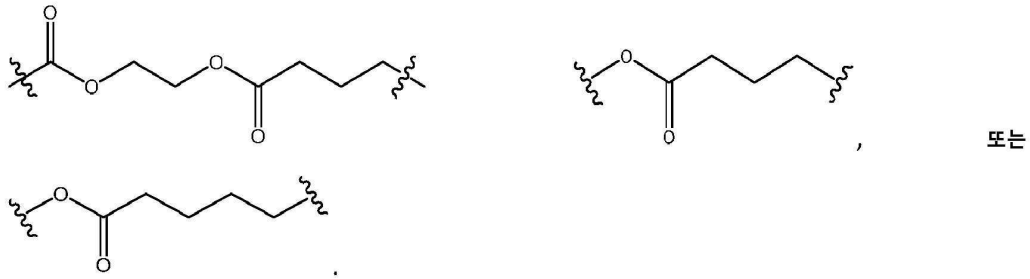
[0064] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체(예를 들면 L_1, L_2 및/또는 L_3)는 선택적으로 치환된 C_2-C_7 에스테르기를 포

함할 수 있다. 링커 복합체가 치환된 에스테르기를 포함하는 경우, 링커 복합체는 하기 구조 중 하나일 수 있다:



[0065]

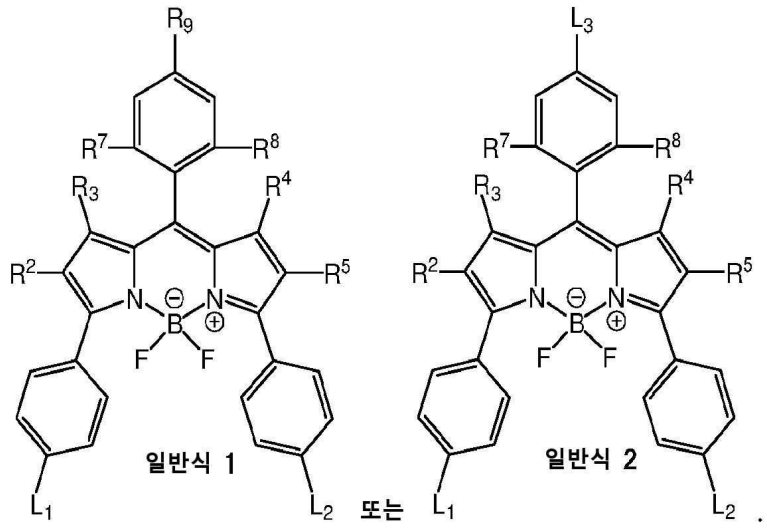
[0066] 일부 실시형태에 있어서, 링커 복합체는 비치환된 에스테르기를 포함할 수 있고, 상기 링커 복합체는 하기 구조 중 하나일 수 있다:



[0067]

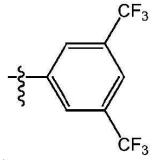
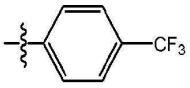
[0068] 링커 복합체 L_1, L_2 및 L_3은 동일하거나 상이할 수 있다는 것은 이해되어야 한다. 일부 실시형태에 있어서, L_1, L_2 및 L_3은 모두 동일할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, L_1, L_2 및 L_3은 모두 상이할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, L_1 및 L_2는 동일할 수 있고, L_3은 상이할 수 있다. 링커 복합체에 대한 모든 가능한 순열이 고려된다.

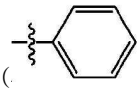
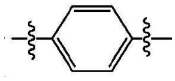
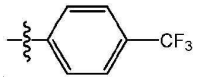
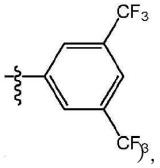
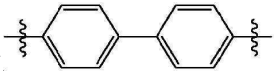
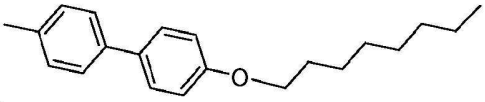
[0069] 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 BODIPY 부분을 포함할 수 있다. BODIPY 부분은 하기 일반식을 가질 수 있다;



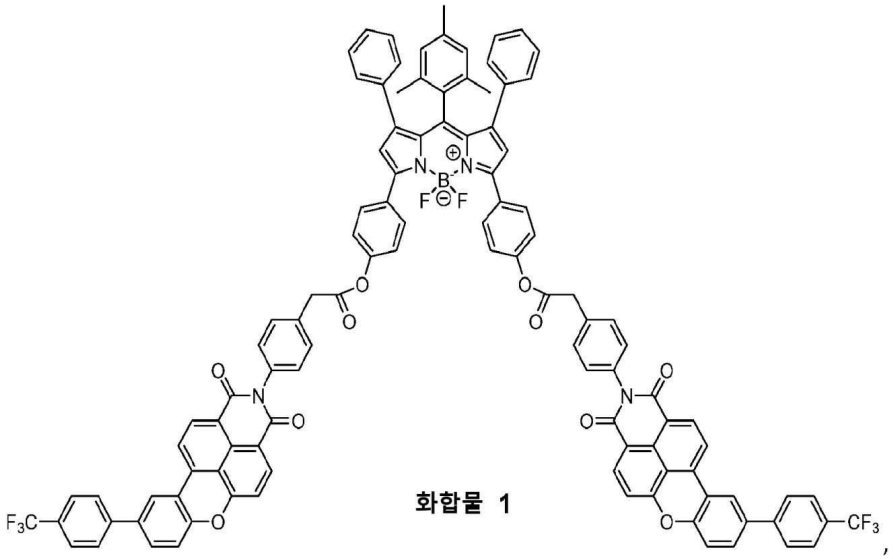
[0070]

[0071] 일부 실시형태에 있어서, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 독립적으로 결합, H, C_1-C_3 알킬, 아릴, 또는 에테르에서 선택된다. 일부 실시형태에 있어서, 아릴기는 치환될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 치환된 아킬기는


일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 치환된 아릴기는 
일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 결합, H, 또는 메틸기($-CH_3$)에서 선택될 수 있다.

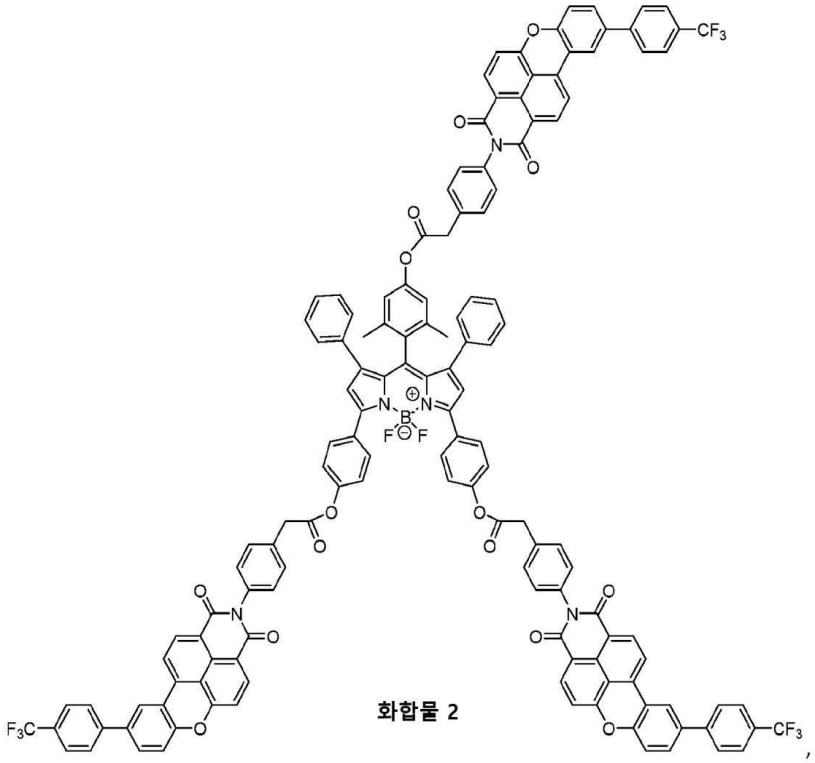
[0072] 본 개시의 BODIPY 부분은 R^3 및 R^4는 각각 아릴기, 예를 들면 페닐기일 수 있고; R^1, R^2, R^5 및/또는 R^6은 결합 또는 H, 치환된 아릴기, 예를 들면 페닐기(, , , , 디페닐기(), 및/또는 C_2-C_{10} 알킬에테르기 ()일 수 있다.

[0073] 본 개시의 포토루미네선스 복합체는 예시의 목적으로 제공되며 결코 제한하는 것으로 해석되지 않는 하기 구조로 표시될 수 있는 BODIPY 부분일 수 있다:



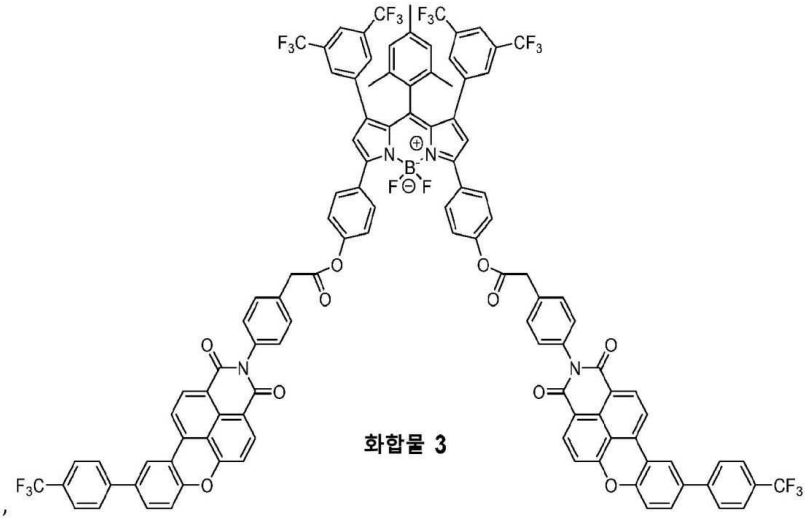
화합물 1

[0074]

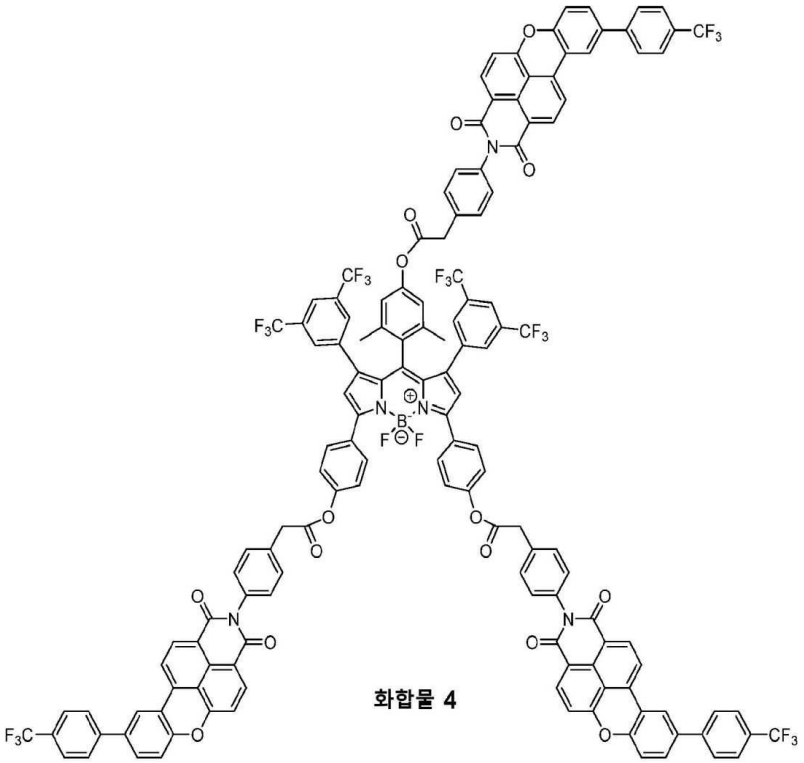


화합물 2

[0075]

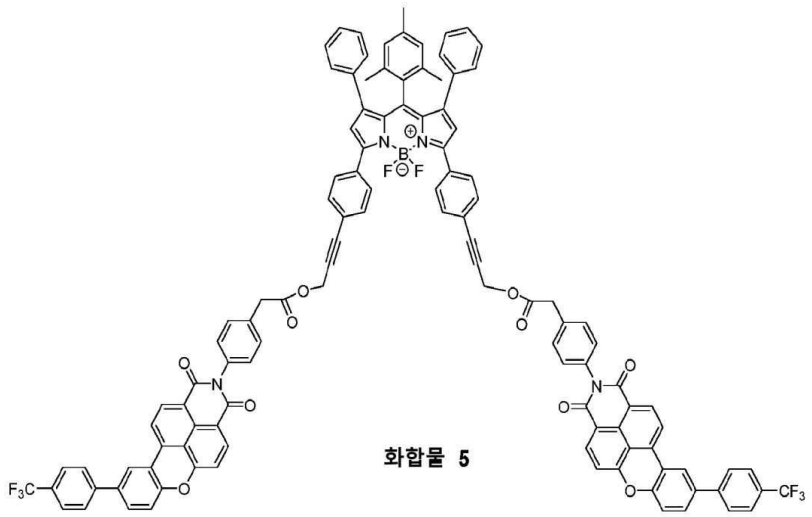


화합물 3

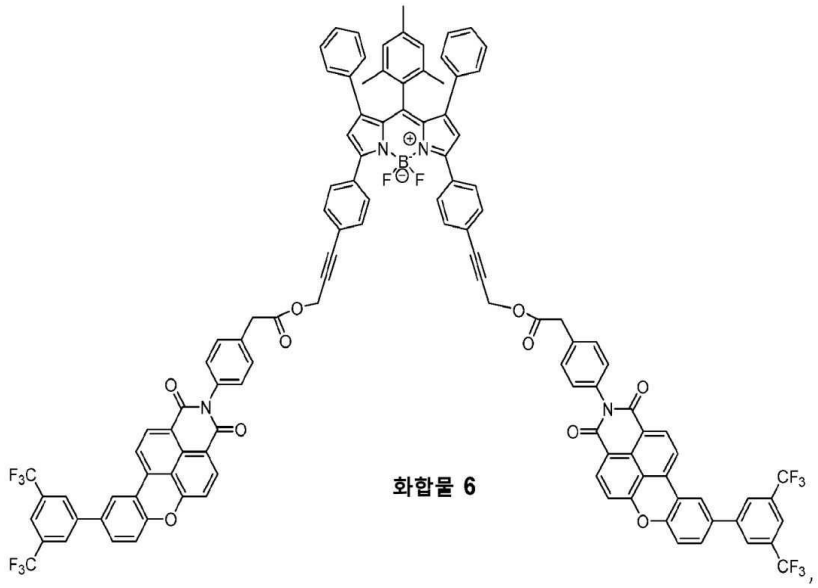


화합물 4

[0076]

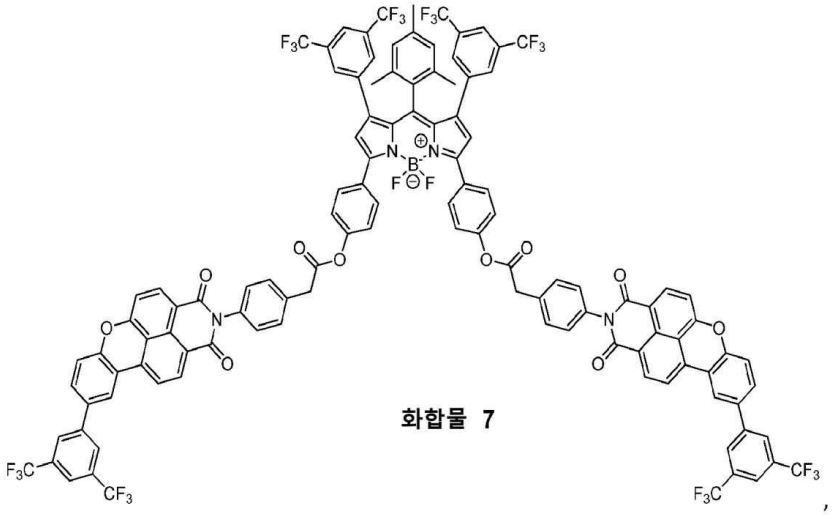


화합물 5

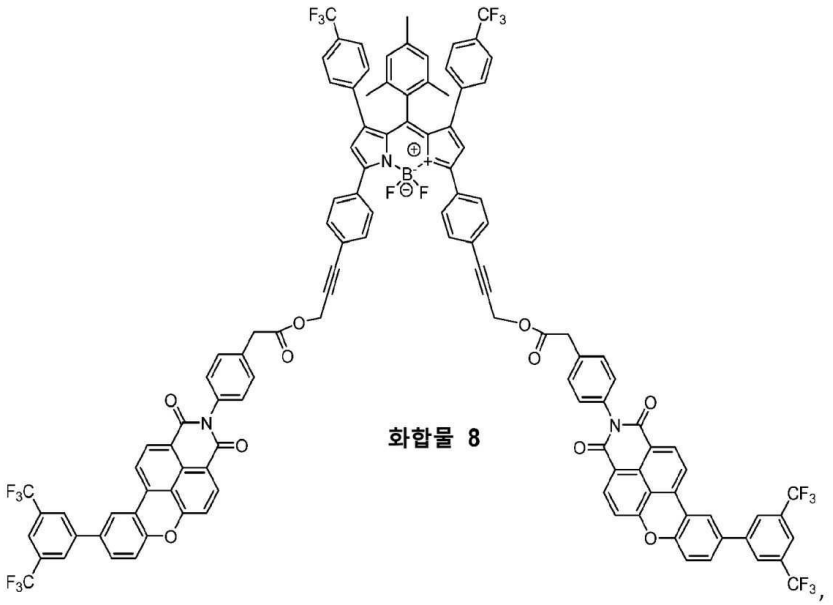


화합물 6

[0077]

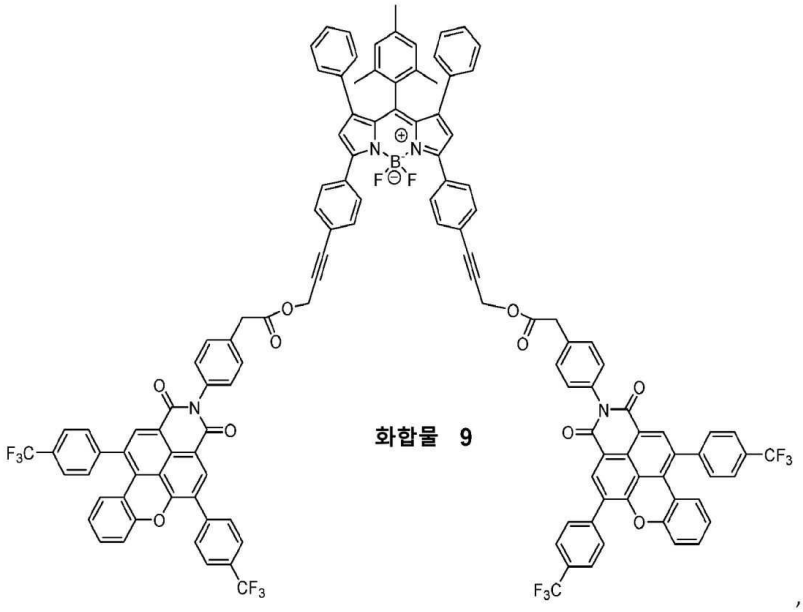


화합물 7



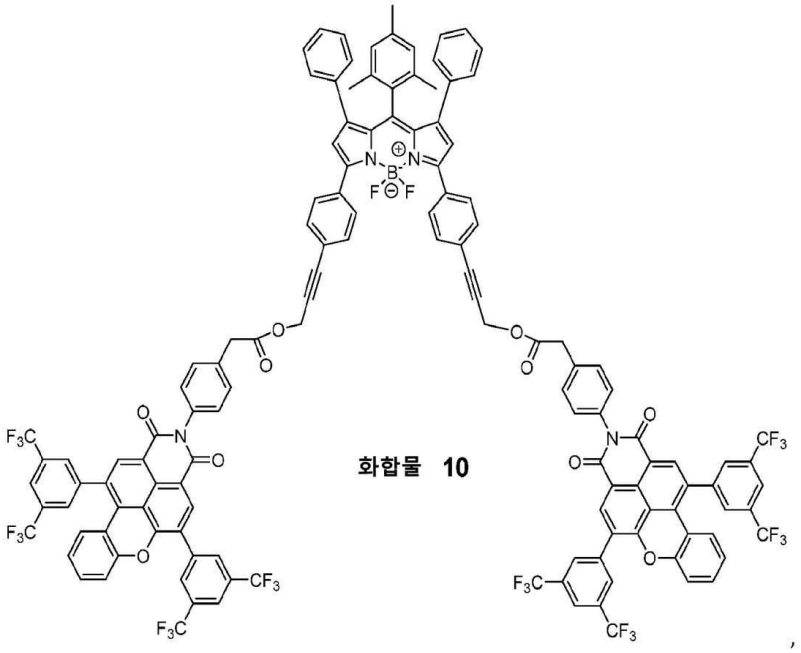
화합물 8

[0078]



화합물 9

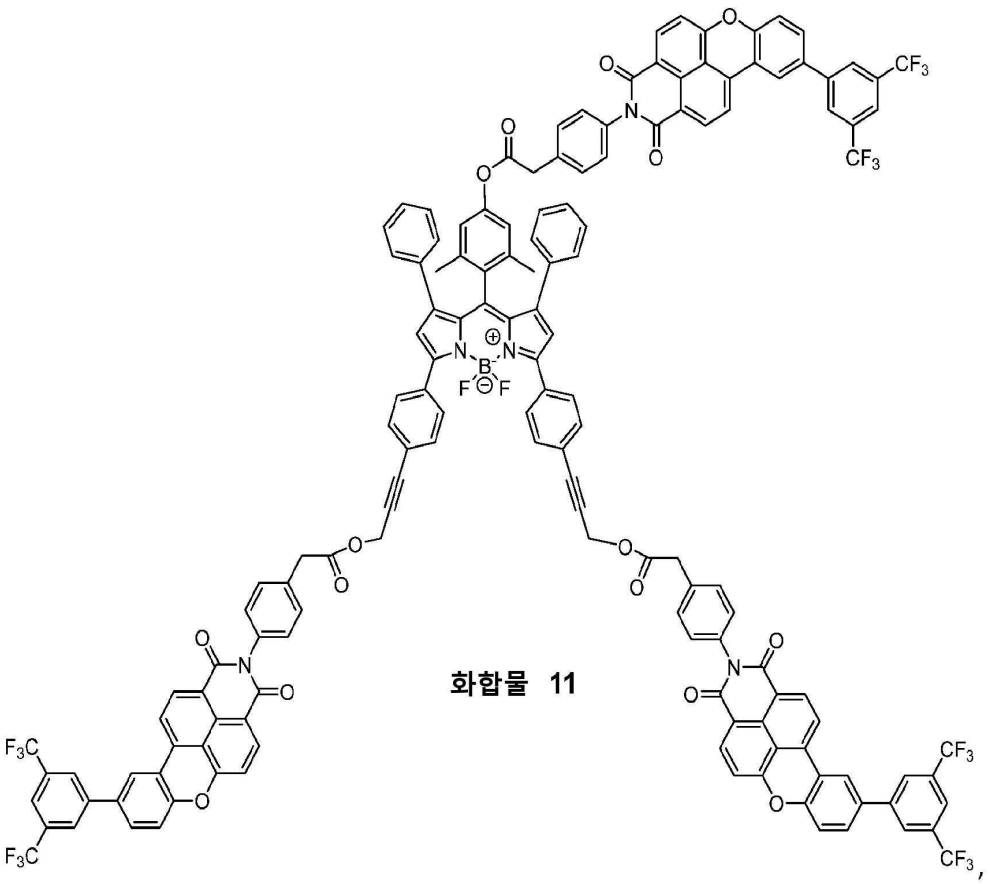
,



화합물 10

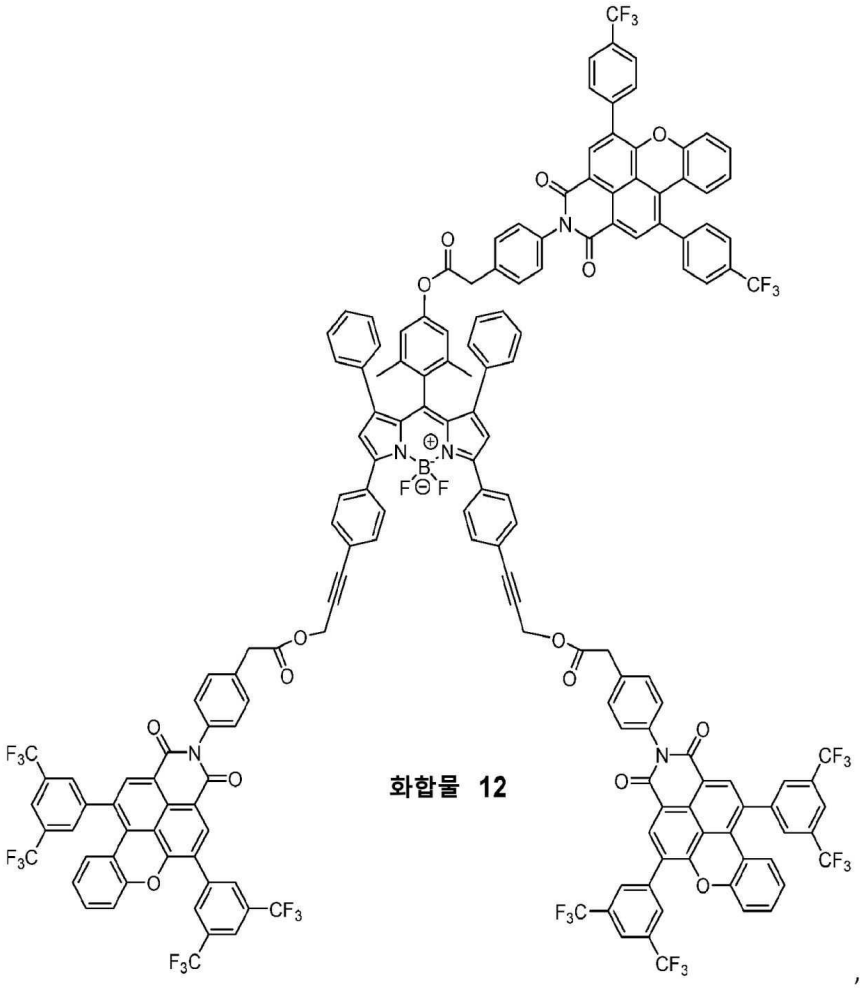
,

[0079]



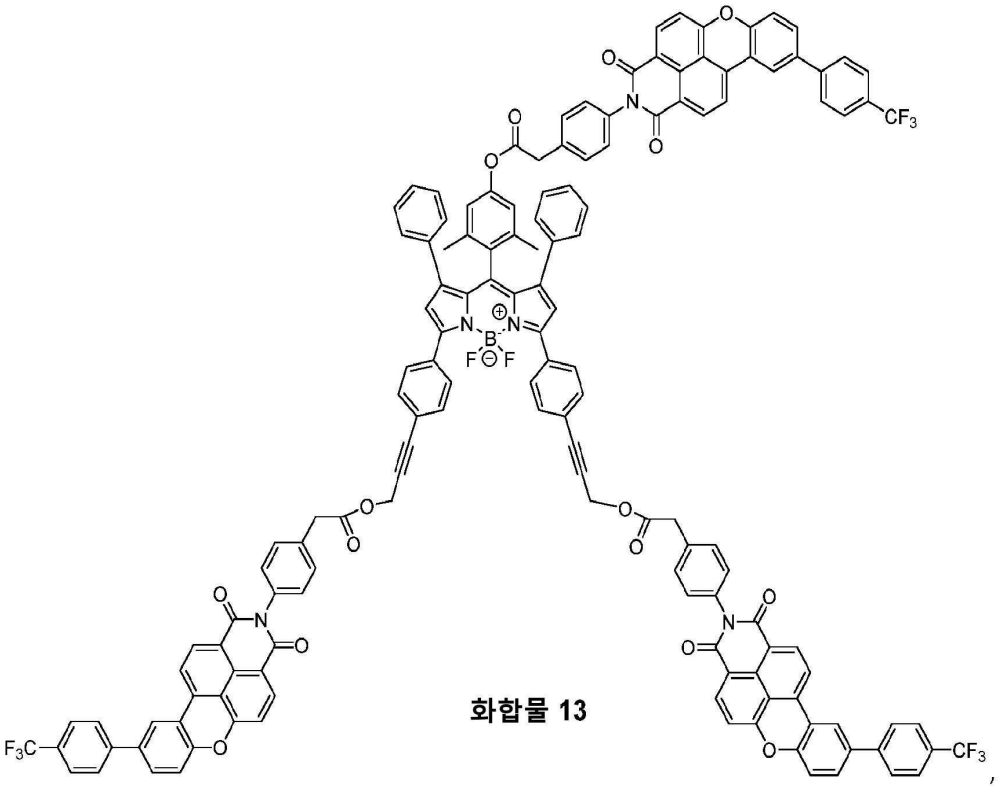
화합물 11

[0080]



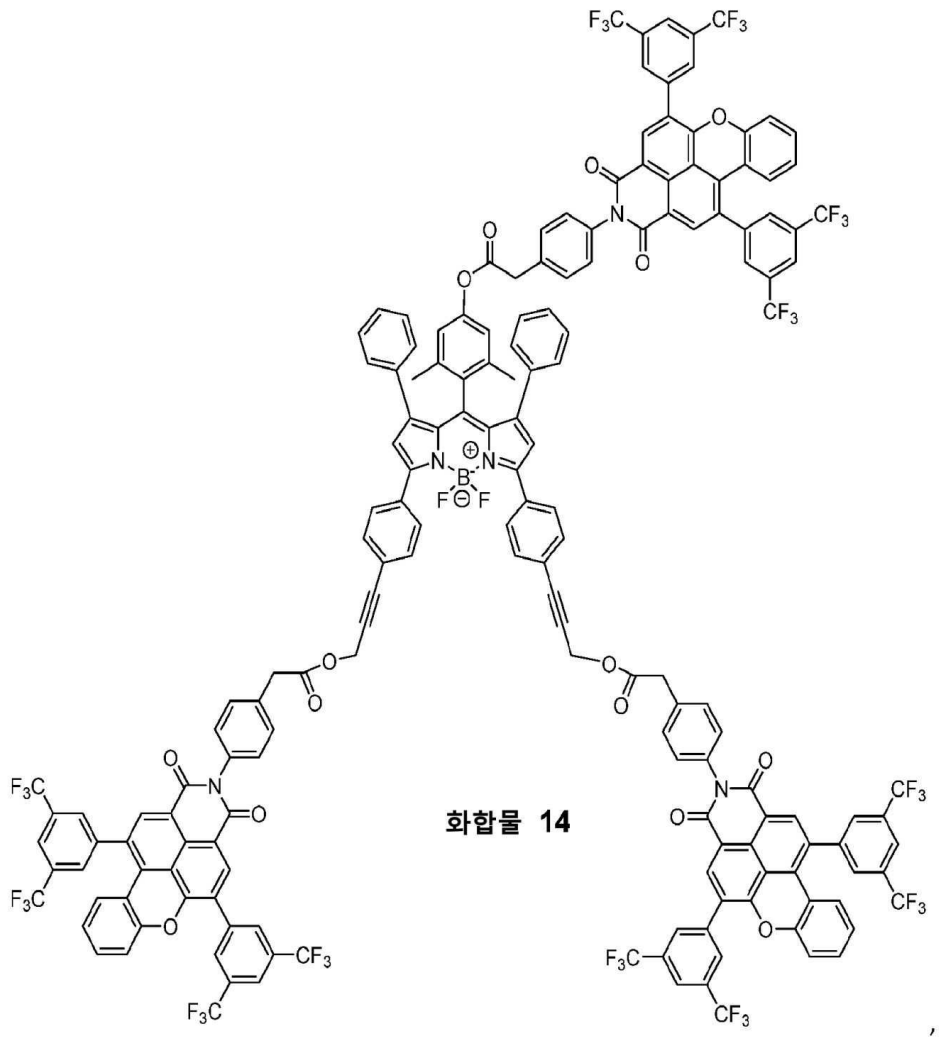
화합물 12

[0081]



화합물 13

[0082]



화합물 14

[0083] ,

[0084] 또는 이들 화합물의 임의의 조합.

[0085] 본원에 기재된 화합물은 PBA라고도 불리는 폴리(부틸아크릴레이트)와 조합하기에 적합할 수 있다고 생각된다.

[0086] 일부 실시형태는 색변환 층을 포함하는 색변환 필름을 포함하며, 여기서 색변환 층은 수지 매트릭스 및 상기 수지 매트릭스 내에 분산된 상술한 포토루미네선스 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 본원에 기재된 복합체 중 하나 이상을 포함하는 것으로 기재될 수 있다.

[0087] 일부 실시형태는 약 1㎛-약 200㎛, 약 1㎛-약 5㎛, 약 5-10㎛, 약 10-15㎛, 약 15-20㎛, 약 20-40㎛, 약 40㎛-80㎛, 약 80-120㎛, 약 120-160㎛, 약 160-200㎛, 또는 약 10㎛의 두께, 또는 이 값들 중 임의의 값을 경계로 하는 범위 내의 임의의 두께를 가질 수 있는 색변환 필름을 포함한다.

[0088] 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 투명 기판층을 더 포함할 수 있다. 투명 기판층은 2개의 대향하는 표면을 갖고, 여기서 색변환 층은 발광원에 인접하게 될 투명층의 표면 상에 배치되어 그 표면과 물리적으로 접촉할 수 있다. 상기 투명 기판은 특별히 제한되지 않으며, 당업자는 당업계에서 사용되는 것들에서 투명 기판을 선택할 수 있다. 투명 기판의 일부 비제한적인 예에는 PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PEN(폴리에틸렌나프탈레이트), PC(폴리카보네이트), PMA(폴리메틸아크릴레이트), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), CAB(셀룰로오스아세테이트 부티레이트), PVC(폴리비닐클로라이드), PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PETG(글리콜 수식 폴리에틸렌테레프탈레이트), PDMS(폴리디메틸실록산), COC(시클로올레핀 코폴리머), PGA(폴리글리콜라이드 또는 폴리글리콜산), PLA(폴리락트산), PCL(폴리카프로락톤), PEA(폴리에틸렌아디페이트), PHA(폴리히드록시알카노에이트), PHBV(폴리(3-히드록시부티레이트-코-3히드록시발레레이트), PBE(폴리부틸렌테레프탈레이트), PTT(폴리트리메틸렌테레프탈레이트)가 포함된다. 상술한 수지 중 임의의 수지는 상응하는/각각의 모노머 및/또는 폴리머일 수 있다.

[0089] 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 PMMA라고도 불리는 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 PBA라고도 불리는 폴리(부틸아크릴레이트)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 50%, 75%, 95% 부틸아크릴레이트 코폴리머/모노머를 포함하는 코폴리머 혼합물일 수 있다. PMMA와 비교하여 폴리(부틸아크릴레이트) 매트릭스는 보다 비극성 환경(구조 중에 n-부틸알킬쇄를 가짐)을 제공할 수 있다고 생각된다. PBA에서의 비극성 환경으로 인해 발색단 염료가 매트릭스 내에서 서로 더 많이 응집 또는 적층되어, 전하 이동을 도울 수 있으며, 그 결과로서 PBA에서 약간 더 낮은 양자 수율이 일반적으로 얻어진다고 생각된다.

[0090] 일부 실시형태에 있어서, 투명 기판은 2개의 대향하는 표면을 가질 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름은 대향하는 표면 중 하나 상에 배치되어 물리적으로 접촉할 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 색변환 필름이 배치되지 않은 투명 기판의 측은 광원에 인접할 수 있다. 기판은 색변환 필름의 제조시 지지체로서 기능할 수 있다. 사용되는 기판의 유형은 특별히 제한되지 않으며, 재료 및/또는 두께는 투명하고 지지체로서 기능할 수 있는 것이라면 제한하지 않는다. 당업자는 지지 기판으로 사용하기 위해 재료 및 두께를 결정할 수 있다.

[0091] 일부 실시형태는 색변환 필름을 제조하는 방법을 포함하며, 여기서 상기 방법은 본원에 기재된 포토루미네선스 화합물 및 바인더 수지를 용매에 용해시키는 단계; 및 혼합물을 투명 기판의 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

[0092] 포토루미네선스 복합체(들)와 사용될 수 있는 바인더 수지는 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 에틸렌-비닐알콜 코폴리머 수지, 에틸렌-비닐아세테이트 코폴리머 수지 및 이들의 비누화 생성물, AS 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 클로라이드-비닐아세테이트 코폴리머 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐포스폰산(PVPA), 폴리스티렌 수지, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리술폰, 나일론, 셀룰로오스 수지 및 셀룰로오스 아세테이트 수지와 같은 수지를 포함한다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리에스테르 수지 및/또는 아크릴 수지일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 바인더 수지는 폴리메타크릴레이트(PMMA)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 바인더 수지는 폴리(부틸아크릴레이트)(PBA)를 포함할 수 있다.

[0093] 복합체와 수지를 용해 또는 분산시키기 위해 임의의 적합한 용매 또는 용매의 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 및 옥탄과 같은 알칸; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 및 시클로옥탄과 같은 시클로알칸; 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알콜, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 데칸올, 운데칸올, 디아세톤알콜, 및 푸르푸릴알콜과 같은 알콜; 메틸 셀로솔브™, 에틸 셀로솔브™, 부틸 셀로솔브™, 메틸 셀로솔브™ 아세테이트, 및 에틸 셀로솔브™ 아세테이트와 같은 셀로솔브™; 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 및 디프로필렌글리콜 디메틸에테르와 같은 프로필렌글리콜 및 그 유도체; 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 및 아세토페논과 같은 케톤; 디옥산 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르; 부틸아세테이트, 아밀아세테이트, 에틸부티레이트, 부틸부티레이트, 디에틸옥살레이트, 에틸피루베이트, 에틸 2-히드록시부티레이트, 에틸아세토아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 및 메틸 3-메톡시프로피오네이트와 같은 에스테르; 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 및 테트라클로로에탄과 같은 할로겐화 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 크레졸과 같은 방향족 탄화수소; 및 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 및 N-메틸피롤리돈과 같은 극성이 높은 용매일 수 있다.

[0094] 일부 실시형태는 백라이트 유닛을 포함하며, 여기서 백라이트 유닛은 상술한 색변환 필름을 포함할 수 있다.

[0095] 다른 실시형태는 디스플레이 장치를 포함할 수 있고, 여기서 상기 장치는 본원에 기재된 백라이트 유닛을 포함할 수 있다.

[0096] 달리 명시하지 않는 한, 본 명세서 및 실시형태에 사용된 성분의 양, 분자량, 반응 조건 등과 같은 특성 등을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 명시하지 않는 한, 본 명세서 및 첨부된 실시형태에 기재된 수치 파라미터는 얻고자 하는 소망하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 최소한으로 등가물의 원칙의 적용을 제한하기 위한 시도는 아니다. 실시형태의 범위에 있어서, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자 자릿수의 수를 고려하고 일반적인 반올림 기술을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0097] 개시된 프로세스 및/또는 방법에 대해, 프로세스 및 방법에서 수행되는 기능은 문맥에 의해 지시될 수 있는 바와 같이 상이한 순서로 구현될 수 있다. 또한, 개략적인 단계 및 동작은 예시로만 제공되며, 일부 단계 및 동작은 선택적일 수 있으며, 더 적은 단계 및 동작으로 결합되거나, 또는 추가 단계 및 동작으로 확장될 수 있다.

[0098] 본 개시는 상이한 다른 구성요소 내에 포함되거나 또는 이와 연결된 상이한 구성요소를 설명하는 경우가 있다.

이렇게 묘사된 아키텍처는 단지 예일 뿐이며, 동일하거나 유사한 기능을 달성하는 다수의 다른 아키텍처가 구현될 수 있다.

[0099] 본 개시 및 첨부된 실시형태에서 사용된 용어(예를 들면, 첨부된 실시형태의 본문)는 일반적으로 "개방" 용어로 의도된다(예를 들면, 용어 "포함하는"은 "제한되지 않지만, 포함하는"으로 해석되어야 하고, 용어 "갖는"은 "적어도 갖는"으로 해석되어야 하고, 용어 "포함하다"는 "이에 제한되지 않지만, 포함한다"로 해석되어야 하고 등). 또한, 특정 개수의 요소가 도입되는 경우, 이는 문맥에 의해 지시될 수 있는 바와 같이, 적어도 인용된 수를 의미하는 것으로 해석될 수 있다(예를 들면, 다른 수식어 없이 "2개의 열거"의 기본적인 열거는 2개 이상의 열거 중 적어도 2개의 열거를 의미함). 본 개시에서 사용된 바와 같이, 2개 이상의 대안적인 용어를 제시하는 임의의 이접성 단어 및/또는 구는 용어 중 하나, 용어 중 어느 하나, 또는 둘 모두를 포함할 가능성을 고려하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들면, 구 "A 또는 B"는: "A" 또는 "B" 또는 "A와 B"의 가능성을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0100] 본 개시를 설명하는 맥락에서(특히 하기 실시형태의 맥락에서) 사용된 용어 "a", "an", "the" 및 유사한 지시대상은, 본원에 달리 표시되지 않거나 또는 문맥상 명확하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에 제공된 임의의 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들면 "~와 같은")의 사용은 단지 본 개시를 더 잘 설명하기 위한 것이며, 임의의 실시형태의 범위에 제한을 두지 않는다. 명세서의 어떤 언어도 본 개시의 실시에 필수적인 임의의 비구현된 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0101] 본원에 개시된 대안적인 요소 또는 실시형태의 그룹화는 제한으로 해석되어서는 안 된다. 각 그룹 구성원은 개별적으로 또는 그룹의 다른 구성원 또는 본원에서 발견되는 다른 요소와 임의의 조합으로 참조 및 구현될 수 있다. 그룹의 하나 이상의 구성원이 편의 및/또는 특허성을 이유로 그룹에 포함되거나 또는 그룹에서 삭제될 수 있다는 것은 예상된다. 임의의 이러한 포함 또는 삭제가 발생하면, 본 명세서는 수정된 그룹을 포함하는 것으로 간주되고, 따라서 첨부된 실시형태에서 사용되는 모든 마쿠쉬형 그룹의 묘사를 충족한다.

[0102] 본 개시를 수행하기 위해 본 발명자들에게 알려진 최상의 모드를 포함하는 소정의 실시형태가 본원에서 설명된다. 물론, 이들 설명된 실시형태에 대한 변형은 상술한 설명을 읽으면 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명자는 숙련된 기술자가 이러한 변형을 적절하게 채용할 것으로 기대하고, 본 발명자는 본 개시가 본원에 구체적으로 기재된 것 이외의 방법으로 실시되기를 의도한다. 따라서, 실시형태는 적용 가능한 법률이 허용하는 대로 실시형태에 언급된 주제의 모든 수정 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에서 달리 나타내지 않거나 또는 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 모든 가능한 변형에 있어서 상기 요소의 임의의 조합이 고려된다. 마지막으로, 본원에 개시된 실시형태는 실시형태의 원리를 설명하는 것으로 이해된다. 채용될 수 있는 다른 수정은 실시형태의 범위 내에 있다. 따라서, 예를 통해 제한하는 것은 아니지만, 대안적인 실시형태가 본원의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 실시형태는 정확히 도시 및 기재된 실시형태에 제한되지 않는다.

[0103] **실시형태**

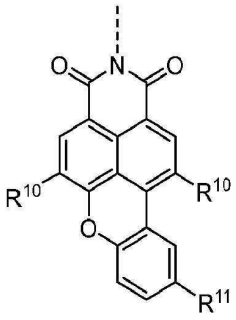
[0104] **실시형태 1.** 청색광을 흡수하는 크산테노이소퀴놀린 유도체;

[0105] 비치환된 에스테르 또는 치환된 에스테르인 링커 복합체; 및

[0106] 붕소-디피로메텐(BODIPY) 부분을 포함하는 포토루미네선스 복합체로서;

[0107] 상기 링커 복합체는 크산테노이소퀴놀린 유도체와 BODIPY 부분을 공유 결합시키고, 상기 크산테노이소퀴놀린 유도체는 제 1 여기 파장의 광 에너지를 흡수하고 에너지를 BODIPY 부분에 전달하고, 상기 BODIPY 부분은 크산테노이소퀴놀린 유도체로부터 에너지를 흡수하고 더 높은 제 2 파장의 광 에너지를 방출하고, 또한 상기 포토루미네선스 복합체는 80%를 초과하는 방출 양자 수율을 갖는, 포토루미네선스 복합체.

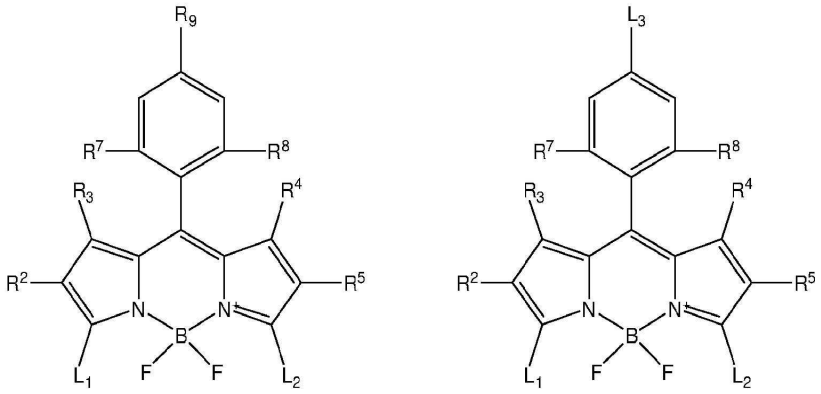
[0108] **실시형태 2.** 크산테노이소퀴놀린 유도체가 하기 일반식의 것인 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체:



[0109]

[0110] 여기서 R^{10}은 결합, H, C_1-C_4 알킬기, 또는 선택적으로 치환된 아릴기이다.

[0111] **실시형태 3.** 상기 BODIPY 부분은 일반식:



일반식 1 및/또는 일반식 2

[0112]

[0113] 의 것인 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체.

[0114] 여기서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6은 독립적으로 결합, H, C_1-C_3 알킬, 아릴 및/또는 에테르에서 선택되고;

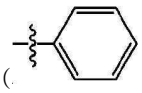
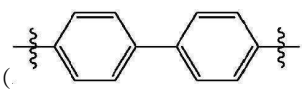
[0115] 여기서 R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 결합, H, 또는 메틸기(-CH_3)에서 선택될 수 있고; 또한

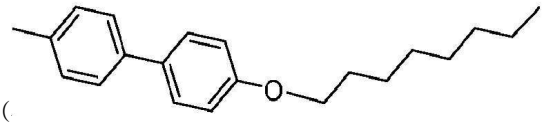
[0116] 여기서 L_1, L_2 및 L_3은 독립적으로 링커 복합체이고, 여기서 링커 복합체는 비치환된 에스테르 또는 치환된 에스테르이다.

[0117] **실시형태 4.** 상기 R_3 및 R_4는 아릴기를 포함할 수 있는 실시형태 3의 포토루미네선스 복합체.

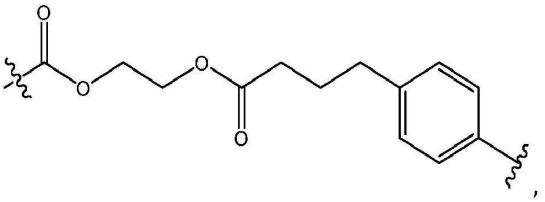
[0118] **실시형태 5.** 상기 아릴기는 페닐기를 포함하는 실시형태 4의 포토루미네선스 복합체.

[0119] **실시형태 6.** 상기 페닐기는 4-트리플루오로메틸페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기를 포함하는 실시형태 4의 포토루미네선스 복합체.

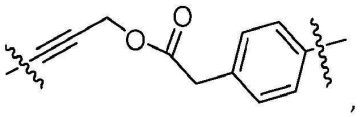
[0120] **실시형태 7.** 상기 치환 아릴기는 페닐기() 또는 디페닐기()일 수 있는 실시형태 3의 포토루미네선스 복합체.

[0121] **실시형태 8.** 상기 에테르기는 C2-C10 알킬에테르기()일 수 있는 실시형태 3의 포토루미네선스 복합체.

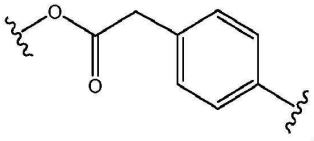
[0122] **실시형태 9.** 상기 링커는,



,

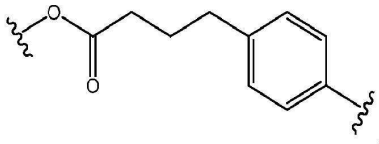


,

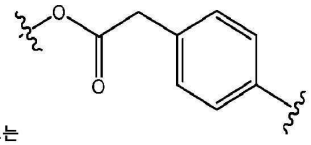


,

또는



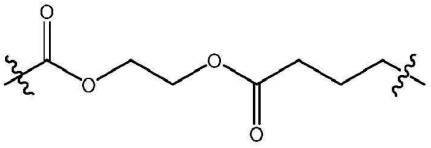
, 또는



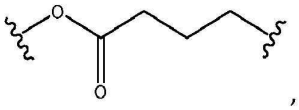
[0123]

[0124] 에서 선택될 수 있는 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체.

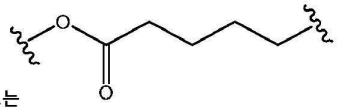
[0125] **실시형태 10.** 상기 비치환된 에스테르 링커는,



,



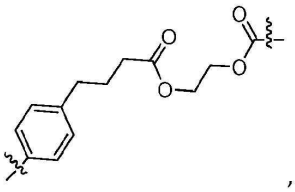
, 또는



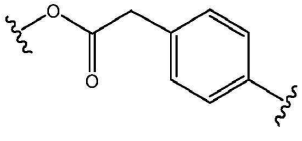
[0126]

[0127] 인 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9의 포토루미네선스 복합체.

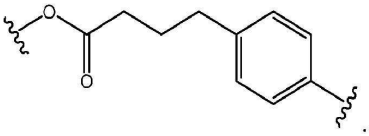
[0128] **실시형태 11.** 상기 링커 복합체의 치환된 에스테르는 하기 구조 중 하나인 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 9의 포토루미네선스 복합체:



,



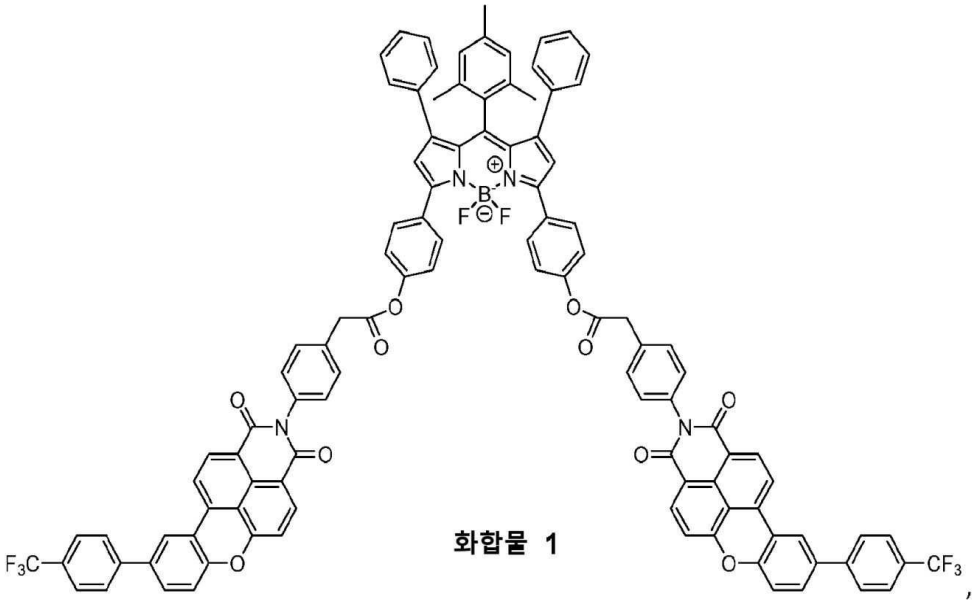
, 또는



.

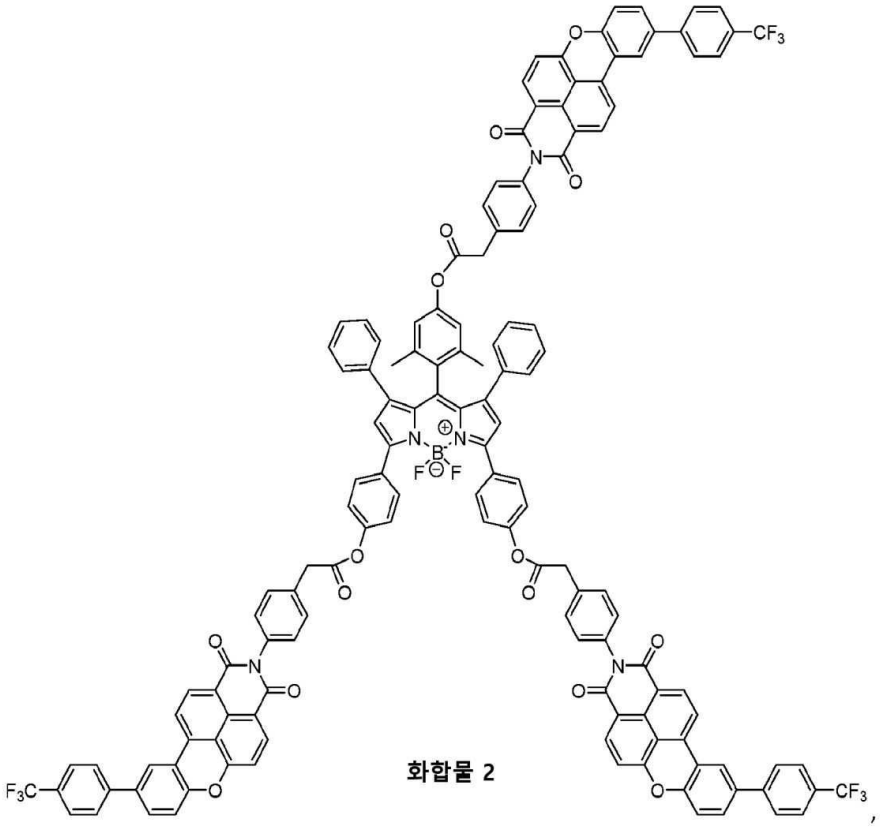
[0129]

[0130] **실시형태 12.** 상기 포토루미네선스 복합체는 하기 구조 중 하나, 또는 이들의 조합인 실시형태 1의 포토루미네선스 복합체:



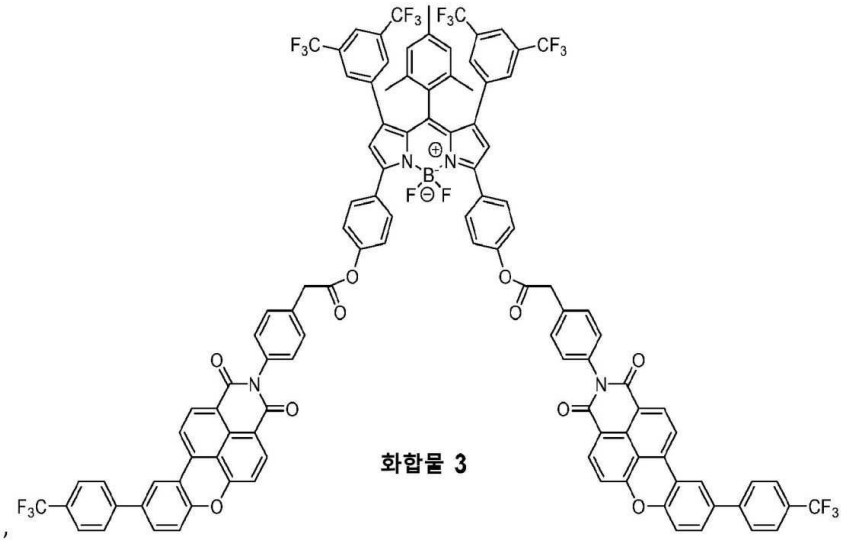
화합물 1

[0131]

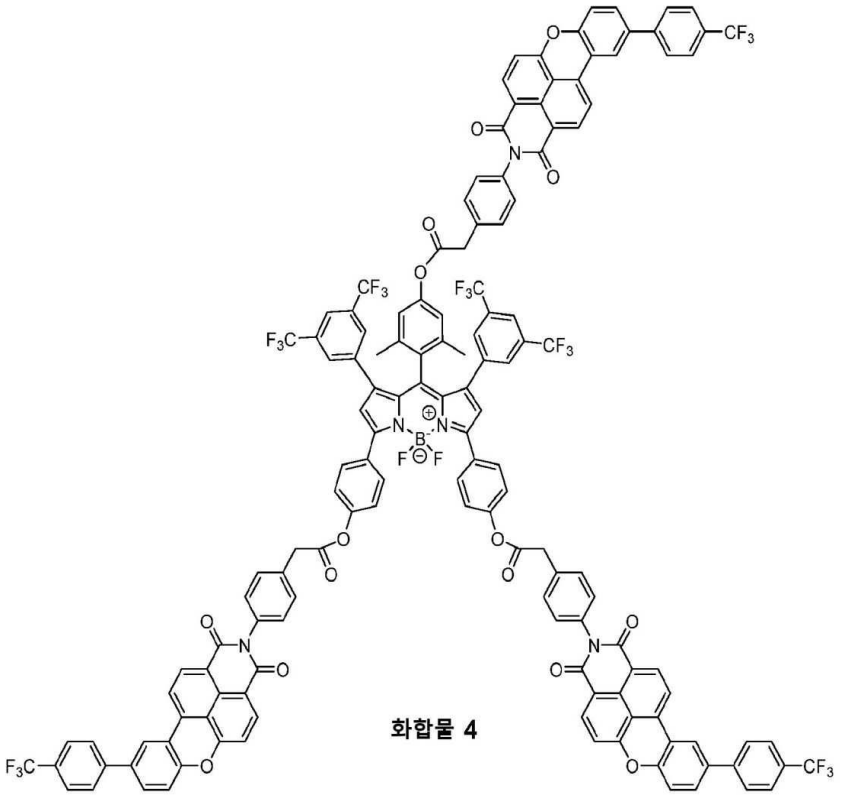


화합물 2

[0132]

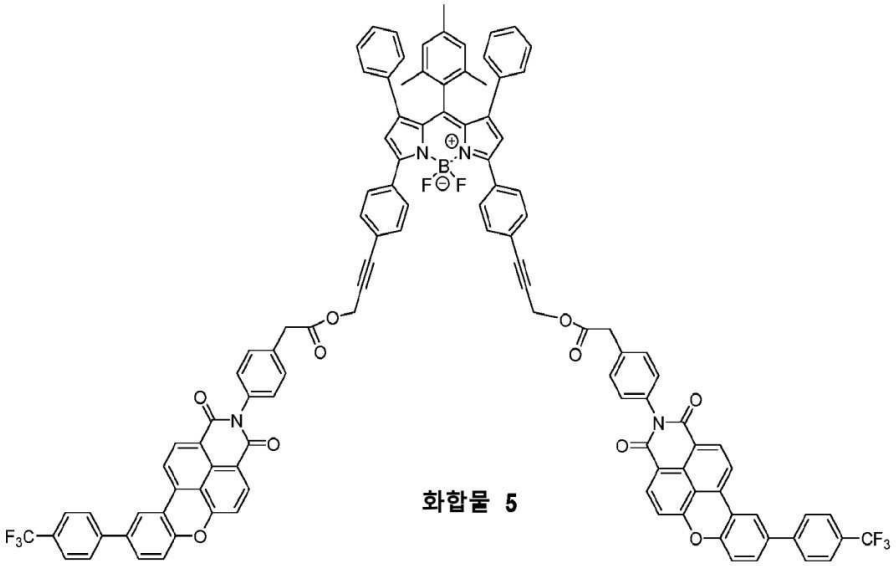


화합물 3

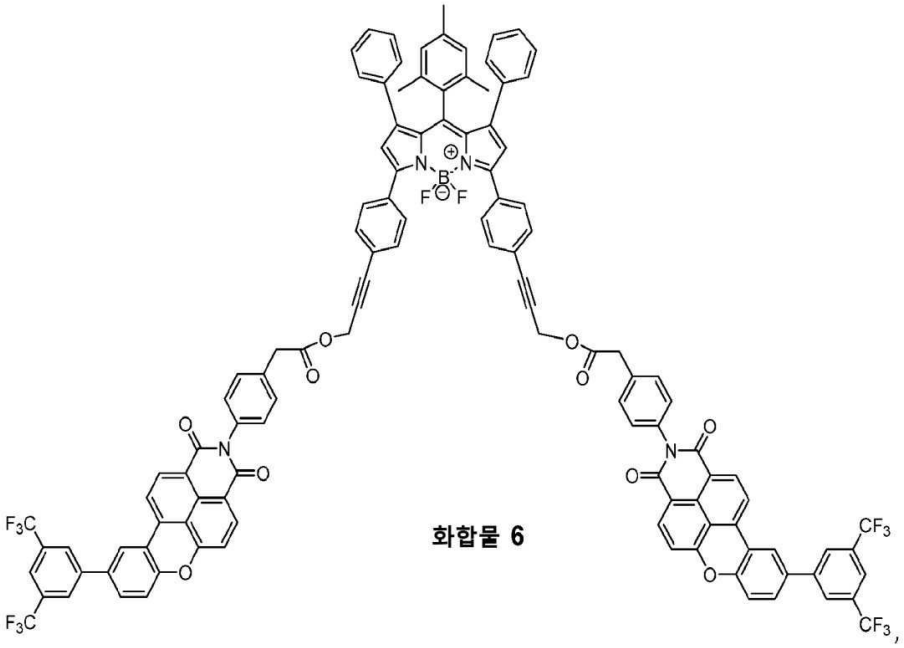


화합물 4

[0133]

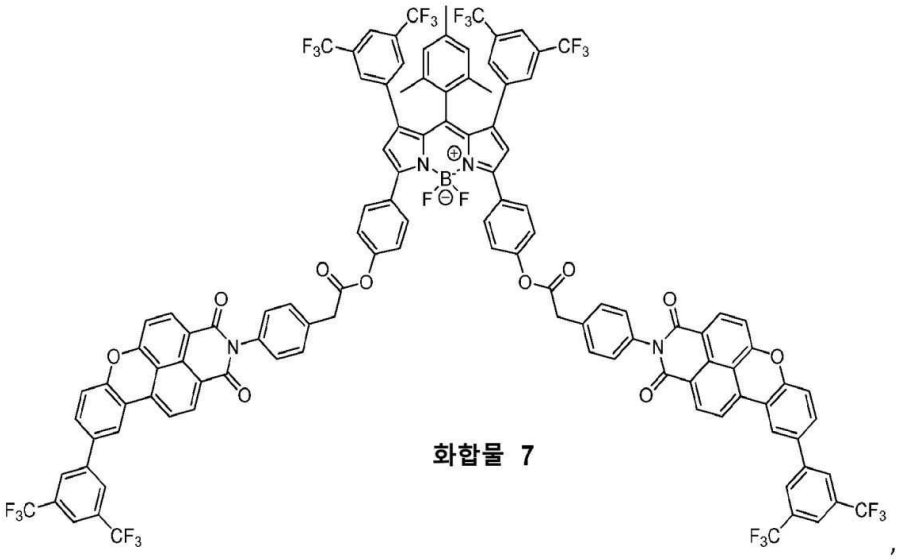


화합물 5

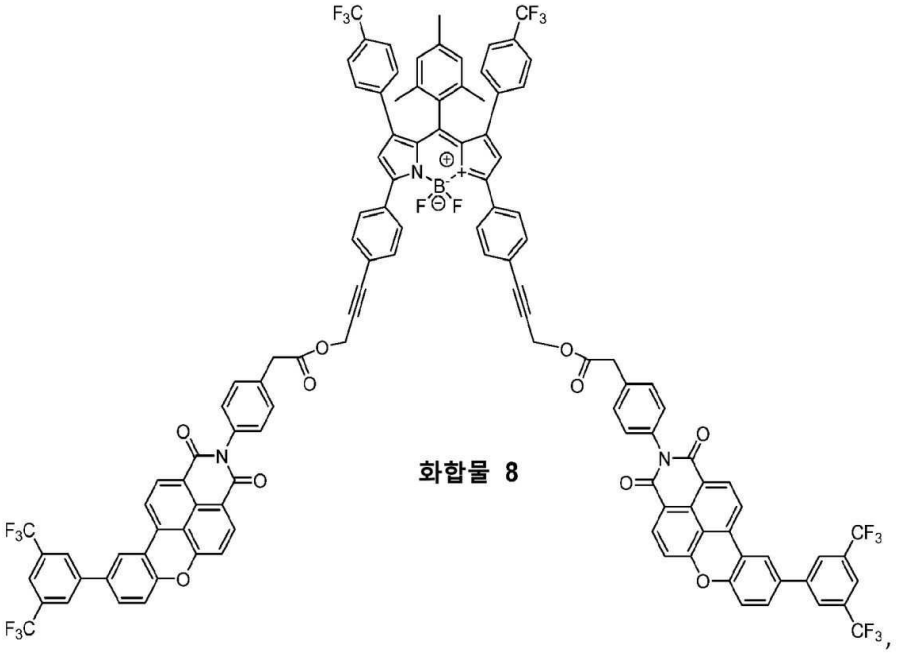


화합물 6

[0134]

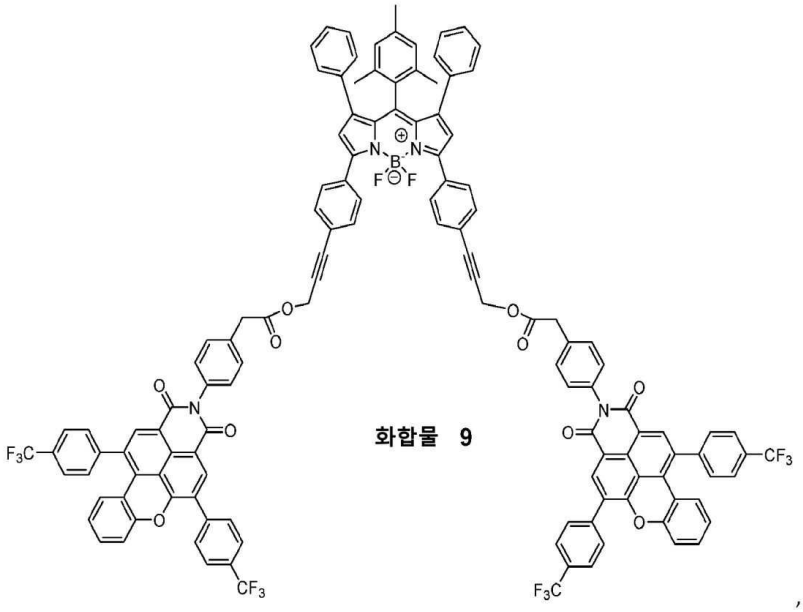


화합물 7



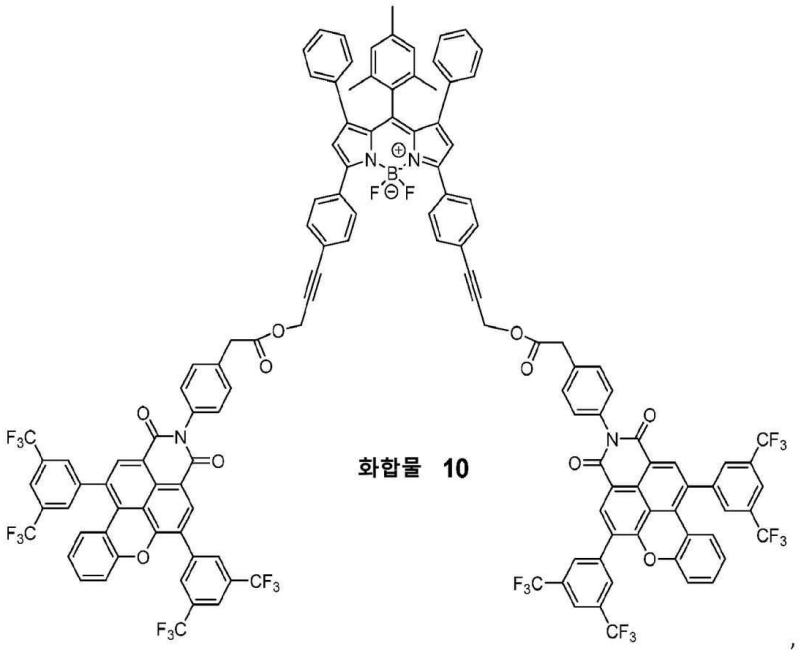
화합물 8

[0135]



화합물 9

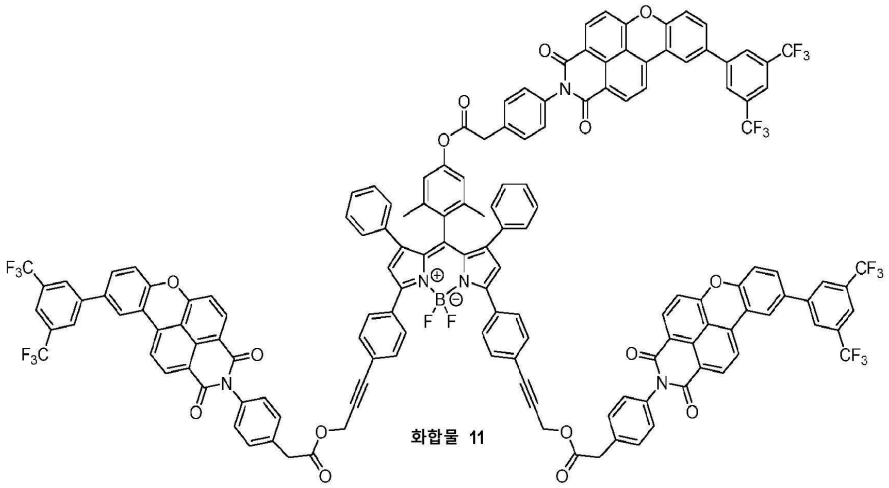
,



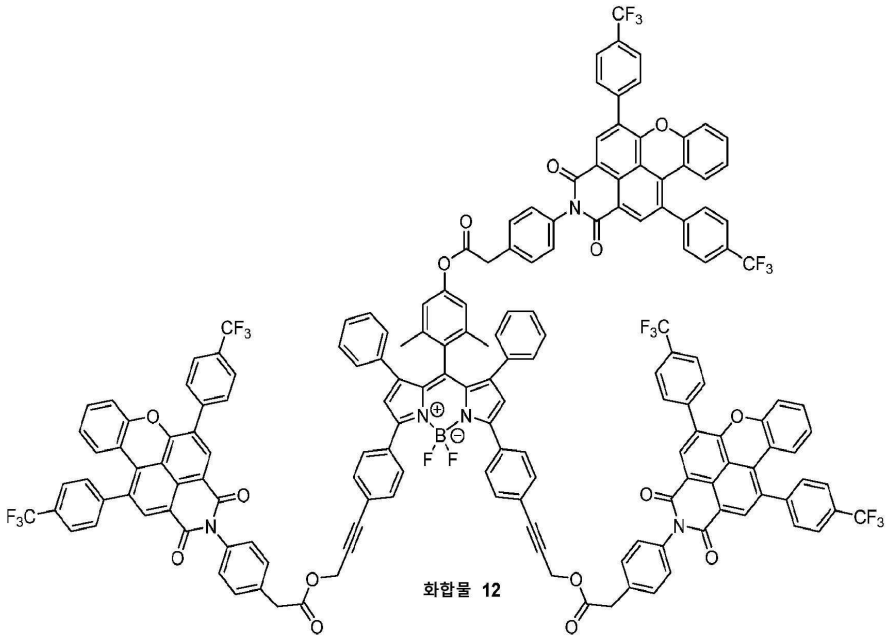
화합물 10

,

[0136]

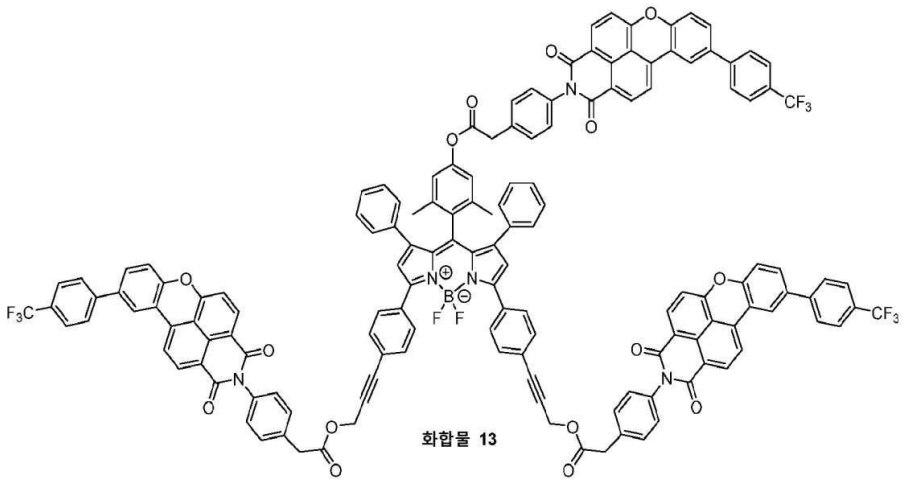


화합물 11



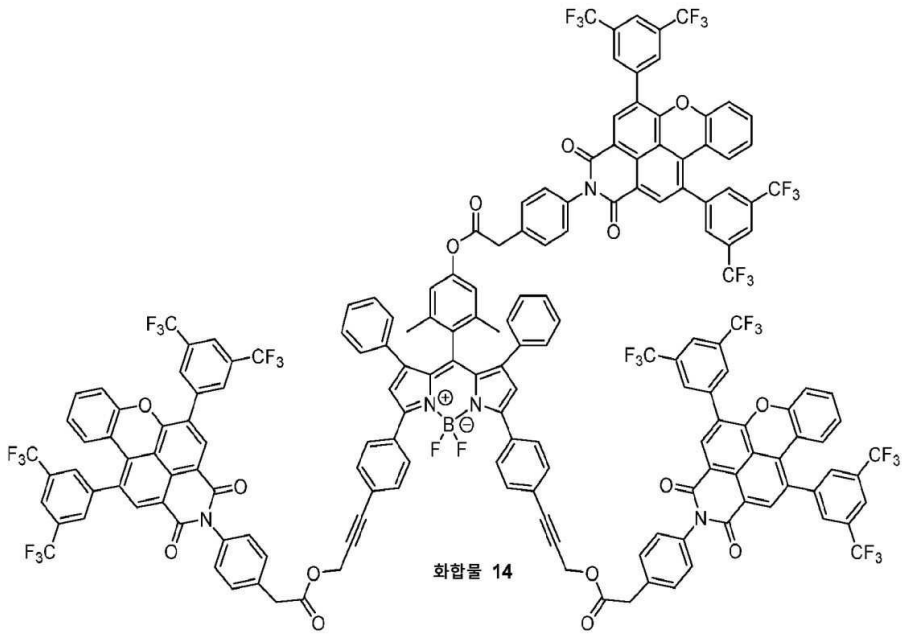
화합물 12

[0137]



화합물 13

,



화합물 14

[0138]

[0139] **실시형태 13.** 투명 기판층;

[0140] 수지 매트릭스를 포함하는 색변환 층으로서, 상기 수지 매트릭스는 부틸아크릴레이트를 포함하는 색변환 층; 및

[0141] 적어도 하나의 포토루미네선스 복합체를 포함하는 색변환 필름으로서:

[0142] 상기 적어도 하나의 포토루미네선스 화합물은 상기 수지 매트릭스 내에 분산된 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 및 12의 포토루미네선스 화합물을 포함하는 색변환 필름.

[0143] **실시형태 14.** 단일항 산소 퀀처를 더 포함하는 실시형태 13의 색변환 필름.

[0144] **실시형태 15.** 라디칼 스캐빈저를 더 포함하는 실시형태 13의 색변환 필름.

[0145] **실시형태 16.** 상기 필름은 약 10㎛~약 200㎛의 두께를 갖는 실시형태 13의 색변환 필름.

[0146] **실시형태 17.** 상기 필름은 약 400nm-약 600nm 파장 범위의 광을 흡수하고, 575nm-약 645nm 파장 범위의 광을 방출하는 실시형태 13의 색변환 필름.

[0147] **실시형태 18.** 색변환 필름을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

[0148] 실시형태 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 또는 12의 포토루미네선스 복합체와 바인더 수지를 용매 내에 용해시키는 단계; 및

[0149] 투명 기판의 대향하는 표면 중 하나에 혼합물을 적용하는 단계를 포함하는 색변환 필름의 제조 방법.

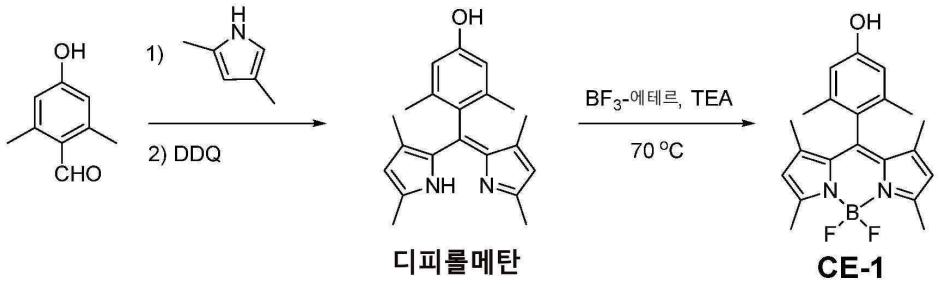
[0150] **실시형태 19.** 실시형태 13의 색변환 필름을 포함하는 백라이트 유닛.

[0151] **실시형태 20.** 실시형태 19의 백라이트 유닛을 포함하는 디스플레이 장치.

[0152] **실시예**

[0153] 본원에 기재된 포토루미네선스 복합체의 실시형태는 색변환 필름에 사용되는 다른 형태의 염료에 비해 개선된 성능을 갖는 것이 발견되었다. 이러한 이점은 하기 실시예에 의해 더욱 입증되며, 이는 본 개시를 예시하기 위한 것일 뿐, 어떤 방식으로든 범위 또는 기본 원리를 제한하려는 의도는 아니다.

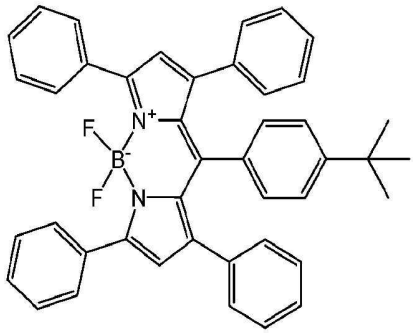
[0154] **실시예 1.1 비교예 1(CE-1):**



[0155]

[0156] CE-1: 0.75g의 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(5mmol) 및 1.04g의 2,4-디메틸피롤(11mmol)을 100mL의 무수 디클로로메탄에 용해시켰다. 이 용액을 30분 동안 탈기했다. 그 다음, 트리플루오로아세트산 한 방울을 첨가했다. 이 용액을 아르곤 가스 분위기하에 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 용액에 DDQ(2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논)(2.0g)을 첨가하고, 이 혼합물을 하룻밤 교반했다. 다음날, 용액을 여과한 다음, 디클로로메탄으로 세척하여 디피롤메탄(1.9g)을 얻었다. 다음으로, 디피롤메탄 1.0g을 THF 60mL에 용해시켰다. 이 용액에 트리메틸아민 5mL를 첨가한 후, 10분 동안 탈기했다. 탈기 후, 트리플루오로보론-디에틸에테르 5 mL를 천천히 첨가한 다음, 70℃에서 30분 동안 가열했다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, 디클로로메탄을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 분획물을 수집하고, 감압 하에서 건조하여 0.9g의 주황색 고체를 얻었다(76% 수율). LCMS(APCI+): $C_{21}H_{24}BF_2N_2O$(M+H)에 대한 계산치= 369; 측정치: 369. ^1H NMR(400MHz, 클로로포름-d) δ 6.64(s, 2H), 5.97(s, 2H), 4.73(s, 1H), 2.56(s, 6H), 2.09(s, 6H), 1.43(s, 6H).

[0157] **실시예 1.2 비교예 2(CE-2)**를 Wakamiya, Atsushi et al. Chemistry Letters, 37(10), 1094-1095; 2008에 기재된 바와 같이 합성했다. CE-2는 하기 구조를 갖는다:

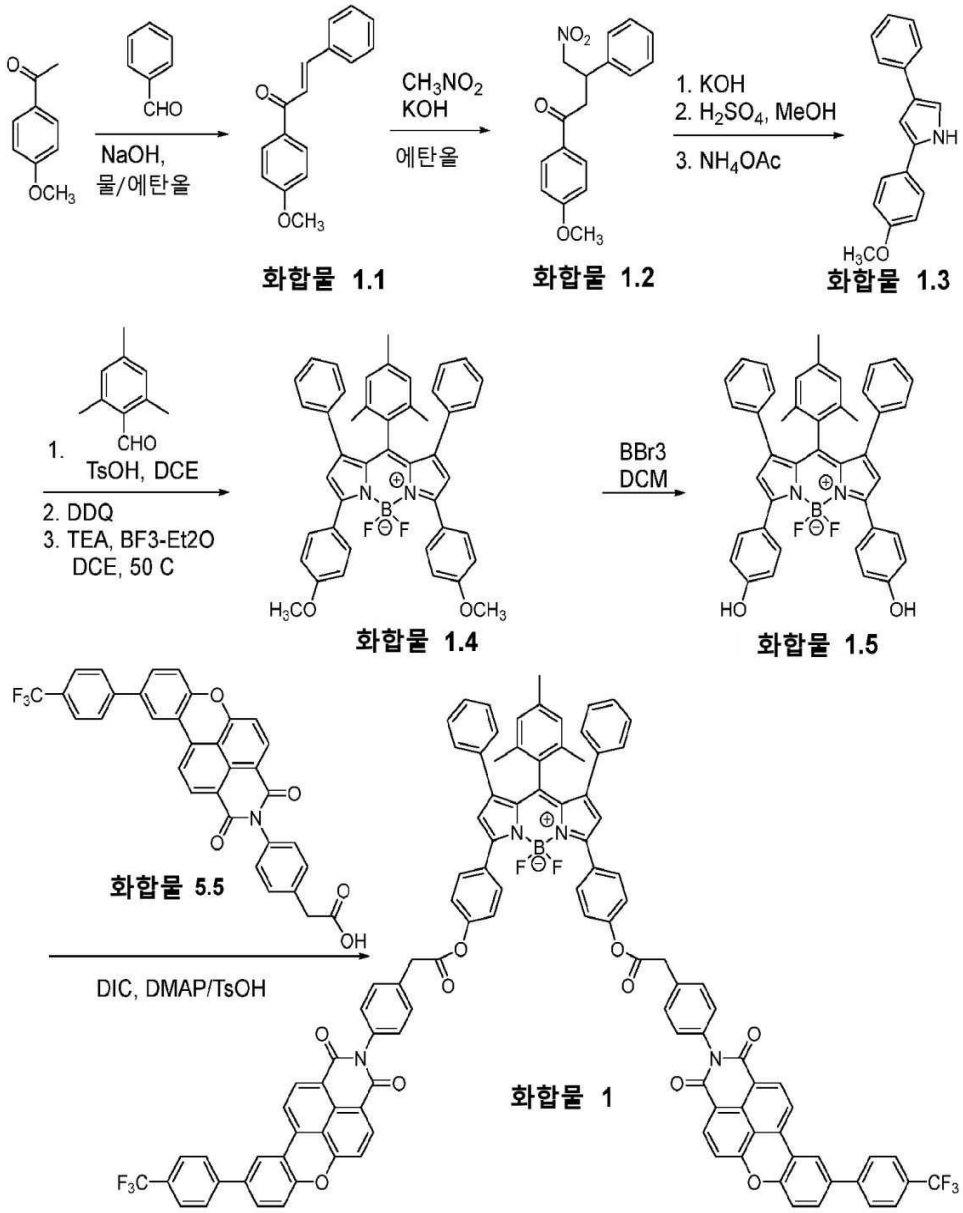


[0158]

[0159] **실시예 2 포토루미네선스 복합체의 합성:**

[0160] **실시예 2.1: PLC-1**

[0161] **화합물 1의 합성**



[0162]

[0163] **화합물 1.1:**

[0164] 에탄올 10mL 중의 벤즈알데히드(5mmol), 4-메톡시아세토페논(995mg, 5mmol)의 용액에 10% 수산화나트륨 수용액(5mL)을 적하한다. 혼합물을 15분 동안 교반하고, 여과하고, 에탄올/물(1:1) 20mL로 세척하여 백색 고체를 제공한다.

[0165] **화합물 1.2:**

[0166] 15mL 에탄올 중의 화합물 1.1(4.2mmol)의 용액에 니트로메탄(2.7mL, 50mmol)을 첨가한 다음, 수산화칼륨 펠릿(47mg, 0.8mmol)을 첨가한다. 이 혼합물을 불활성 분위기 하에서 70℃에서 30분 동안 교반한다. 이 용액에 물 100mL를 첨가하고, 이 혼합물을 에틸아세테이트(EA)(50mL×3)로 추출한다. 유기상을 수집하고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/EA(0% ~ 25% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 주요 피크를 수집하고, 감압하에 용매를 제거한 후, 무색의 액체가 얻어진다.

[0167] **화합물 1.3:**

[0168] 단계-1: 테트라히드로푸란(THF) 80mL 및 메탄올(MeOH) 50mL 중의 화합물 1.2(10mmol)의 용액에 수산화칼륨(KOH) 분말(1.12g, 20mmol)을 0℃에서 첨가한다. 이 혼합물을 10분 동안 교반한 다음, 추가 깔대기로 옮긴다.

이 용액을 메탄올(50mL) 중의 농축 황산(H_2SO_4)(12mL) 용액에 0℃에서 1시간에 걸쳐 적하한다. 얻어진 혼합물을 0℃에서 추가로 1시간 동안 교반한 다음, 얼음 300g에 천천히 부었다. 얼음-유기 혼합물을 에틸아세테이트(200mL×2)로 추출하고, 10% 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액(100mL), 염수(100mL)로 세척하고, 황산마그네슘($MgSO_4$)으로 건조한다. 고체를 여과한 후, 용매를 감압 하에서 제거하여 액체를 얻고, 이는 추가 정제 없이 다음 단계 반응에 제공된다.

[0169] 단계-2: 상기 반응으로부터의 액체(9mmol)와 아세트산 20mL 중의 암모늄 아세테이트(3.54g, 46mmol)의 혼합물을 100℃에서 5시간 동안 가열한다. 실온으로 냉각한 후, 이 혼합물을 물(200mL)로 워크업하고, 에틸아세테이트(250mL)로 추출한다. 유기상을 염수로 세척하고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/디클로로메탄(DCM)(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 주요 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 고체가 제공된다.

[0170] **화합물 1.4:**

[0171] DCE 25mL 중의 화합물 1.3(1.36mmol), 2,4,6-트리메틸벤즈알데히드(0.101g, 0.68mmol)의 혼합물에 p-TsOH(0.05g)를 첨가하고, 아르곤 분위기하에서 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 용액을 실온으로 냉각한 다음, DDQ(0.17g, 0.75mmol)를 이 용액에 첨가하고, 1시간 동안 교반한다. 얻어진 혼합물에 0℃에서 TEA(0.75mL, 5.25mmol) 및 BF3-Et2O(2.0mL, 16.5mmol)를 0℃에서 첨가한다. 그 다음, 이 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각한다. 얻어진 혼합물을 DCM 100mL로 희석하고, 물로 세척하고, MgSO4로 건조하고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 진한 자색 고체가 제공된다.

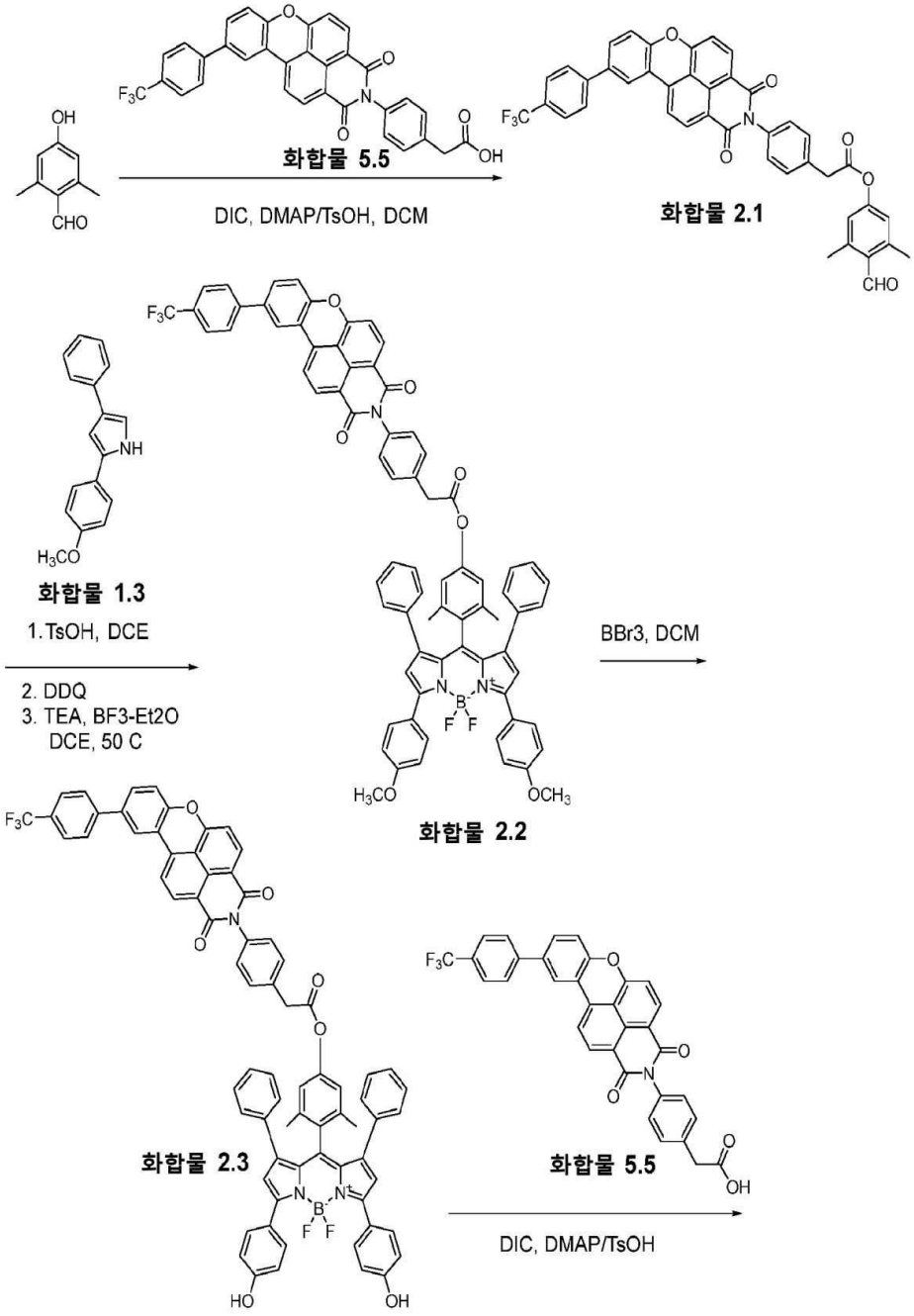
[0172] **화합물 1.5:**

[0173] 무수 DCM 20mL 중의 화합물 1.4(1.0mmol)의 용액에 BBr3(1.1mmol)을 -78℃에서 첨가했다. 이 혼합물을 -78℃에서 2시간 동안 교반한 다음, 물에 붓고 DCM으로 추출했다. 유기상을 수집하고, MgSO4로 건조했다. 감압 하에서 용매를 제거한 후, 소망하는 생성물이 얻어진다.

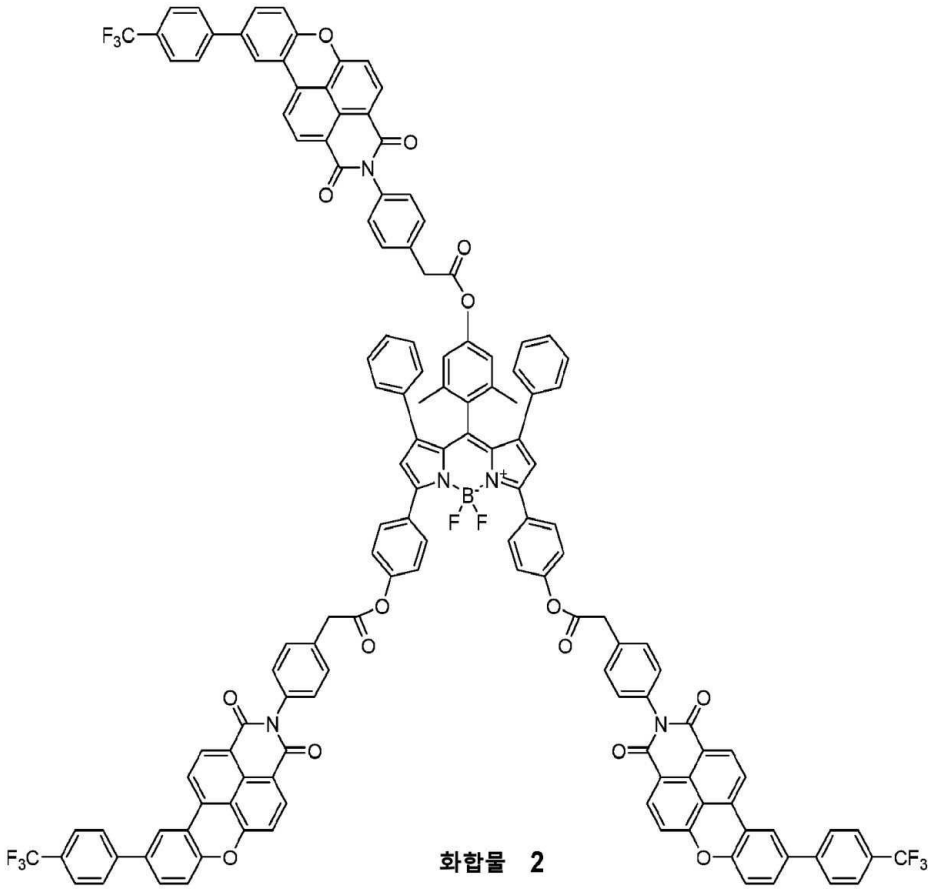
[0174] **화합물 1:**

[0175] DCM(10mL) 중의 화합물 1.5(0.1mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 5.5, 이하 참조, 0.3mmol), 디이소프로필카르보디이미드(DIC)(0.63mmol), 디메틸아미노피리딘(DMAP)/TsOH 염(58mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 생성물이 고체로 제공된다.

[0176] **화합물 2의 합성**



[0177]



화합물 2

[0178]

[0179] **화합물 2.1:**

[0180] DCM(10mL) 중의 4-히드록시-2,4-디메틸벤즈알데히드(0.1mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(이하 참조, 화합물 5.5, 0.15mmol), DIC(0.63mmol), DMAP/TsOH 염(58mg, 0.2mmol))의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 생성물이 고체로 제공된다.

[0181] **화합물 2.2:**

[0182] DCE 25mL 중의 화합물 1.3(1.36mmol)과 화합물 2.1(0.68mmol)의 혼합물에 p-TsOH(0.05g)를 첨가하고, 아르곤 분위기하에서 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 이 용액에 DDQ(0.17g, 0.75mmol)를 첨가하고, 1시간 동안 교반한다. 얻어진 혼합물에 TEA(0.75mL, 5.25mmol) 및 BF3-Et2O(2.0mL, 16.5mmol)를 0℃에서 첨가한다. 그 다음, 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각한다. 얻어진 혼합물을 DCM 100mL로 희석하고, 물로 세척하고, MgSO4로 건조하고, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 진한 자색 고체가 제공된다.

[0183] **화합물 2.3:**

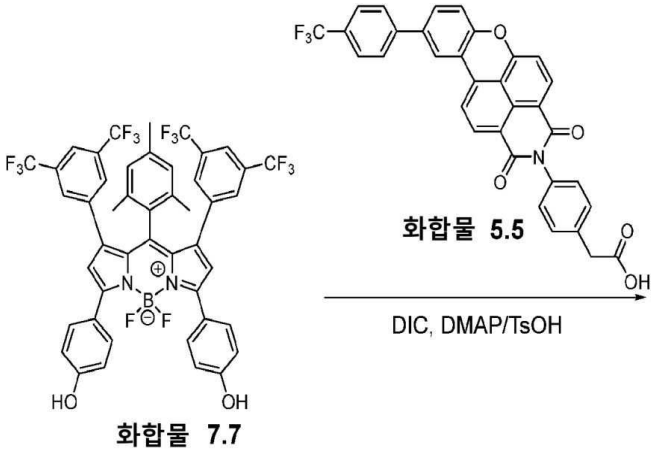
[0184] 무수 DCM 20mL 중의 화합물 2.2(1.0mmol)의 용액에 BBr3(1.1mmol)을 -78℃에서 첨가한다. 이 혼합물을 -78℃에서 2시간 동안 교반한 다음, 물에 붓고, DCM으로 추출한다. 유기상을 수집하고, MgSO4로 건조한다. 감압 하에서 용매를 제거하면 소망하는 생성물을 얻을 수 있다.

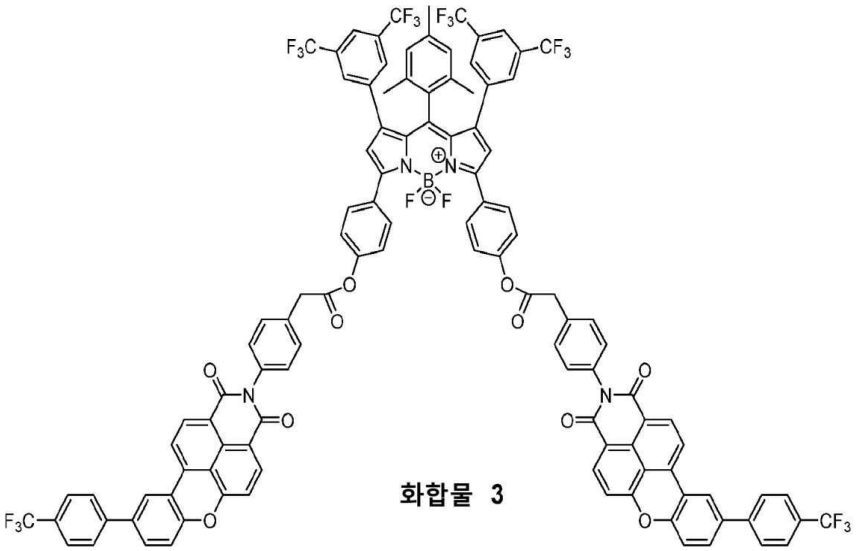
[0185] **화합물 2:**

[0186] DCM(10mL) 중의 화합물 2.3(0.1mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 5.5, 0.3mmol), DIC(0.63mmol), DMAP/TsOH 염(58mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 생성물이 고체로 제

공된다.

[0187] **화합물 3의 합성**



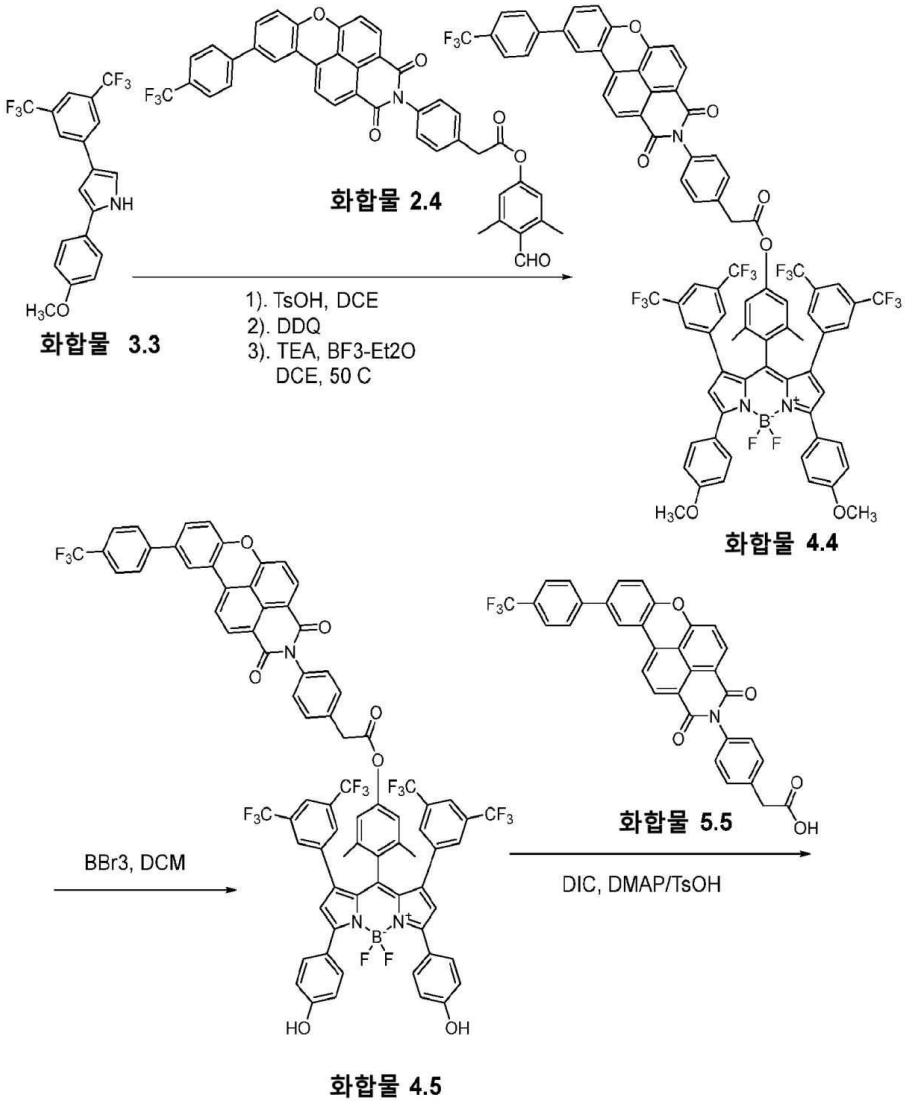


[0188]

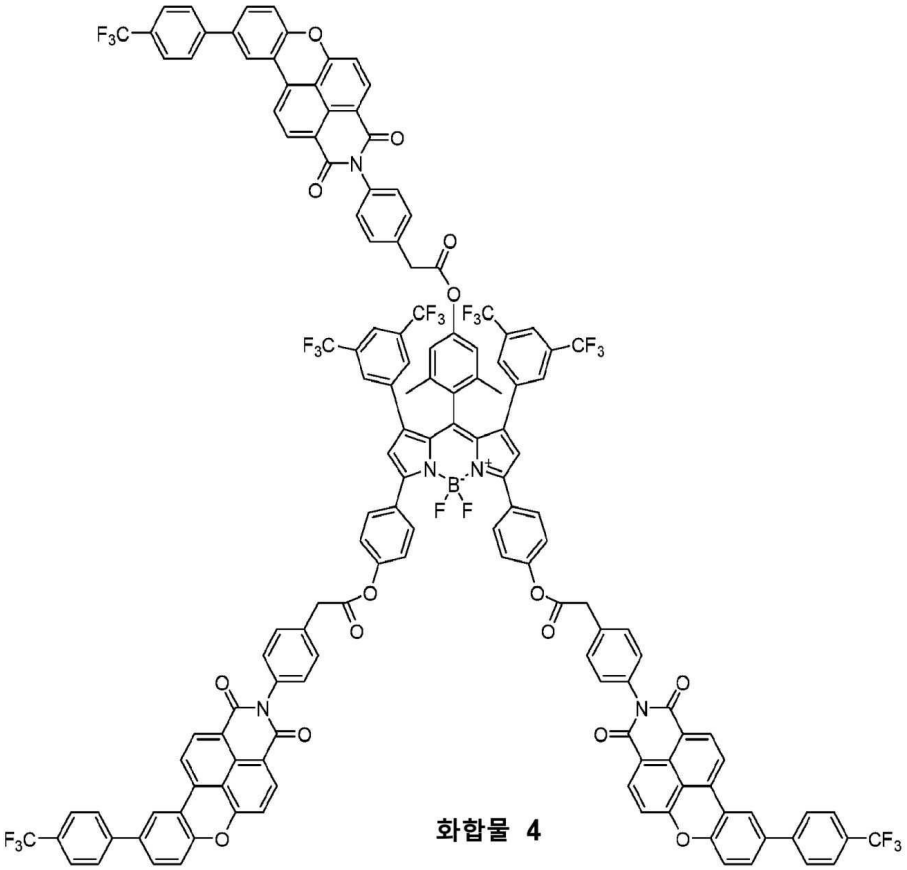
[0189] **화합물 3:**

[0190] DCM(10mL) 중의 화합물 7.7(이하 참조, 0.1mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 5.5, 이하 참조, 0.3mmol), DIC(0.63mmol), DMAP/TsOH 염(58mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 생성물이 고체로 제공된다.

[0191] **화합물 4의 합성**



[0192]



화합물 4

[0193]

[0194] **화합물 4.4:**

[0195] DCE 25mL 중의 화합물 3.3(1.36mmol)과 화합물 2.4(0.68mmol)의 혼합물에 p-TsOH(0.05g)를 첨가하고, 아르곤 분위기하에서 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 이 용액을 실온으로 냉각한 다음, 이 용액에 DDQ(0.17g, 0.75mmol)를 첨가하고, 1시간 동안 교반한다. 얻어진 혼합물에 0℃에서 TEA(0.75mL, 5.25mmol) 및 BF3-Et2O(2.0mL, 16.5mmol)를 0℃에서 첨가한다. 그 다음, 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각한다. 얻어진 혼합물을 DCM 100mL로 희석하고, 물로 세척하고, MgSO4로 건조하고, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 진한 자색 고체가 제공된다.

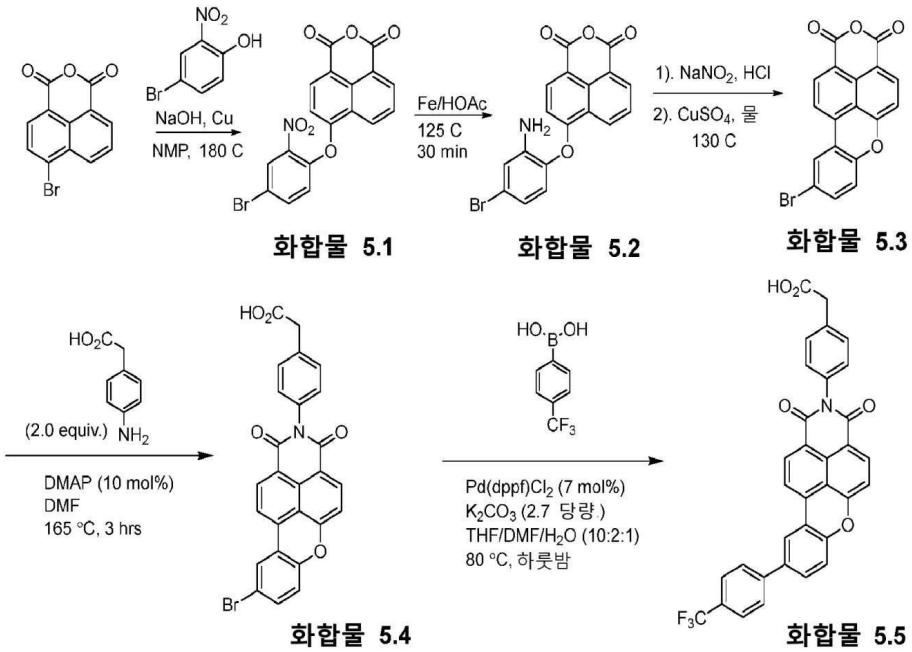
[0196] **화합물 4.5:**

[0197] 무수 DCM 20mL 중의 화합물 4.4(1.0mmol)의 용액에 BBr3(1.1mmol)을 -78℃에서 첨가한다. 이 혼합물을 -78℃에서 2시간 동안 교반한 후, 물에 붓고, DCM으로 추출한다. 유기상을 수집하고, MgSO4로 건조한다. 감압하에서 용매를 제거하면 소망하는 생성물이 얻어진다.

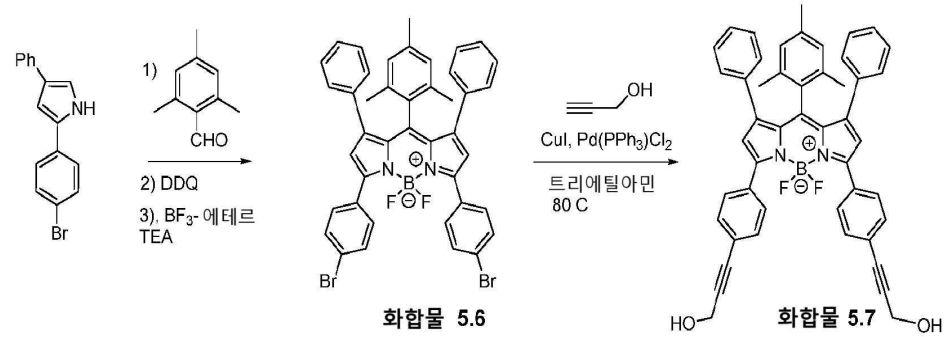
[0198] **화합물 4:**

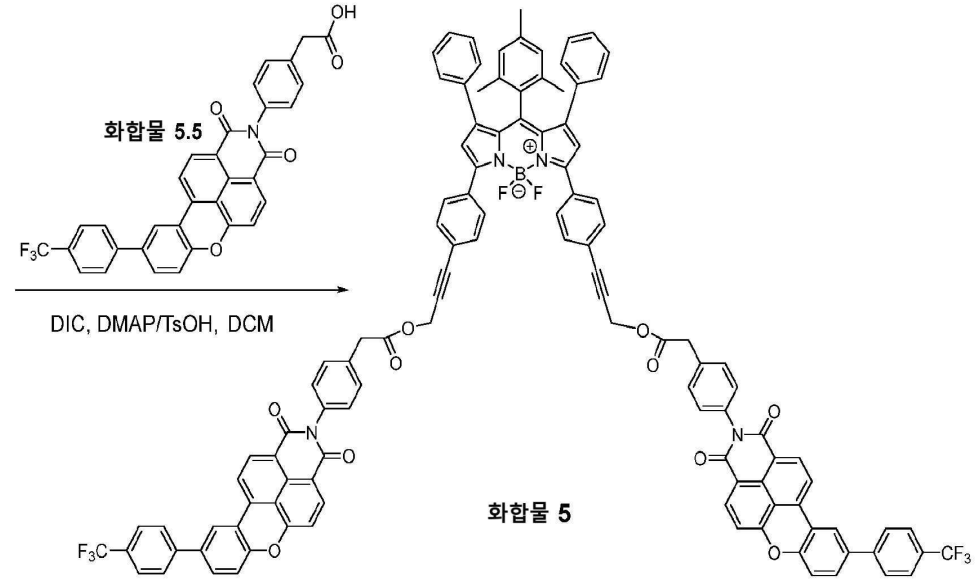
[0199] DCM(10mL) 중의 화합물 4.5(0.1mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 5.5, 0.3mmol), DIC(0.63mmol), DMAP/TsOH 염(58mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하면 생성물이 고체로 제공된다.

[0200] **화합물 5의 합성**



[0201]





[0202]

[0203] **화합물 5.1: (6-(4-브로모-2-니트로페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온):** 4-브로모-1,8-나프탈산 무수물(2.77g, 10mmol), 4-브로모-2-니트로페놀(3.27g, 15mmol)의 혼합물을 진공 하에서 30분 동안 탈기한 다음,

무수 NMP(50mL)를 첨가한 후, 수산화나트륨(0.2g, 5mmol) 및 구리 분말(0.318g, 5mmol)을 첨가했다. 이 혼합물에 아르곤을 20분 동안 살포한 다음, 아르곤 분위기하에서 하룻밤 180℃에서 가열했다. 실온으로 냉각한 후, 이 용액에 20% 염산 수용액 50mL를 적하한 후, 물 50mL를 첨가했다. 얻어진 혼합물을 3시간 동안 방치한 다음, 여과하여 침전물을 수집하고, 이를 진공에서 건조하여 조 생성물 4.6g을 얻었다. 이 조 생성물을 아세톤 30mL에 분산시키고, 하룻밤 실온에서 교반하여 불순물을 용해시켰다. 여과하고 진공에서 건조하여 소망하는 생성물(화합물 5.1)로서 황갈색 고체를 얻었다(3.3g, 80% 수율). LCMS(APCI+): $C_{18}H_9BrNO_6$(M+H)에 대한 계산치= 413.95; 실측치: 414. ^{1}H NMR(400MHz, TCE-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).

[0204] **화합물 5.2: (6-(2-아미노-4-브로모페녹시)-1H,3H-벤조[데]이소크로멘-1,3-디온):** 아세트산(50mL) 중의 화합물 5.1(1.5g, 3.6mmol), 철 분말(0.60g, 10.8mmol)의 혼합물을 125℃에서 30분 동안 가열했다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물에 물 100mL를 교반하면서 첨가했다. 얻어진 혼합물을 여과하고, 물로 세척하고, 공기 및 진공에서 건조하여 고체(화합물 5.2)(1.35g, 82% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{18}H_{10}BrNO_4$에 대한 계산치= 382.98; 실측치: 383. ^{1}H NMR(400MHz, DMSO-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).

[0205] **화합물 5.3: (9-브로모-1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온):** 화합물 5.2(2.65g, 6.9mmol)를 아세트산(50mL)/물(10mL)에 분산시키고, 0℃로 냉각했다. 교반하면서 미리 냉각된 염산(2.8mL, 34.5mmol)을 첨가한 다음, 물 15mL 중의 아질산나트륨 용액(3.57g, 52mmol)을 0℃에서 적하했다. 그 전체를 0℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 추가 깔대기로 옮기고, 130℃에서 1시간에 걸쳐 황산구리 용액(물 140mL 중 12g, 47mmol)에 적하했다. 실온으로 냉각한 후, 침전물을 여과하여 수집하고, 물(100mL×3)로 세척한 다음, 아세톤 50mL 중에서 40℃에서 30분 동안 교반했다. 여과하고, 공기 중에서 그 다음 진공에서 건조하여 황갈색 고체(화합물 5.3)(1.76g, 70% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{18}H_8BrO_4$(M+H)에 대한 계산치= 366.95; 실측치: 367. ^{1}H NMR(400MHz, 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).

[0206] **화합물 5.4: (2-(4-(9-브로모-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** DMF(8mL) 중의 화합물 5.3(400.0mg, 1.1mmol), 4-아미노페닐아세트산(329.4mg, 2.2mmol) 및 DMAP(9.3mg, 0.080mmol)의 혼합물을 실온에서 탈기했다. 그 다음, 혼합물을 165℃까지 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지했다. TLC 및 LCMS는 관찰 가능한 부반응 없이 ~95% 전환율을 나타냈다. 혼합물을 50℃로 냉각했다. 그 다음, 이를 물-얼음 배스로 미리 냉각한 아세톤 용액(40mL)에 부었다. 혼합물을 0℃에서 2시간 동안 유지한 다음, 실온에서 하룻밤 계속 교반했다. 진공 여과를 통해 고체를 수집하고, 아세톤(4mL)으로 세척했다. 그리고, 진공 오븐으로 100℃에서 3시간 동안 건조하여, 순수한 화합물 5.4를 황갈색 고체로서 395.0mg, 73% 수율로 얻었다. MS(APCI): $C_{26}H_{14}BrNO_5$([M+H]+)에 대한 계산치=500 실측치: 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).

[0207] **화합물 5.5: (2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** THF/DMF/H_2O(22ml/4.4ml/2.2ml) 중의 화합물 5.4(400.0mg, 0.80mmol), 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산(262.2mg, 1.6mmol), Pd(dppf)Cl_2(41.0mg, 0.056mmol) 및 K_2CO_3(298.0mg, 2.2mmol)의 혼합물을 실온에서 탈기했다. 반응 혼합물을 80℃까지 가열하고, 반응을 이 온도에서 하룻밤 유지했다. TLC를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 0.1N HCl(150ml) 및 EtOAc(150ml)를 첨가하여 반응을 워크업했다. 수상을 THF(150ml*3)로 추가로 추출했다. 합한 유기상을 무수 Na_2SO_4로 건조하고, 회전증발기 하에서 농축하고, EtOAc 중의 DCM(0-40%, 0.1% TFA 함유)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 화합물 5.5를 363.0mg, 80% 수율로서 황색/황갈색 고체로서 얻었다. MS(APCI): $C_{33}H_{18}F_3NO_5$([M+H]+)에 대한 계산치= 566; 실측치: 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).

[0208] **화합물 5.6: (3,7-비스(4-브로모페닐)-5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4λ^4,5λ^4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌):**

[0209] 단계 1: 1,2-디클로로에탄 80mL 중의 2-(4-브로모페닐)-4-페닐-1H-피롤(문헌: Synlett, 2016, 27(11), 1738-1742에 따라 합성됨; 1.0g, 3.36mmol), 2,4,6-트리메틸벤즈알데히드(메시트알데히드라고도 함, 0.249g, 1.68mmol) 및 p-TsOH·H_2O(100mg)의 혼합물을 탈기한 다음, 60℃에서 40시간 동안 가열했다. LCMS 분석은 m/e+=727의 피크로 주요 생성물이 소망하는 생성물임을 나타낸다.

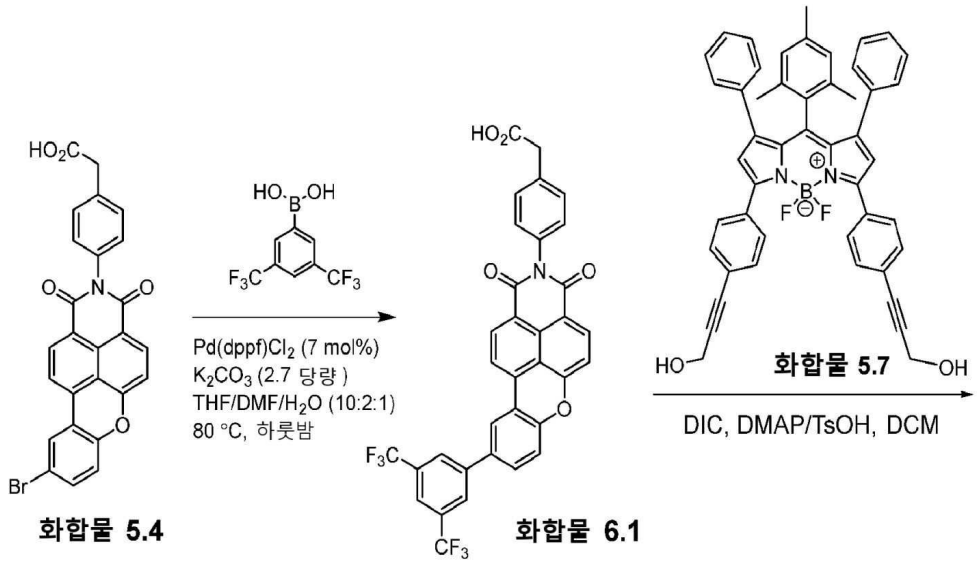
[0210] 단계 2: 실온에서 단계 1의 얻어진 혼합물에 DDQ(454mg, 2mmol)를 첨가하고, 그 전체를 실온에서 1시간 동안 교반했다. LCMS 분석은 m/e=724의 피크로 출발 물질이 소망하는 생성물로 완전히 전환되었음을 나타낸다.

[0211] 단계 3: 얼음 배스 냉각하면서 트리에틸아민(0.85mL, 6mmol) 및 BF_3-디에틸에테레이트(1.1mL, 9mmol)를 단계 2의 혼합물에 첨가했다. 전체를 50℃에서 1시간 동안 가열한 다음, 트리에틸아민(0.5mL)과 BF_3-디에틸에테레이트(0.5mL)의 또 다른 부분을 첨가하고, 이 혼합물을 추가로 1시간 동안 가열했다. LCMS 분석은 m/e-=772의 주요 피크로 반응이 완료되었음을 나타낸다. 이 혼합물을 디클로로메탄 50mL로 희석하고, 물로 2회, 염수로 1회 세척했다. 유기상을 수집하고, 100mL로 농축한 다음, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/디클로로메탄(40% → 100% 디클로로메탄의 구배)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 분획물을 수집하고, 감압 하에서 농축하여 용매를 제거하여 고체를 얻었고, 이를 메탄올로 세척한 다음 여과하고 공기 중에서 건조하여 자색 고체를 얻었다(1.06g, 81.6% 수율). ^{1}H NMR(400MHz, 클로로포름-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-): $C_{42}H_{31}BBr_2F_2N_2$에 대한 계산치: 772.1; 실측치: 772.

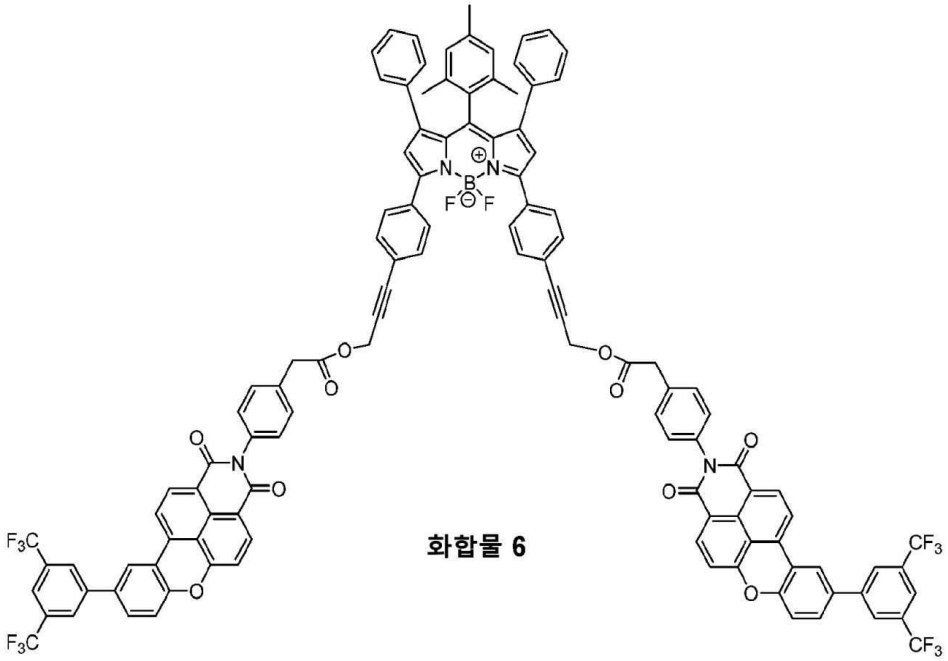
[0212] **화합물 5.7 (3,3'-((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-1-올)):** 트리에틸아민 5mL 중의 화합물 5.6(200mg, 0.258mmol), CuI(10mg, 0.052mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$(36mg, 0.052mmol) 및 프로파르길알콜(56mg, 1.0mmol)의 혼합물을 탈기한 다음, 아르곤 분위기하에서 80℃에서 하룻밤 가열했다. 얻어진 혼합물을 DCM 200mL로 희석했다. DCM 용액을 0.1N HCl 수용액(100mL) 및 물(100mL)로 세척한 다음, 실리카겔에 로딩하고, DCM/에틸아세테이트(0% ~ 50% 에틸아세테이트)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축하여 적색 고체(화합물 5.7)(150mg, 80.4% 수율)를 얻었다.

[0213] **화합물 5 ((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** DCM(8mL) 중의 화합물 5.7(30mg, 0.0415mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 5.5, 70mg, 0.124mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol), DMAP/TsOH 염(29mg, 0.1mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 피크를 수집하고; 용매를 제거하면 생성물(화합물 5)(20mg, 26% 수율)이 고체로서 제공된다. LCMS(APCI-): $C_{114}H_{69}BF_8N_4O_{10}$에 대한 계산치: 1816.50; 실측치: 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).

[0214] **화합물 6의 합성**



[0215]



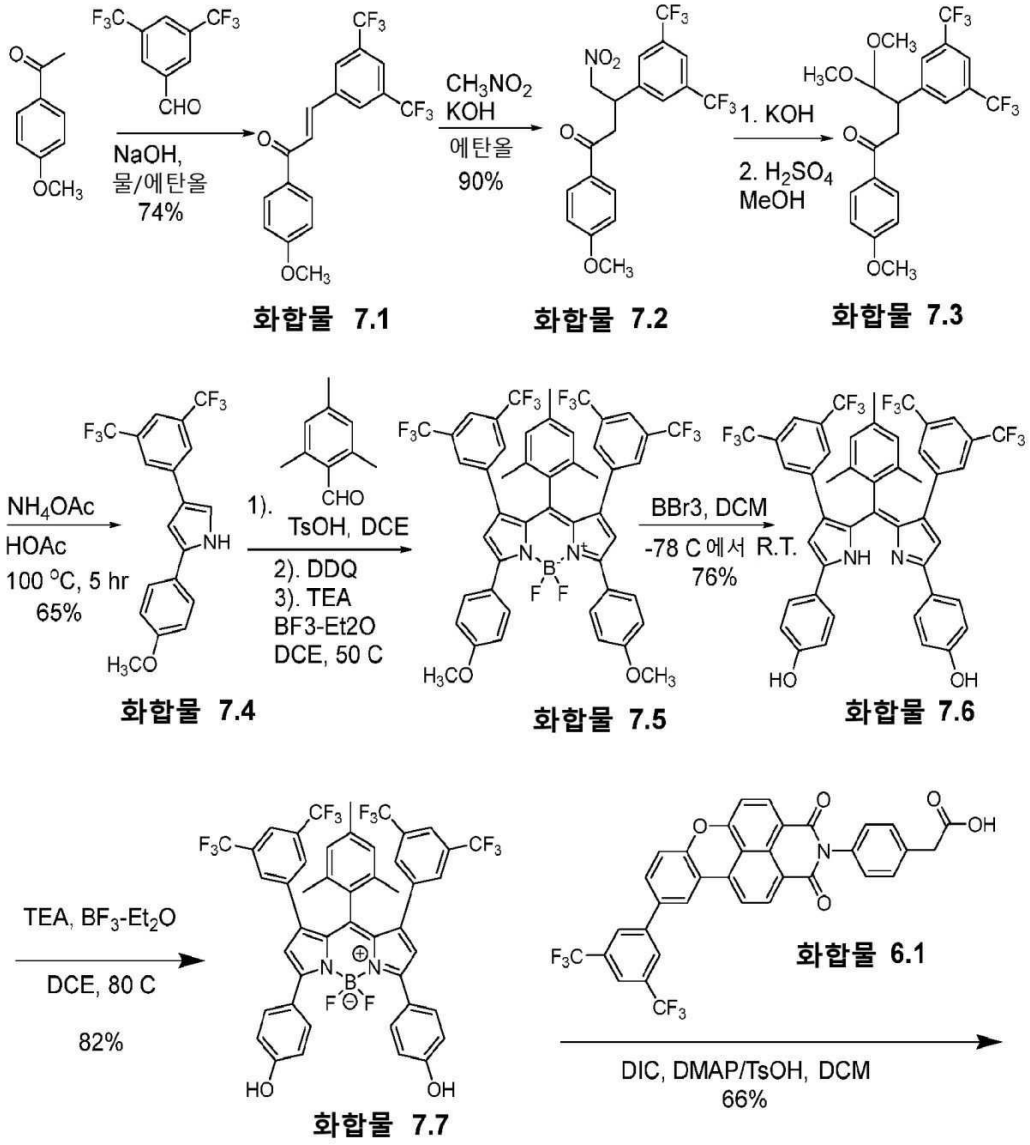
[0216]

[0217] **화합물 6.1 (2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** 100mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 THF/DMF/H_2O(22ml/4.4ml/2.2ml) 중의 화합물 5.4(400.0mg, 0.80mmol), 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐보론산(262.2mg, 1.6mmol), Pd(dppf)Cl_2(41.0mg, 0.056mmol) 및 K_2CO_3(412.6mg, 2.2mmol)을 실온에서 탈기했다. 반응 혼합물을 80℃까지 가열하고, 반응을 이 온도에서 하룻밤 유지했다. TLC를 사용하여 반응을 모니터링했다. 완료 후, 0.1N HCl(150ml) 및 EtOAc(150ml)를 첨가하여 반응을 워크업했다. 수상을 THF(150ml*3)로 추가로 추출했다. 합한 유기상을 무수 Na_2SO_4로 건조하고, 회전증발기 하에서 농축하고, EtOAc 중의 DCM(0-40%, 0.1% TFA 함유)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 화합물 6.1을 황색/황갈색 고체로서 311.0mg, 수율 61%로 제공했다. MS(APCI): $C_{34}H_{17}F_6NO_5$([M+H]+)에 대한 계산치= 634 실측치: 634. ^{1}H NMR(400MHz, DMSO-d_6) 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).

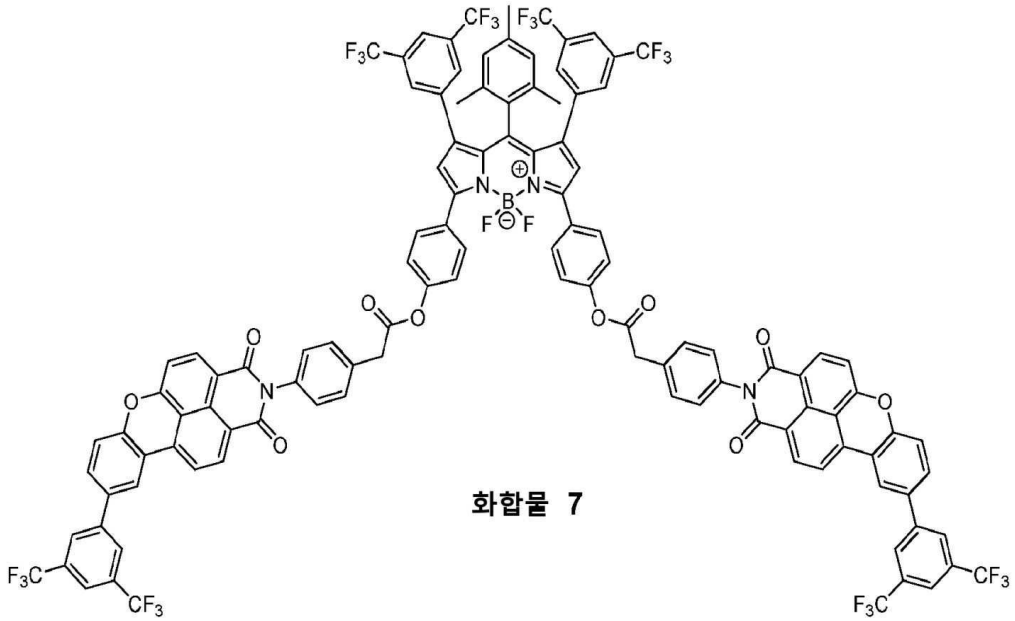
[0218] **화합물 6 ((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4|4,5|4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-**

3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): 무수 DCM 10mL 중의 화합물 5.7(93mg, 0.129mmol), 2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 6.1)(325mg, 0.514mmol), DIC(0.2mL, 1.26mmol), DMAP(61mg, 0.5mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 용액을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축한 다음, 5% 물을 함유한 MeOH로 분쇄하여 생성물을 파쇄했다. 소망하는 생성물을 여과를 통해 수집하고, 공기 중에서 진한 적갈색 고체(화합물 6)(100mg, 48.6% 수율)로 건조했다. ^{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).

[0219] **화합물 7의 합성**



[0220]



화합물 7

[0221]

[0222] **화합물 7.1 ((E)-3-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1-(4-메톡시페닐)프로프-2-엔-1-온):** 에탄올 10mL 중의 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤즈알데히드(1.21g, 5mmol), 4'-메톡시아세토페논(0.75g, 5mmol)의 용액에 얼음 배스로 미리 냉각한 NaOH 수용액(물 5mL 중 0.5g)을 첨가했다. 얻어진 혼합물을 실온에서 20분 동안 교반하고, 백색 침전이 관찰되었다. 이 혼합물에 물 5mL를 첨가하고, 추가 10분 동안 교반하고, 얻어진 현탁액을 여과하고; 공기 중에서 건조한 후 백색 고체(화합물 7.1)를 얻었다(1.38g, 74% 수율). ^{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).

[0223] **화합물 7.2 (3-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1-(4-메톡시페닐)-4-니트로부탄-1-온):** 화합물 7.1(4.233g, 11.3mmol), 니트로메탄(10mL, 186mmol) 및 KOH(150mg, 2.68mmol)의 혼합물에 아르곤을 10분 동안 살포한 다음, 70℃에서 30분 동안 가열했다. 얻어진 혼합물을 물 300mL에 붓고, EA로 추출했다. 유기상을 수집하고, $MgSO_4$로 건조한 후, 용매를 제거하여 액체(화합물 7.2)(5.21g, 정량적 수율)를 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{19}H_{16}F_6NO_4$에 대한 계산치: 436.09(M+H); 실측치: 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).

[0224] **화합물 7.3 (3-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-4,4-디메톡시-1-(4-메톡시페닐)부탄-1-온):** THF 80mL/MeOH 50mL 중의 화합물 7.2(11mmol)의 용액에 KOH 분말(1.23g, 22mmol)을 0℃에서 첨가했다. 이 혼합물을 0℃에서 10분 동안 교반한 후, 추가 깔대기로 옮겼다. 이 용액을 12mL 농축 H_2SO_4를 갖는 메탄올(50mL)의 용액에 0℃에서 1시간에 걸쳐 적하했다. 얻어진 혼합물을 0℃에서 추가 시간 동안 교반한 다음, 300g 얼음에 부었다. 이 혼합물을 EA(200mL×2)로 추출했다. 유기상을 수집하고, 염수로 세척하고, $MgSO_4$로 건조했다. 고체를 여과한 후, 용매를 감압 하에서 제거하여 액체(화합물 7.3)(4.5g, 90% 수율)을 얻었고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 제공했다. LCMS(APCI-): $C_{21}H_{19}F_6O_4$에 대한 계산치: 449.13(M-H); 실측치: 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).

[0225] **화합물 7.4 (4-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-2-(4-메톡시페닐)-1H-피롤):** 아세트산(20mL) 중의 화합물 7.3(10mmol), NH_4OAc(3.85g, 50mmol)의 혼합물을 100℃에서 5시간 동안 가열했다. 얻어진 혼합물을 물 300mL에 붓고, EA(200mL)로 추출하고, 염수로 세척하고, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 용매를 제거하여 대청색 고체(2.5g, 65% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{19}H_{14}F_6NO$에 대한 계산치: 386.09(M+H); 실측치: 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).

[0226] **화합물 7.5 (1,9-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-5,5-디플루오로-10-메시틸-3,7-비스(4-메톡시페닐)-5H-4λ4,5λ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌):**

[0227] 단계 1: DCE 25mL 중의 화합물 7.4(0.524g, 1.36mmol), 2,4,6-트리메틸벤즈알데히드(0.101g, 0.68mmol)와 촉매로서 TsOH 0.05g의 혼합물을 탈기하고, 60℃에서 하룻밤 가열했다. LCMS 분석은 m/e+=901의 하나의 주요 피크로 반응이 완료되었음을 나타낸다.

[0228] 단계 2: 상기 얻어진 혼합물에 DDQ(0.22g, 0.97mmol)를 첨가하고, 실온에서 30분 동안 교반했다. LCMA 분석은 m/e-=898인 하나의 주요 피크가 있음을 나타낸다.

[0229] 단계 3: 상기 용액에 TEA(1.0mL), BF_3-Et_2O(2mL)를 첨가한 다음, 50℃에서 1시간 동안 가열했다. 얻어진 혼합물을 DCM(200mL)으로 희석하고, 물로 세척한 다음, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 피크를 수집하고, 용매를 제거하여 청색 고체(400mg, 62% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{48}H_{33}BF_{14}N_2O_2$에 대한 계산치: 936.24; 실측치: 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).

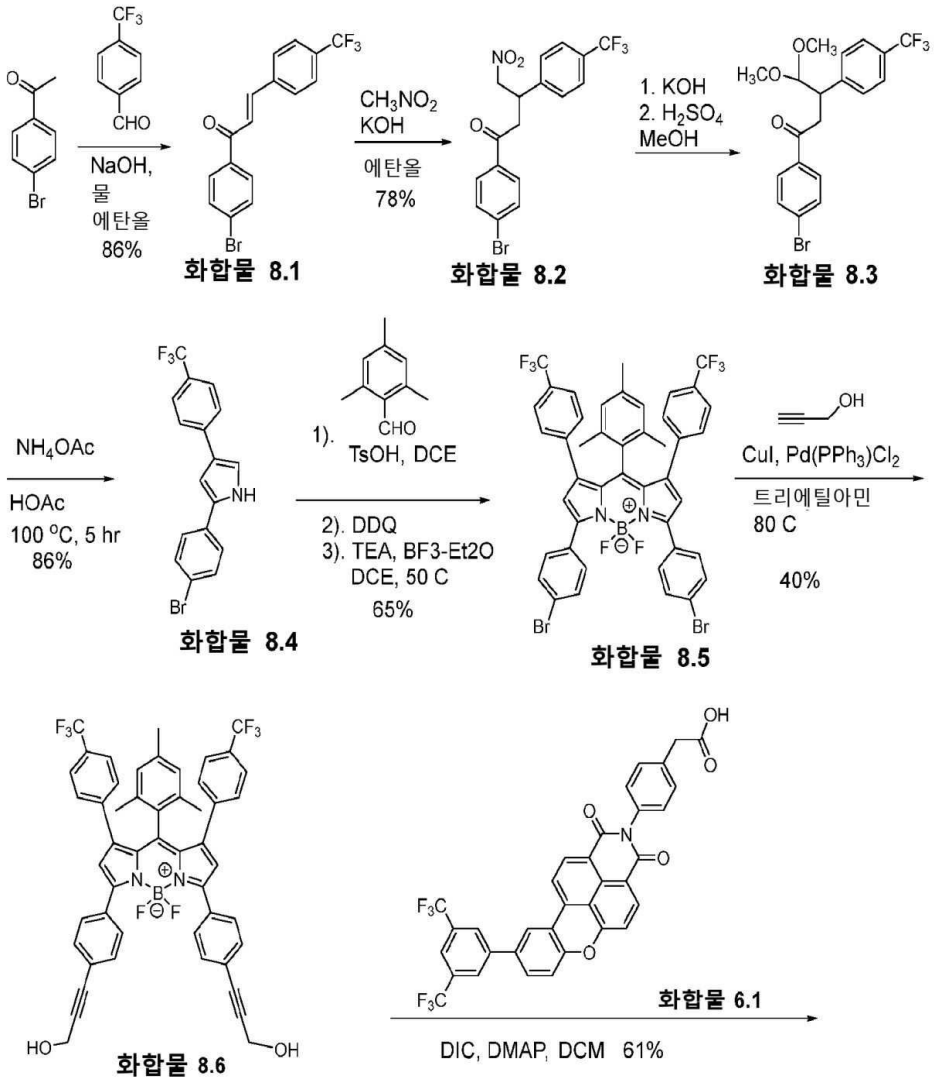
[0230] **화합물 7.6 ((Z)-4-(3-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-2-((3-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-5-(4-히드록시페닐)-1H-피롤-2-일)(메시틸)메틸렌)-2H-피롤-5-일)페놀):** 무수 DCM 10mL 중의 화합물 7.5(215mg, 0.227mmol)의 용액에 BBr_3(0.15mL, 1.5mmol)을 -78℃에서 첨가했다. 그 전체를 -78℃에서 실온까지 하룻밤 교반했다. 혼합물에 MeOH 10mL를 첨가하여 과량의 BBr_3를 켄칭했다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 다음, DCM 100mL로 희석하고, 물로 세척한 다음, ~20mL로 농축했다. 이 용액에 헥산(30mL)을 첨가하여 소망하는 생성물을 침전시켰다. 여과하고 공기 중에서 건조하여 금녹색 고체(150mg, 76% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{46}H_{30}F_{12}N_2O_2$에 대한 계산치: 870.21; 실측치: 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) .

[0231] **화합물 7.7 (4,4'-(1,9-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-5,5-디플루오로-10-메시틸-5H-4λ4,5λ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)디페놀):** DEC 10mL 중의 화합물 7.6(140mg, 0.16mmol)의 혼합물에 TEA(0.154mL, 1mmol), BF_3-Et_2O(0.185mL, 1.5mmol)를 실온에서 첨가했다. 얻어진 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 가열했다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 20% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 감압 하에서 용매를 제거하여 진청색 고체(120mg, 82% 수율)를 얻었다. LCMA(APCI-): $C_{46}H_{29}BF_{14}N_2O_2$에 대한 계산치: 918.21; 실측치: 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).

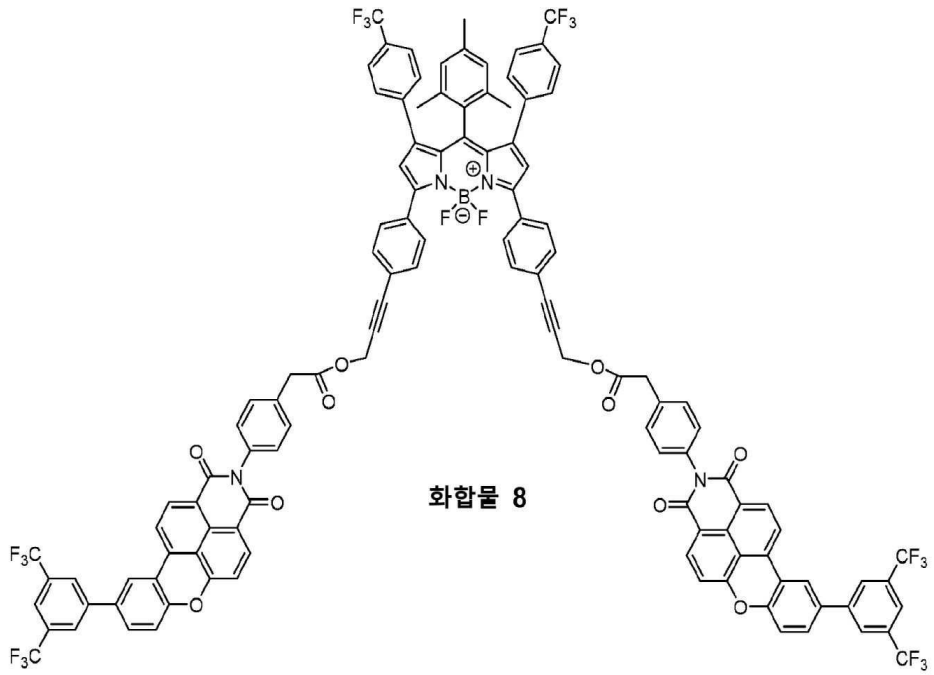
[0232] **화합물 7 (1,9-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-5,5-디플루오로-10-메시틸-5H-4λ4,5λ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌) 비스(2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** DCM(10mL) 중의 화합물 7.7(80mg, 0.087mmol), 2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 6.1)(220mg, 0.348mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol), DMAP/TsOH 염(29mg, 0.1mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 혼합물을 DCM 20mL로 희석한 다음, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축한 다음, MeOH로 분쇄하여 고체를 파쇄했다. 여과하고 공기 중에서 건조시킨 후, 진자색 결정질 고체(123mg, 66% 수율)를 얻었다. ^{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).

[0233] 화합물 8의 합성



[0234]



화합물 8

[0235]

[0236] **화합물 8.1 ((E)-1-(4-브로모페닐)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)프로프-2-엔-1-온):** 4-트리플루오로메틸벤즈알데히드(870mg, 5mmol) 및 4-브로모아세토페논(995mg, 5mmol)을 에탄올 10mL에 용해시켰다. 이 용액에 수산화나트륨 용액(물 5mL 중의 0.5g)을 실온에서 적하했다. 즉시 백색 침전물이 형성되었다. 이 혼합물을 15분 동안 교반하고, 여과하고, 20mL의 에탄올/물(1:1 v/v)로 세척하여 백색 고체를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{16}H_{10}BrF_3O$에 대한 계산치: 353.99; 실측치: 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).

[0237] **화합물 8.2 (1-(4-브로모페닐)-4-니트로-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온):** 에탄올 15mL 중의 (E)-1-(4-브로모페닐)-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)프로프-2-엔-1-온(화합물 8.1, 1.5g, 4.2mmol), 니트로메탄(2.7mL, 50mmol), KOH(47mg, 0.8mmol)의 혼합물을 1분 동안 초음파 처리한 다음, 70℃에서 30분 동안 가열했다. 얻어진 용액을 물(100mL)에 붓고, 에틸아세테이트(50mL, 3회)로 추출했다. 유기상을 수집하고, 실리카겔에 건조 로딩하고, 헥산/EA(0% ~ 25% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 용매를 제거하여 무색 액체(화합물 8.2)(1.36g, 77.8% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{17}H_{13}BrF_3NO_3$에 대한 계산치: 415.00; 실측치: 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).

[0238] **화합물 8.3 (1-(4-브로모페닐)-4,4-디메톡시-3-(4-(트리플루오로메틸)페닐)부탄-1-온):** 80mL THF/50mL MeOH 중의 화합물 8.2(4.16g, 10mmol)의 용액에 KOH 분말(1.12g, 20mmol)을 0℃에서 첨가했다. 이 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반한 다음, 추가 깔때기로 옮겼다. 이 용액을 12mL 농축 H_2SO_4를 갖는 MeOH(50mL)의 용액에 1시간에 걸쳐 적하했다. 얻어진 혼합물을 0℃에서 추가로 1시간 동안 교반한 후, 300g 얼음에 천천히 부었다. 얼음-유기 혼합물을 에틸아세테이트(200mL×2)로 추출했다. 유기상을 10% K_2CO_3 수용액(100mL), 염수(100mL)로 세척하고, $MgSO_4$로 건조했다. 고체를 여과한 후, 용액을 감압 하에서 농축하여 액체(4.2g, 90% 수율)를 얻었고, 이는 추가 정제 없이 다음 단계에 사용되었다.

[0239] **화합물 8.4 (2-(4-브로모페닐)-4-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-피롤):** 아세트산 20mL 중의 화합물 8.3(4.0g, 9.28mmol), 암모늄 아세테이트(3.54g, 46mmol)의 혼합물을 100℃에서 5시간 동안 가열했다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 물(200mL)로 워크업하고, 에틸아세테이트(250mL)로 추출했다, 유기상을 수집하고 염수로 세척하고, 실리카겔에 건조 로딩하고, 헥산/DCM(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 용매를 제거한 후 대청색 고체를 소망하는 생성물(화합물 8.4)(2.7g, 86% 수

율)로 얻었다. LCMS(APCI+): $C_{17}H_{12}BrF_3N$에 대한 계산치: 366.00(M+H); 실측치: 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).

[0240] **화합물 8.5 (3,7-비스(4-브로모페닐)-5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌):**

[0241] 단계 1: 무수 DCE(25mL) 중의 화합물 8.4(0.5g, 1.36mmol), 2,4,6-트리메틸벤즈알데히드(0.101g, 0.68mmol), TsOH(0.05g)의 혼합물을 60℃에서 하룻밤 아르곤 하에서 가열했다. LCMS 분석은 축합 반응이 완료되었음을 나타냈다.

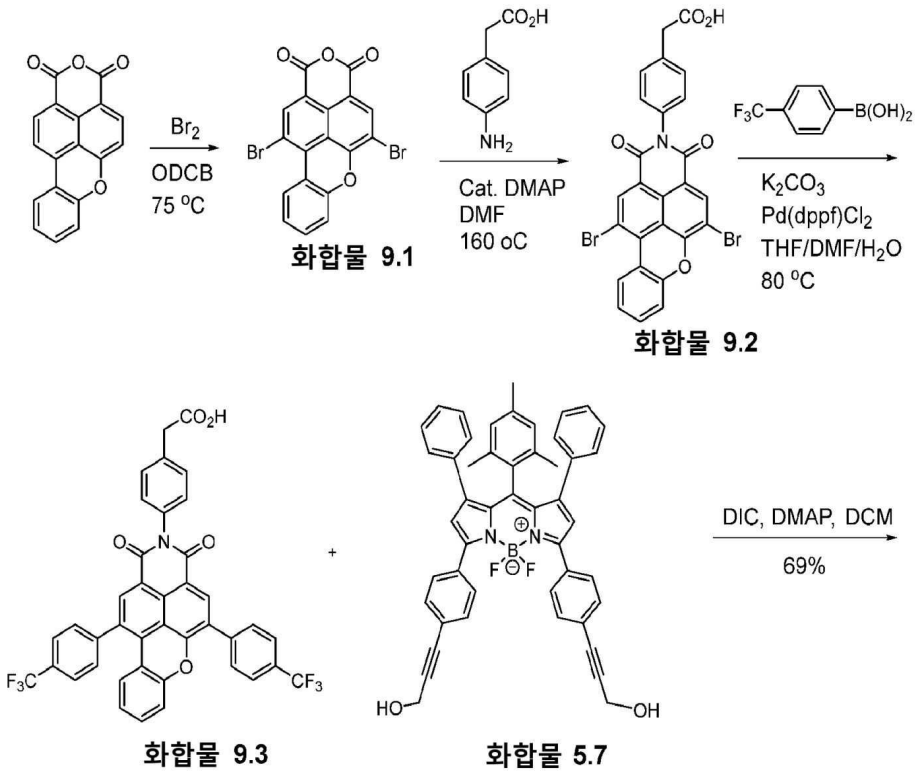
[0242] 단계 2: 상기 용액에 DDQ(0.27g, 01.2mmol)를 첨가하고, 실온에서 45분 동안 교반했다. LCMS 분석은 산화 반응이 완료된 것으로 나타났다.

[0243] 단계 3: 상기로부터의 혼합물에 TEA(0.75mL, 5.25mmol), BF_3-Et_2O(2.0mL, 16.5mmol)를 실온에서 첨가했다. 얻어진 혼합물을 50℃에서 1시간 동안 가열했다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 DCM 100mL로 희석하고, 물로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시킨 후, 실리카겔에 로딩하고, 헥산/DCM(0% ~ 50% DCM)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 피크를 수집하고, 용매를 감압 하에서 제거하여 진한 자색 고체(400mg, 65% 수율)를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{44}H_{29}BBr_2F_8N_2$에 대한 계산치: 906.07; 실측치: 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).

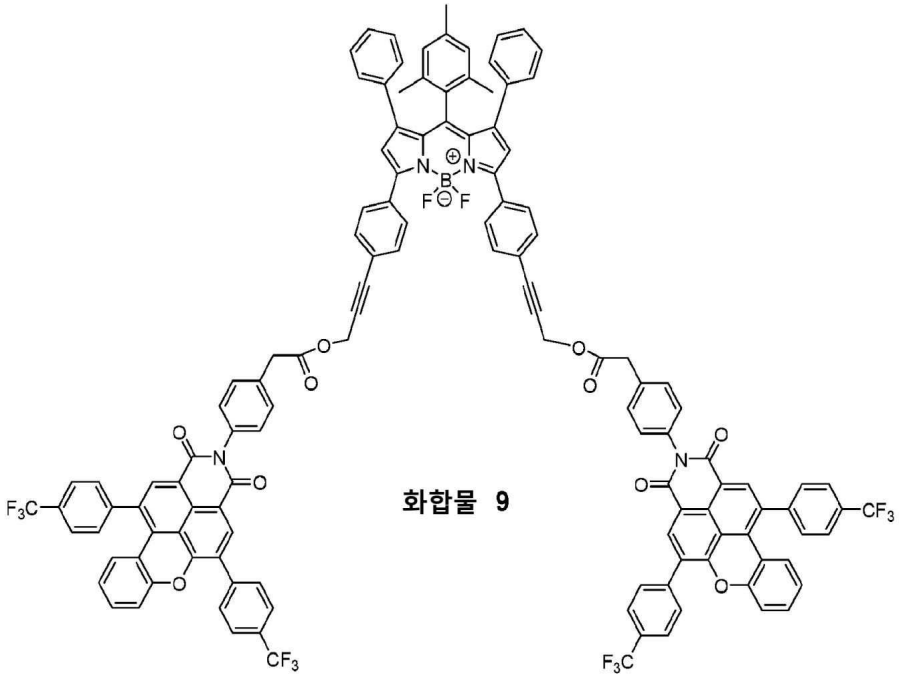
[0244] **화합물 8.6 (3,3'-((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-1-올)):** TEA 8mL 중의 화합물 8.5(220mg, 0.242mmol), CuI(10mg, 0.052mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$(36mg, 0.052mmol), 프로프-2-인-1-올(56mg, 1.0mmol)을 동결-해동 프로토콜로 3회 탈기한 후, 하룻밤 아르곤 하에서 80℃에서 가열했다. 얻어진 혼합물을 DCM(100mL)으로 희석하고, 0.1N HCl 수용액으로 세척했다. 유기상을 수집하고, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 50% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 용매를 제거한 후, 소망하는 생성물(화합물 8.6, 60mg, 40% 수율)로서 어두운 색 고체를 얻었다. LCMS(APCI-): $C_{50}H_{35}BF_8N_2O_2$에 대한 계산치: 858.27; 실측치; 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).

[0245] **화합물 8 ((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 무수 DCM 10mL 중의 화합물 8.6(60mg, 0.07mmol), 2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 6.1, 176mg, 0.28mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol), DMAP(24mg, 0.2mmol)의 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반했다. 얻어진 용액을 DCM 20mL로 희석하고, 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 소망하는 주요 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축한 다음, MeOH로 분쇄하여 어두운 색 고체(90mg, 61% 수율)를 얻었다. ^{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) .

[0246] **화합물 9의 합성**



[0247]



[0248]

[0249] **화합물 9.1 (5,11-디브로모-1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온):** 2L의 2N 둥근 바닥 플라스크에 교반 막대를 채우고, 긴 핀형 콘덴서를 장착했다. 플라스크에 1H,3H-이소크로메노[6,5,4-mna]크산텐-1,3-디온(문헌: RSC Adv., 2014, 4, 53072-53078에 따라 합성됨)(34.688mmol, 10.00g)을 첨가한 후, 오르토-디클로로벤젠(1000mL)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하고, Br_2(416.26mmol, 21.3mL)를 첨가했다. 두 번째 넥을 스토퍼로 막고, 반응 혼합물을 알루미늄 히트 블록을 사용하여 주말 동안 공기 개방하여 75℃에서 가열했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고체를 여과했다. 여액을 헥산(체적의 ~20%)으로 희석하고, 두 번째 침전물을 여과했다. 이들 침전물 둘 다를 진공에서 100℃에서 건조했다. 주황색 고체, 총 10.866g(69.9% 수율). 둘 다 유

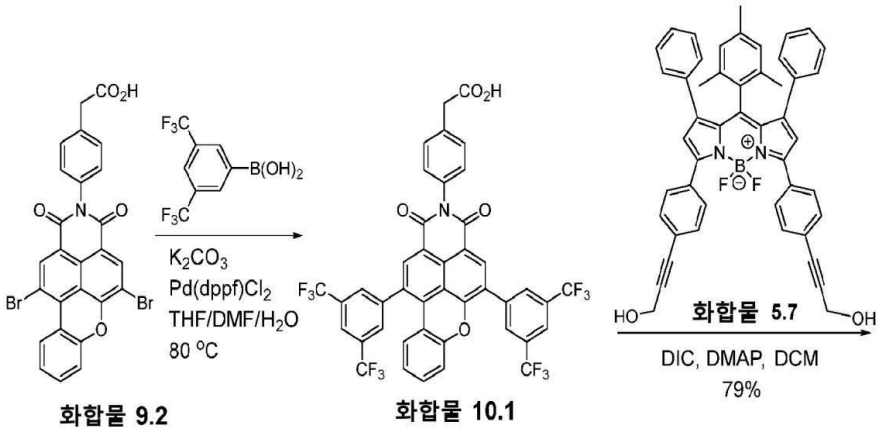
사한 LCMS와 NMR을 가졌다. MS(APCI): 화학식: $C_{18}H_6Br_2O_4$(M+H)=445에 대한 계산치= 445; 실측치: 445. ^{1}H NMR(400MHz, TCE) δ 9.47(dd, J=8.4, 1.5Hz, 1H), 8.76(d, J=14.2Hz, 2H), 7.72-7.63(m, 1H), 7.56(dd, J=8.3, 1.4Hz, 1H), 7.46(ddd, J=8.5, 6.7, 1.9Hz, 1H).

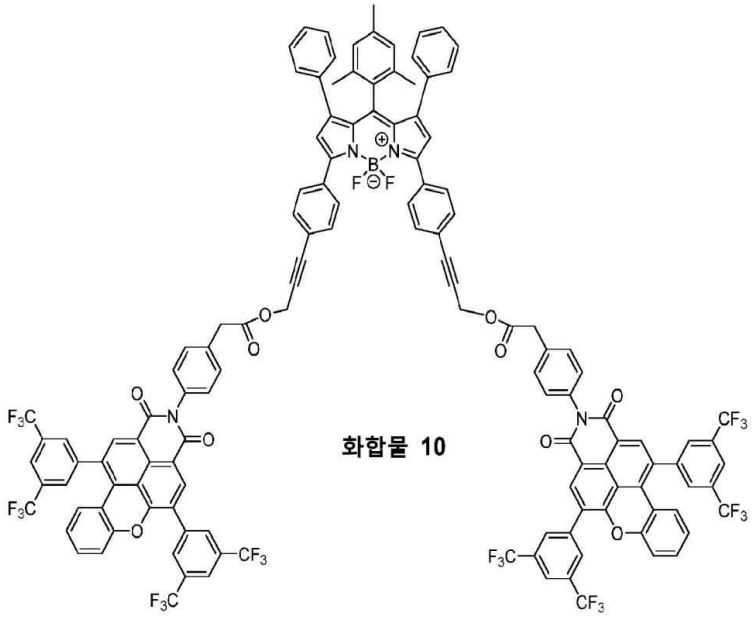
[0250] **화합물 9.2 (2-(4-(5,11-디브로모-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** 화합물 9.2를 무수 DMF(65mL) 중의 화합물 9.1(7.000mmol, 3.136g), 2-(4-아미노페닐)아세트산(14.00mmol, 2.117g) 및 DMAP(2.100mmol, 257mg)로부터 상기 화합물 5.4와 유사한 방식으로 160℃에서 합성했다. 조 반응 혼합물을 0℃로 냉각하고, 6N HCl(~5mL)로 켄칭하고, 물(최대 ~350mL)로 희석했다. 침전물을 여과하고, 물로 세척했다. 생성물(화합물 9.2)을 흡인 건조하고, 추가 정제 없이 다음 반응에 사용했다. 수율은 100%라고 가정한다. MS(APCI): 화학식: $C_{26}H_{13}Br_2NO_5$(M+H)에 대한 계산치=578; 실측치: 578.

[0251] **화합물 9.3 (2-(4-(1,3-디옥소-5,11-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** 화합물 9.3을 THF(/60mL), DMF(12mL) 및 물(6mL) 중의 화합물 9.2(3.500mmol, 2.034g), (4-(트리플루오로메틸)페닐)보론산(14.00mmol, 2.659g), K_2CO_3(19.25mmol, 2.661g) 및 Pd(dppf)Cl_2(0.0245mmol, 179mg)로부터 아르곤 분위기 하에서 하룻밤 80℃에서 가열하면서 합성했다. 조 반응 혼합물을 진공에서 증발 건조하고, DCM에 흡수시키고, 진공에서 ~35g의 플래시 실리카겔 상에서 증발시켰다. 실리카겔(220g, 평형화 0% EtOAc/DCM, 0%(10CV) ~ 15.3% EtOAc/DCM(15.3CV) ~ 40% EtOAc/DCM(10CV) ~ 등용매 40% EtOAc/DCM 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. EtOAc는 0.1% v/v TFA를 포함한다. 생성물을 함유한 분획물을 진공에서 증발 건조했다. 갈색-황색 고체 2.000g(80.3%)을 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{40}H_{21}F_6NO_5$(M+H)에 대한 계산치=710; 실측치: 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).

[0252] **화합물 9 ((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일)**
비스(2-(4-(1,3-디옥소-5,11-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트): 무수 DCM(10mL) 중의 화합물 5.7(50mg, 0.069mmol), 2-(4-(1,3-디옥소-5,11-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 9.3, 200mg, 0.28mmol), DMAP(24mg, 0.2mmol), DIC(0.1mL, 0.63mmol)를 실온에서 주말에 걸쳐 교반했다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 적색 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축했다. 얻어진 고체를 MeOH로 분쇄하고, 여과하고, 공기 중에서 건조하여 어두운 색 고체(화합물 9, 100mg, 69% 수율)를 얻었다. ^{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).

[0253] **화합물 10의 합성**





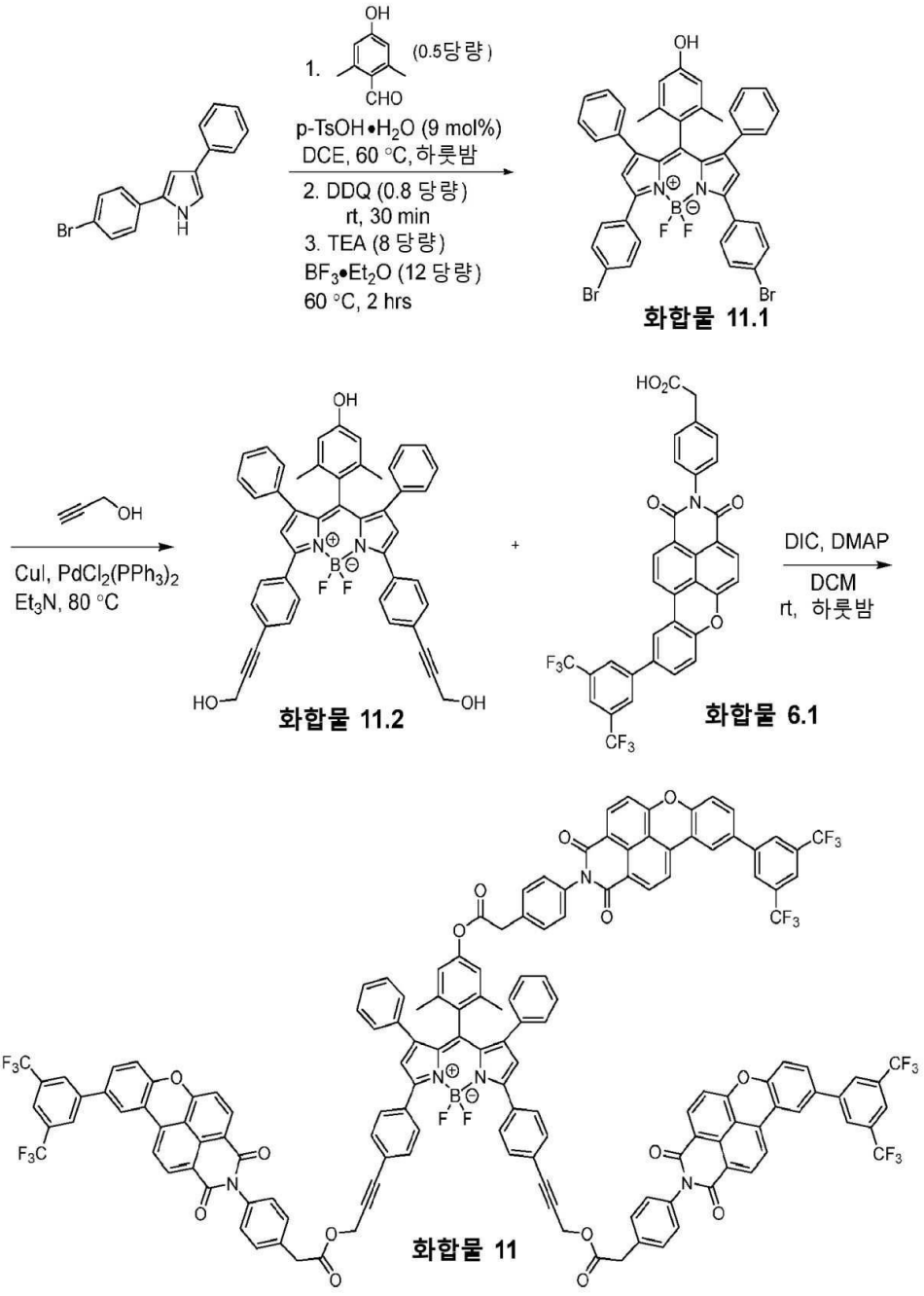
[0254]

[0255] **화합물 10.1 (2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산):** 화합물 10.1을 THF(/60mL), DMF(12mL) 및 물(6mL) 중의 화합물 9.2(3.500mmol, 2.034g), (3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보론산(14.00mmol, 3.611), K_2CO_3(19.25mmol, 2.661g), 및 $Pd(dppf)Cl_2$(0.0245mmol, 179mg)로부터 아르곤 분위기 하에서 하룻밤 80℃에서 가열하면서 합성했다. 조 반응 혼합물을 진공에서 증발 건조하고, DCM에 용해시키고, 진공에서 ~35g의 플래시 실리카겔 상에서 증발시켰다. 실리카겔(220g, 평형화 0% EtOAc/DCM, 0%(10 CV) ~ 15.3% EtOAc/DCM(15.3 CV) ~ 0% EtOAc/DCM(10 CV) ~ 등용매 40% EtOAc/DCM 용리)에서 플래시 크로마토그래피로 정제했다. EtOAc는 0.1% v/v TFA를 포함한다. 갈색을 띤 황색 고체를 1.710g(57.6% 수율) 제공한다. MS(APCI): 화학식: $C_{42}H_{19}F_{12}NO_5$(M+H)에 대한 계산치= 846; 실측치: 846. ^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(dd, J=8.3, 1.2Hz, 1H), 6.98(ddd, J=8.4, 7.2, 1.3Hz, 1H), 6.85(dd, J=8.3, 1.5Hz, 1H), 3.69(s, 2H).

[0256] **화합물 10 ((5,5-디플루오로-10-메시틸-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 무수 DCM(10mL) 중의 화합물 5.7(50mg, 0.069mmol), 2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세트산(화합물 10.1, 236mg, 0.28mmol), DMAP(24mg, 0.2mmol), DIC(0.1mL,

0.63mmol)를 실온에서 주말에 걸쳐 교반했다. 얻어진 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM/EA(0% ~ 10% EA)의 용리액을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제했다. 주요 적색 피크를 수집하고, 감압 하에서 농축했다. 얻어진 고체(화합물 10)를 MeOH로 분쇄하고, 여과하고, 공기 중에서 건조하여 어두운 색 고체(130mg, 79% 수율)를 얻었다. ^{1}H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) δ 8.75(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).

[0257] **화합물 11의 합성**



[0258]

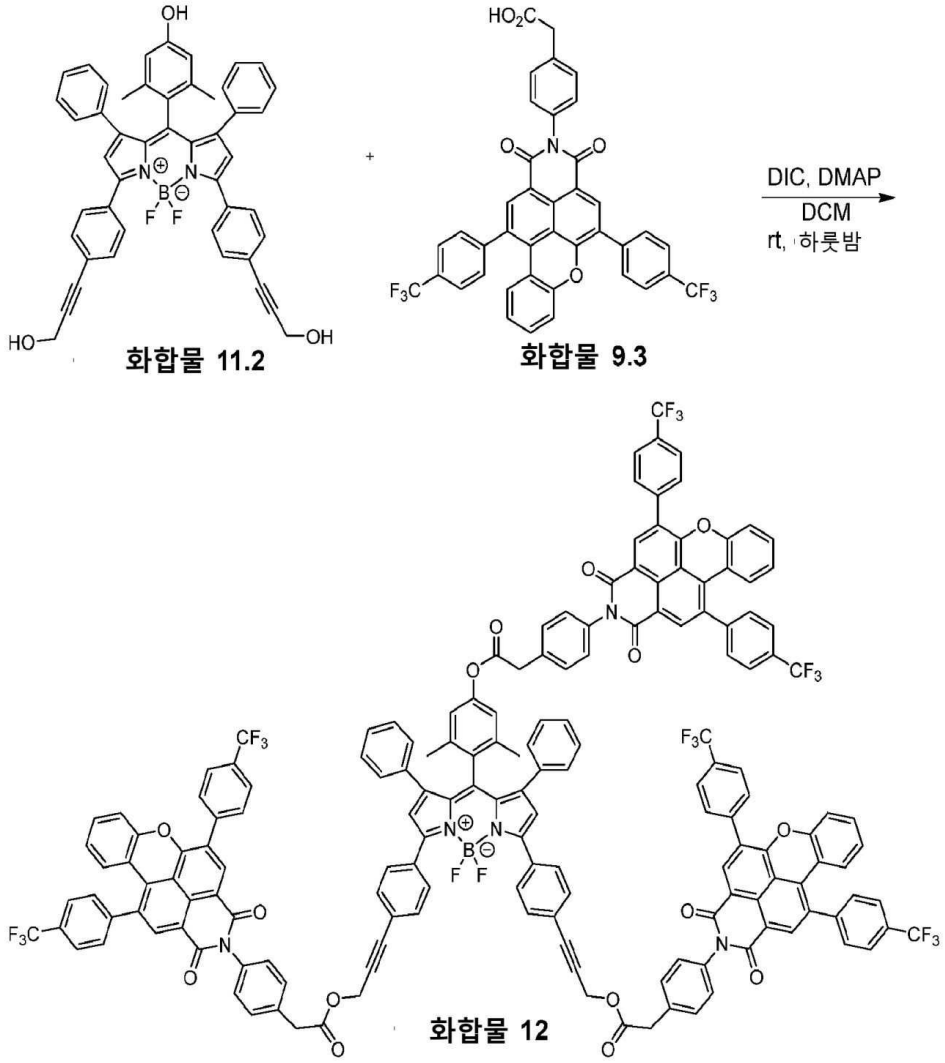
[0259] **화합물 11.1: 4-(3,7-비스(4-브로모페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-10-일)-3,5-디메틸페놀:** 100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 에어 콘덴서 및 교반 막대를 장착했다. 플라스크에 2-(4-브로모페닐)-4-페닐-1H-피롤(1.0g, 3.35mmol) 및 4-히드록실-2,6-디메틸벤즈알데히드(251.9mg, 1.68mmol)를 첨가한 후, 무수 디클로로에탄(35ml)을 첨가했다. 반응 혼합물에 Ar을 30분 동안 살포

한 다음, p-TsOH·H_2O(57.3mg, 0.30mmol)를 첨가했다. 반응 용액을 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 하룻밤 유지했다. 이어서, 반응물을 실온까지 냉각하고, DDQ(608.4mg, 2.68mmol)를 첨가했다. 반응을 실온에서 30분 동안 유지했다. 그 다음, BF_3·OEt_2(2.5mL, 20.1mmol) 및 Et_3N(1.9mL, 13.4mmol)을 실온에서 첨가했다. 반응 혼합물을 50℃까지 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, 헥산 중 DCM(0-100%)을 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 화합물 11.1을 진한 자색 내지 황금색 고체로서 560.0mg, 43% 수율로 제공했다. MS(APCI): 화학식: $C_{41}H_{29}BBr_2F_2N_2O$([M-H]$^-$)에 대한 계산치= 774; 실측치: 774. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0260] **화합물 11.2: 3,3'-((5,5-디플루오로-10-(4-히드록시-2,6-디메틸페닐)-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-1-올):** 100mL 슐렝크(Schlenk) 튜브에 교반 막대를 장착했다. 이 튜브에 화합물 11.1(155.0mg, 0.20mmol), CuI(7.6mg, 0.04mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$(28.1mg, 0.04mmol) 및 프로프-2-인-1-올(44.8mg, 0.8mmol)을 첨가한 후, 무수 Et_3N(5mL)을 첨가했다. 반응 혼합물에 N_2를 30분 동안 살포했다. 반응 혼합물을 80℃까지 가열하고, 이 온도에서 8시간 동안 유지했다. LCMS는 반응의 완료를 나타냈다. DCM(50ml) 및 0.5M HCl(100ml)을 첨가했다. 수상을 DCM(50mL*3)으로 추가로 추출했다. 합한 유기상을 회전증발기 하에서 농축하고, 미정제물을 DCM 중의 EtOAc(0-50%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 순수한 12.2를 진한 자색 고체로서 111.0mg, 77% 수율로 제공했다. MS(APCI): 화학식: $C_{47}H_{35}BF_2N_2O_3$([M-H]$^-$)에 대한 계산치= 724 실측치: 724. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0261] **화합물 11: ((10-(4-(2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린)-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(9-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 이 바이알에 화합물 11.2(72.4mg, 0.10mmol), 화합물 6.1(379.0mg, 0.60mmol), DIC(176.4mg, 1.40mmol) 및 DMAP(55.0mg, 0.45mmol)을 첨가한 후, 무수 DCM(15mL)을 첨가했다. 24시간 후에 DIC(25.2mg, 0.20mmol)의 또 다른 일부를 첨가함과 아울러, 반응 혼합물을 5일 동안 실온에서 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 화합물 11을 진한 적자색 고체로서 제공했다. 고체를 EtOAc/MeOH(2ml/10ml)로 추가로 분쇄하여 12를 전달했다. 고체를 헥산 중의 EtOAc(0-60%) 및 DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 추가로 정제한 다음, DCM/EtOAc/MeOH(9:1:1)로 분쇄하고, 이 사이클을 2회 반복하여 순수한 11을 137.0mg, 53% 수율로 제공했다. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

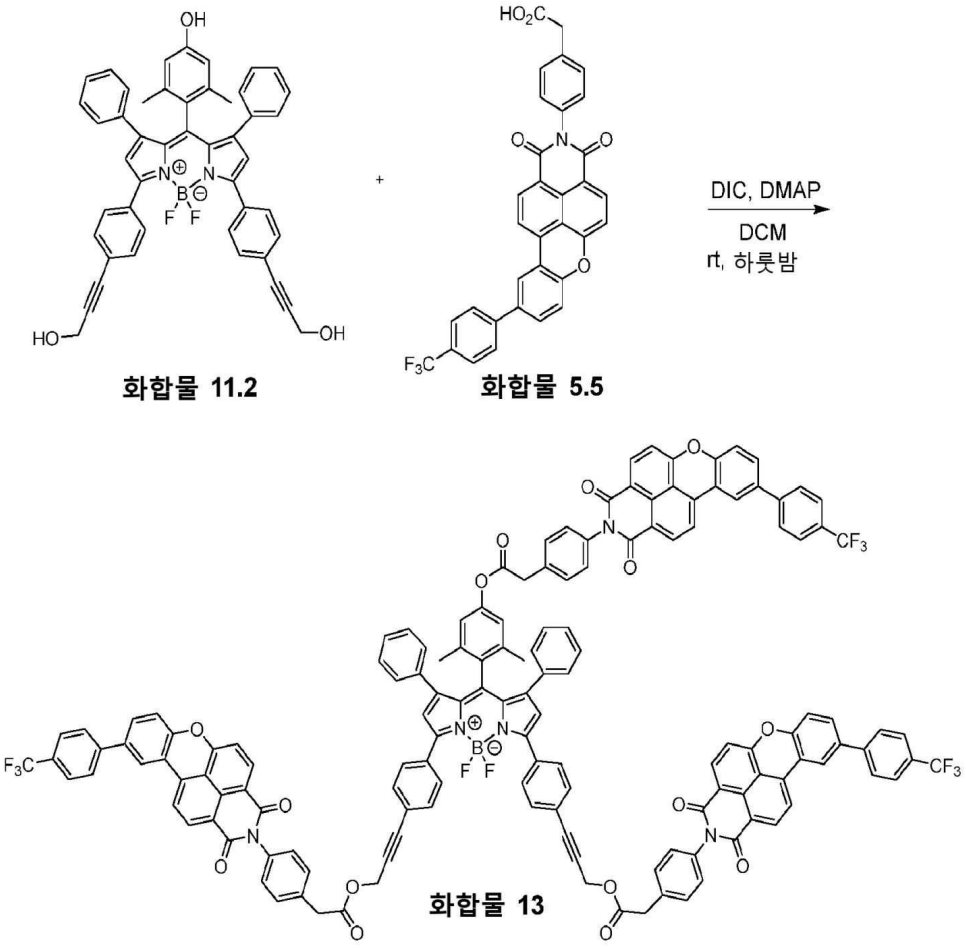
[0262] **화합물 12의 합성**



[0263]

[0264] **화합물 12: ((10-(4-(2-(4-(1,3-디옥소-5,11-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)--5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4ㅣ4,5ㅣ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(1,3-디옥소-5,11-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 이 바이알에 화합물 11.2(50.0mg, 0.07mmol), 화합물 9.3(261.5mg, 0.42mmol), DIC(123.5mg, 0.98mmol) 및 DMAP(38.0mg, 0.32mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(11mL)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0 ~ 10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 화합물 12를 진한 적자색 고체로서 제공했다. 고체를 EtOAc/MeOH(2ml/10ml)로 추가로 분쇄하여 화합물 12를 전달했다. 이 고체를 헥산 중의 EtOAc(0 ~ 60%) 및 DCM 중의 EtOAc(0 ~ 10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 추가로 정제한 다음, DCM/EtOAc/MeOH(10:1:10)로 분쇄하고, 이 사이클을 2회 반복하여 순수한 화합물 12를 139.0mg, 71% 수율로 제공했다. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

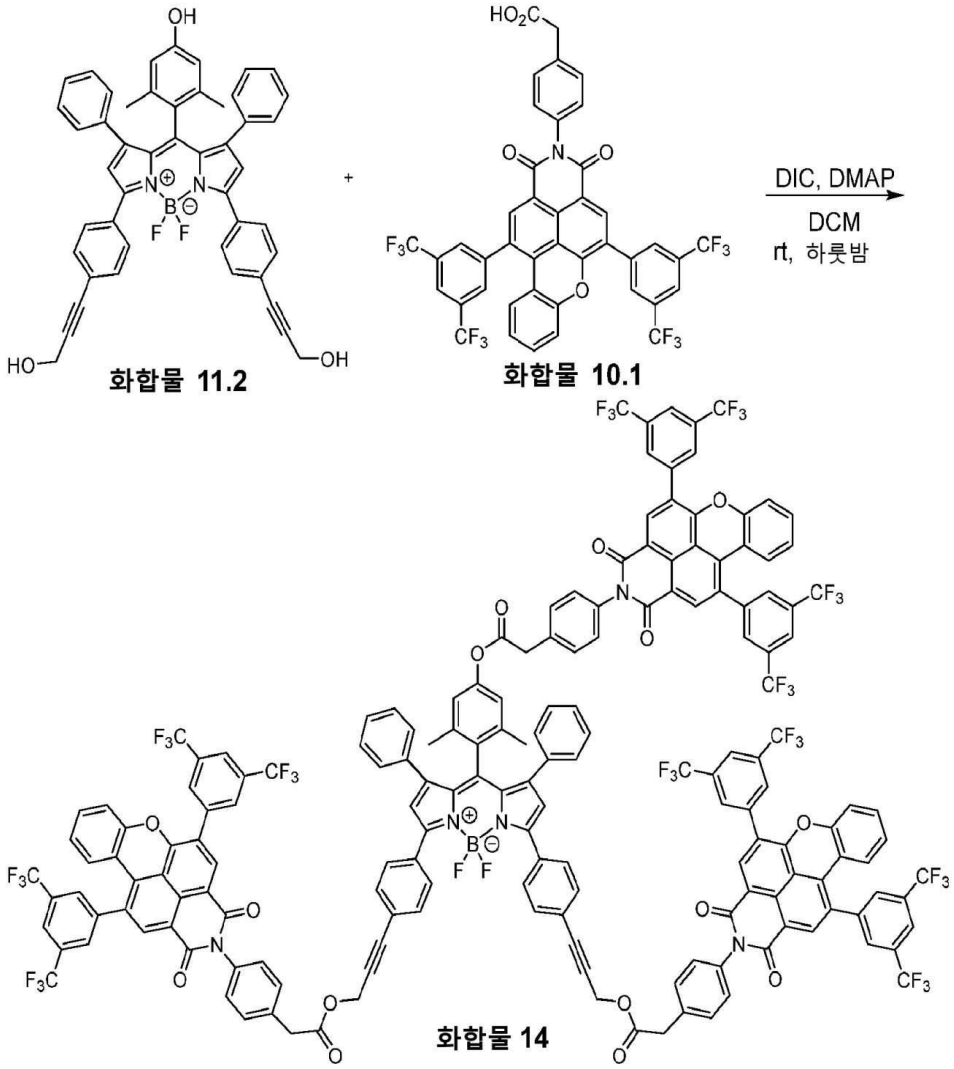
[0265] **화합물 13의 합성**



[0266]

[0267] **화합물 13: ((10-(4-(2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4Ⅰ4,5Ⅰ4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(1,3-디옥소-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 이 바이알에 화합물 11.2(50.0mg, 0.07mmol), 화합물 5.5(237.5mg, 0.42mmol), DIC(123.5mg, 0.98mmol) 및 DMAP(38.0mg, 0.32mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(11mL)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 14를 진한 적자색 고체로서 제공했다. 고체를 EtOAc/MeOH(2ml/10ml)로 추가로 분쇄하여 화합물 13을 전달했다. 고체를 헥산 중의 EtOAc(0-60%) 및 DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 추가로 정제한 다음, DCM/EtOAc/MeOH(10:1:1)로 분쇄하고, 이 사이클을 2회 반복하여 순수한 화합물 13을 100.0mg, 60% 수율로 제공했다. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0268] **화합물 14의 합성**



[0269]

[0270] **화합물 14: ((10-(4-(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세톡시)-2,6-디메틸페닐)-5,5-디플루오로-1,9-디페닐-5H-4l4,5l4-디피롤로[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]디아자보리닌-3,7-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로프-2-인-3,1-디일) 비스(2-(4-(5,11-비스(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,3-디옥소-1H-크산테노[2,1,9-def]이소퀴놀린-2(3H)-일)페닐)아세테이트):** 25mL 바이알에 교반 막대를 장착했다. 바이알에 화합물 11.2(50.0mg, 0.07mmol), 화합물 10.1(355.8mg, 0.42mmol), DIC(123.5mg, 0.98mmol) 및 DMAP(38.0mg, 0.32mmol)를 첨가한 후, 무수 DCM(11mL)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 유지했다. 반응 혼합물을 실리카겔에 로딩하고, DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제하여 화합물 14를 진한 적자색 고체로서 제공했다. 고체를 EtOAc/MeOH(2ml/10ml)로 추가로 분쇄하여 화합물 14를 전달했다. 고체를 헥산 중의 EtOAc(0-60%) 및 DCM 중의 EtOAc(0-10%)를 용리액으로 사용하여 플래시 크로마토그래피로 추가로 정제한 다음, DCM/EtOAc/MeOH(9:1:10)로 분쇄하고, 이 사이클을 2회 반복하여 순수한 화합물 14를 163.0mg, 73% 수율로 제공했다. ^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_2CDCl_2$) 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).

[0271] **실시예 3: 색변환 필름의 제조**

[0272] 유리 기판을 실질적으로 다음의 방식으로 제조했다. 1인치×1인치 크기의 1.1mm 두께 유리 기판을 크기에 맞게 절단했다. 그 다음, 유리 기판을 세제 및 탈이온수(DI)로 세척하고, 신선한 DI수로 린스하고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리를 이소프로판올(IPA)에 담그고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리

기판을 아세톤에 담그고, 약 1시간 동안 초음파 처리했다. 그 다음, 유리를 아세톤 배스에서 꺼내고, 실온에서 질소 가스로 건조시켰다.

[0273] 톨루엔 중의 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)(미국 매사추세츠주 벌링턴 소재의 MilliporeSigma제의 GPC에 의한 평균 M.W. 120,000) 폴리머의 25wt% 용액을 제조했다. 제조된 톨루엔 중의 PMMA 폴리머를 완전히 용해될 때까지 60℃에서 하룻밤 교반했다. [PMMA] CAS: 9011-14-7; [톨루엔] CAS: 108-88-3.

[0274] 상기 제조한 25% PMMA 용액(3.4mL)을 밀봉된 컨테이너에 상기 기재된 바와 같이 제조된 발색단 염료 2mg에 첨가하고, 볼텍스(Vortex)를 이용하여 5분 동안 잘 혼합한 후 30분 동안 초음파 처리했다. 그 다음, PMMA/발색단 용액을 제조된 유리 기판 상에 20초 동안 1000RPM으로 스핀 코팅했다. 얻어진 습식 코팅의 두께는 약 10㎛이었다. 이러한 방식으로 흡수, 방출/FWHM 및 양자 수율 측정을 위한 3개의 샘플을 각각 제조했다. 스핀 코팅된 샘플을 150℃ 오븐에서 5분 동안 베이킹하여 잔류 용매를 증발시켰다. 다른 예는 PMMA 용액 대신에 폴리(부틸아크릴레이트)용액을 이용한 것 이외에는 동일한 방식으로 제작했다. 폴리(부틸아크릴레이트)(PBA) 용액(GPC에 의한 평균 M.W. ~99,000)은 Sigma Aldrich, CAS: 9003-49-0에서 구입했다.

[0275] 흡수 스펙트럼 측정을 위해 1인치×1인치 샘플을 Shimadzu, UV-3600 UV-VIS-NIR 분광 광도계(Shimadzu Instruments, Inc., 미국 메릴랜드주 콜롬비아)에 삽입했다.

[0276] 상기 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 필름 샘플의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 각각의 최대 흡광도 파장으로 설정한 Fluorolog 분광형광계(Horiba Scientific, 미국 뉴저지주 에디슨)를 사용하여 결정했다. 최대 방출과 FWHM은 표 1에 나타낸다.

[0277] 화합물 5에 대한 정규화된 흡수 및 방출 스펙트럼은 도 1에 나타낸다. 화합물 6에 대한 정규화된 흡수 및 방출 스펙트럼은 도 2에 나타낸다. 화합물 7에 대한 정규화된 흡수 및 방출 스펙트럼은 도 3에 나타낸다.

[0278] 상기 기재된 바와 같이 제조된 1인치×1인치 샘플의 양자 수율은 Hamamatsu C11347 Absolute PL 양자 수율 분석기(Hamamatsu Inc., 미국 캘리포니아주 캠벨)에 의해 측정했다. 양자 수율 측정을 위해 390nm~450nm(여기 파장)으로부터 30nm마다 파장을 스캔했다. 측정을 위해 0.5"×0.5" 크기의 필름을 유리로부터 취했다. 450nm에서의 QY 결과는 표 1에 보고되어 있다. 표에 있어서의 화합물의 구조는 상기 설명 및 실시예에서 확인할 수 있다.

표 1

[0279]

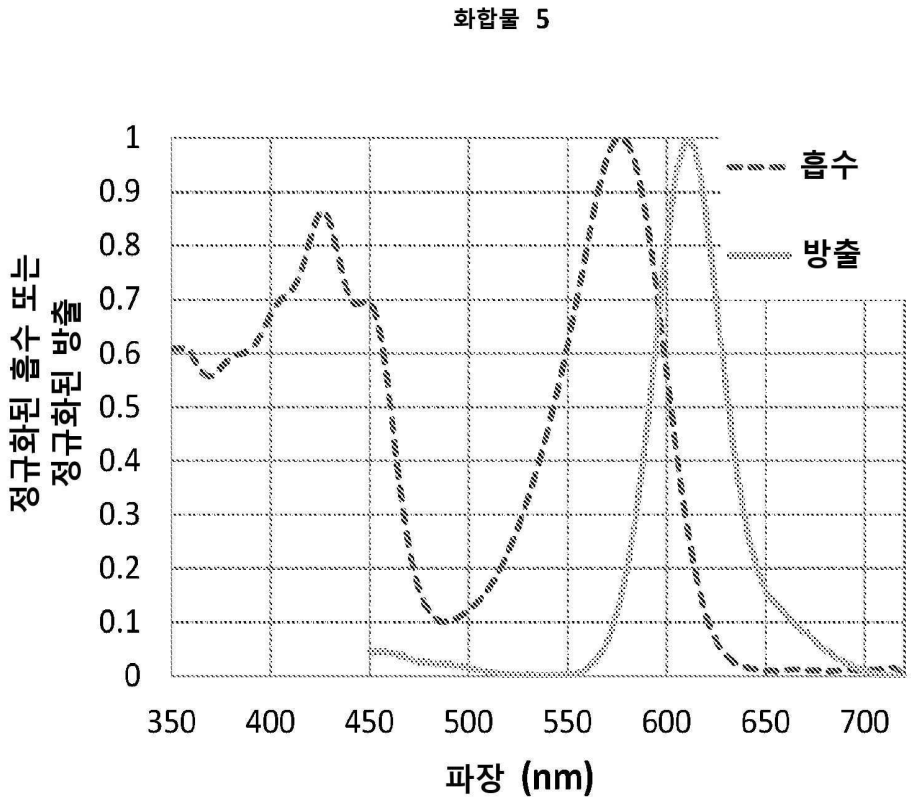
화합물	흡수 (nm)	방출 (nm)	FWHM (nm)	450nm 여기에서의 QY
CE-1		512	24	<1%
CE-2		592	37	<1%
화합물 -5	576	612	40	100%

화합물-6	578	612	39	90.3%
화합물-7	572	606	41	85.2%
화합물-8	581	616	40	84.6%
화합물-9	577	614	39	90.7%
화합물-10	576	611	39	89.8%
화합물-11	580	614	39	91.2%
화합물-12	580	616	39	89.7%
화합물-13	580	614	40	89.5%
화합물-14	580	615	39	90.8%

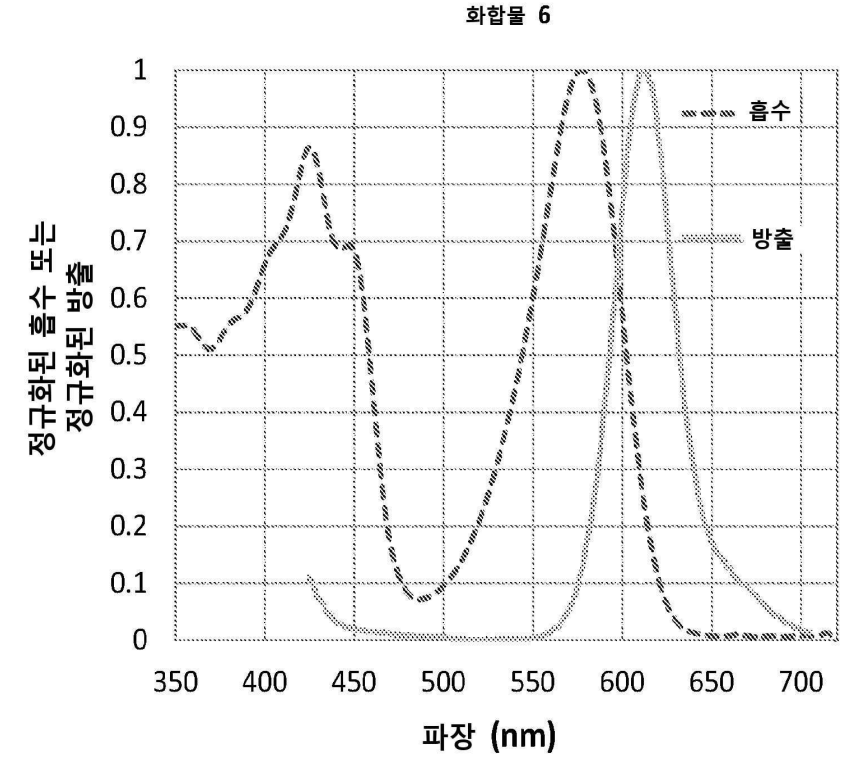
[0280]

도면

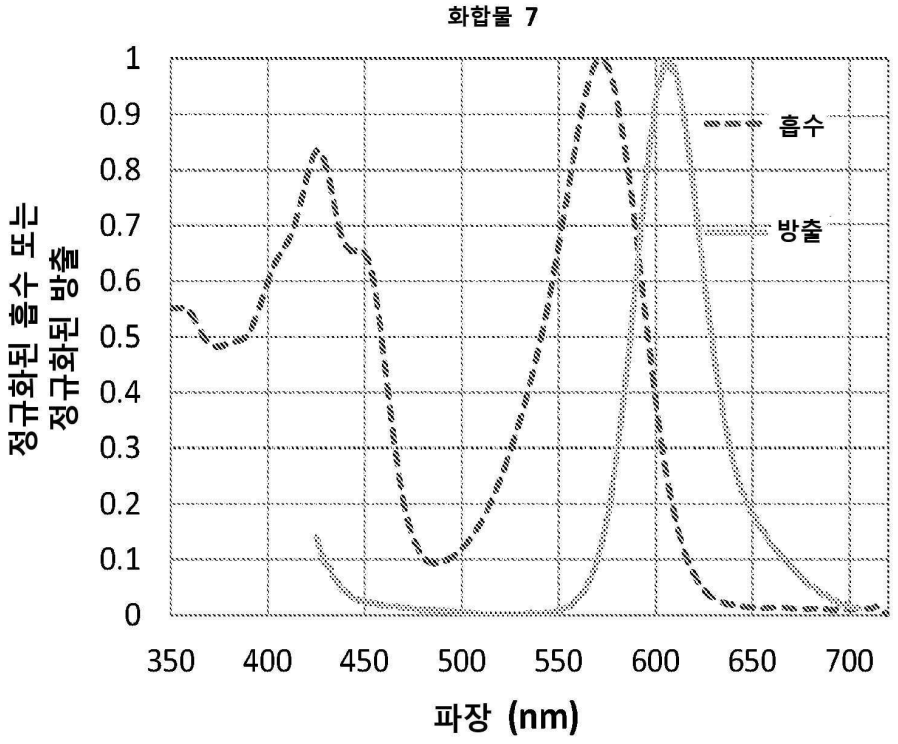
도면1


화합물 5
흡수
방출
정규화된 흡수 또는 정규화된 방출
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
350
400
450
500
550
600
650
700
파장 (nm)

도면2


화합물 6
흡수
방출
정규화된 흡수 또는 정규화된 방출
파장 (nm)
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

도면3


화합물 7
흡수
방출
정규화된 흡수 또는 정규화된 방출
파장 (nm)
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