(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-7560
(P2020-7560A)
(43)公開日　令和2年1月16日(2020.1.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 61/12	(2006.01)	C08G	61/12		2G043
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06		4J032
G01N 21/64	(2006.01)	C09K	11/06	680	
		G01N	21/64	F	

審査請求 有　請求項の数 1　ＯＬ　（全 168 頁）

(21)出願番号　特願2019-153611 (P2019-153611)
(22)出願日　令和1年8月26日 (2019.8.26)
(62)分割の表示　特願2017-92547 (P2017-92547)の分割
原出願日　平成24年12月27日 (2012.12.27)
(31)優先権主張番号　61/607,455
(32)優先日　平成24年3月6日 (2012.3.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関　米国 (US)
(31)優先権主張番号　61/582,181
(32)優先日　平成23年12月30日 (2011.12.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関　米国 (US)

(71)出願人　512205245
ユニバーシティ　オブ　ワシントン　スルー　イッツ　センター　フォー　コマーシャリゼーション
アメリカ合衆国　ワシントン　９８１０５，　シアトル，　１１番　アヴェニュー　ノースイースト　４３１１，　スイート　５００
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹
(74)代理人　100181674
弁理士　飯田　貴敏

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．ＴＲＩＴＯＮ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】狭帯域発光を有する蛍光性ポリマードット

(57)【要約】　（修正有）
【課題】狭帯域発光を有する蛍光性ポリマードットの提供。
【解決手段】ポリマー、モノマー、発色団ポリマードットおよび関連する方法を提供する。狭帯域発光を有する蛍光性の高い発色団ポリマードットを提供する。発色団ポリマーを合成するための方法、発色団ポリマードットを形成するための調製方法、および狭帯域発光の独特の特性を使用する生物学的用途も提供する。ポリマードットの発光波長は、紫外領域から近赤外領域で変わり得る。発光帯の半値全幅（ＦＷＨＭ）は、７０ｎｍ未満である。狭帯域発光性ポリマードットはまた、発色団ポリマーに共有結合している狭帯域発光性単位を含むことができ、この狭帯域発光性単位は狭帯域発光をもたらす。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
狭帯域発光を有する蛍光性ポリマードットなど。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願に対する相互参照
本出願は、２０１１年１２月３０日に出願された米国仮特許出願第６１／５８２，１８１号および２０１２年３月６日に出願された米国仮特許出願第６１／６０７，４５５号に対する優先権を主張する。これら米国仮特許出願の各々の全体が参考として本明細書に援用される。
【０００２】
政府支援の研究開発下でなされた発明に対する権利に関する陳述
本発明は、米国国立衛生研究所により授与された認可番号ＣＡ１４７８３１の下で、政府支援を受けてなされた。政府は、該発明において特定の権利を有する。
【背景技術】
【０００３】
（背景）
近年の、バイオコンジュゲーション（ｂｉｏｃｏｎｊｕｇａｔｉｏｎ）技術と連携させた蛍光検出の開発により、蛍光顕微鏡法、フローサイトメトリー、多目的生物学的アッセイおよびバイオセンサーなどの、化学および生命科学における蛍光に基づく先進技術が急速に拡大してきた。これらの蛍光技術では、有機色素分子がプローブとして広範に活用されている。しかし、低い吸光率および低い光安定性などの従来の色素の固有の制限によって、高感度画像化技術および高速大量処理アッセイのさらなる開発が困難になっている。輝度がより高い蛍光プローブを開発するために、いくつかの戦略が追求されてきた。例えば、無機半導体量子ドット（Ｑｄｏｔ）などのルミネセンスナノ粒子が、積極的に開発されており、現在Ｌｉｆｅ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ）から市販されている。（Ｂｒｕｃｈｅｚ，Ｍ．；Ｍｏｒｏｎｎｅ，Ｍ．；Ｇｉｎ，Ｐ．；Ｗｅｉｓｓ，Ｓ．；Ａｌｉｖｉｓａｔｏｓ，Ａ．Ｐ，Ｓｃｉｅｎｃｅ １９９８年、２８１巻、２０１３～２０１６頁。Ｍｉｃｈａｌｅｔ，Ｘ．；Ｐｉｎａｕｄ，Ｆ．Ｆ．；Ｂｅｎｔｏｌｉｌａ，Ｌ．Ａ．；Ｔｓａｙ，Ｊ．Ｍ．；Ｄｏｏｓｅ，Ｓ．；Ｌｉ，Ｊ．Ｊ．；Ｓｕｎｄａｒｅｓａｎ，Ｇ．；Ｗｕ，Ａ．Ｍ．；Ｇａｍｂｈｉｒ，Ｓ．Ｓ．；Ｗｅｉｓｓ，Ｓ．Ｓｃｉｅｎｃｅ ２００５年、３０７巻、５３８～５４４頁）。代替の蛍光ナノ粒子は、色素がドープされたラテックス球であり、これは、粒子および保護性ラテックスマトリックスごとに複数の色素分子が存在するので、単一蛍光分子と比較して輝度および光安定性が改善されている。（Ｗａｎｇ，Ｌ．；Ｗａｎｇ，Ｋ．Ｍ．；Ｓａｎｔｒａ，Ｓ．；Ｚｈａｏ，Ｘ．Ｊ．；Ｈｉｌｌｉａｒｄ；Ｌ．Ｒ．；Ｓｍｉｔｈ，Ｊ．Ｅ．；Ｗｕ，Ｊ．Ｒ．；Ｔａｎ，Ｗ．Ｈ．Ａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．２００６年、７８巻、６４６～６５４頁）。
【０００４】
現在のルミネセンス粒子の限界が、より蛍光性が高いナノ粒子を設計するための代替戦略を探索する需要をもたらす。最近では、蛍光半導体ポリマードット（Ｐｄｏｔ）が、Ｑｄｏｔおよび色素を載せたラテックスビーズと比較して、蛍光輝度および光安定性により関心の対象になっている。蛍光性ポリマードットを蛍光プローブとして使用することにより、他の有用な態様を付与することもできる。近年、表面官能化は、官能基を担持する両親媒性ポリマー分子を半導体ポリマーとブレンドして、表面反応基を有するＰｄｏｔを形成する共縮合スキームによって実現されている。バイオコンジュゲーションは、官能基を生体分子と反応させることによって実証されており、Ｐｄｏｔバイオコンジュゲートは、細胞画像化、生体直交型標識化およびインビボ腫瘍標的化のために、生体分子を特異的か

つ効果的に標識することができる。

しかし、現在のＰｄｏｔは、実用的用途で蛍光プローブとして使用される場合には、欠点が存在し得る。多くの生物学的用途は、複数の標的を同時に検出することを含む場合があり、したがって、スペクトル多重化のために狭帯域発光ピークを有するプローブが必要である。しかし、現在利用可能なＰｄｏｔは、非常に広い発光スペクトルを呈する場合があり、それによって実用的用途における有用性が制限される。蛍光プローブのスペクトル幅は、その発光ピークの半値全幅（ＦＷＨＭ）によって特徴付けることができる。一般に、現在利用可能なＰｄｏｔは、ＦＷＨＭが大きい広帯域発光スペクトルを呈する。このような広帯域発光スペクトルは、生物学における複数標的検出にとっては欠点となる。したがって、狭帯域発光を有する新しいタイプのＰｄｏｔを設計し、開発する必要がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】Ｂｒｕｃｈｅｚ，Ｍ．；Ｍｏｒｏｎｎｅ，Ｍ．；Ｇｉｎ，Ｐ．；Ｗｅｉｓｓ，Ｓ．；Ａｌｉｖｉｓａｔｏｓ，Ａ．Ｐ，Ｓｃｉｅｎｃｅ １９９８年、２８１巻、２０１３～２０１６頁

【非特許文献２】Ｍｉｃｈａｌｅｔ，Ｘ．；Ｐｉｎａｕｄ，Ｆ．Ｆ．；Ｂｅｎｔｏｌｉｌａ，Ｌ．Ａ．；Ｔｓａｙ，Ｊ．Ｍ．；Ｄｏｏｓｅ，Ｓ．；Ｌｉ，Ｊ．Ｊ．；Ｓｕｎｄａｒｅｓａｎ，Ｇ．；Ｗｕ，Ａ．Ｍ．；Ｇａｍｂｈｉｒ，Ｓ．Ｓ．；Ｗｅｉｓｓ，Ｓ．Ｓｃｉｅｎｃｅ ２００５年、３０７巻、５３８～５４４頁

【非特許文献３】Ｗａｎｇ，Ｌ．；Ｗａｎｇ，Ｋ．Ｍ．；Ｓａｎｔｒａ，Ｓ．；Ｚｈａｏ，Ｘ．Ｊ．；Ｈｉｌｌｉａｒｄ；Ｌ．Ｒ．；Ｓｍｉｔｈ，Ｊ．Ｅ．；Ｗｕ，Ｊ．Ｒ．；Ｔａｎ，Ｗ．Ｈ．Ａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．２００６年、７８巻、６４６～６５４頁

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００６】

発明の簡単な要旨

本発明は、例えば、狭帯域発光を有し、蛍光性が高い発色団ポリマードットを形成できる発色団ポリマーを提供する。本発明はまた、これらの発色団ポリマーの合成における設計考察、関連するポリマードットを形成するための調製方法、および狭帯域発光の独特の特性を使用する生物学的用途を提供する。狭帯域発光を有する発色団ポリマードットによって、蛍光性が高いナノ粒子バイオコンジュゲートの独特の特性が、蛍光に基づく広範な用途に生かされる。

【０００７】

一態様では、本発明は、狭帯域発光を有する発色団ポリマードットを提供する。ポリマードットの発光波長は、紫外領域から近赤外領域で変わり得る。発光帯の半値全幅（ＦＷＨＭ）は、７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約６５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約５５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約３０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約２５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約２０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約１０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリマードットのＦＷＨＭは、約５ｎｍ～約７０ｎｍ、約１０ｎｍ～約６０ｎｍ、約２０ｎｍ～約５０ｎｍ、または約３０ｎｍ～約４５ｎｍの範囲をとり得る。

【０００８】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、少なくとも１つの発色団ポリマーを含む。狭帯域発光性Ｐｄｏｔはまた、発色団（ｃｈｒｏｍｏｐｈｒｏｉｃ）ポリマーに共有結合している狭帯域発光性単位を含むことができ、この狭帯域発光性単位は狭帯域発光をもたらす。狭帯域発光性単位は、ポリマー骨格に組み込むことができる。狭帯域発光性単位は、ポリマーの側鎖または末端単位に共有結合により結合することもできる。狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、狭帯域発光をもたらす無機材料でドープされた発色団ポリマードットを含むこともできる。狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、狭帯域発光をもたらす発色団ポリマーだけを含むことができる。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０００９】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔには、色素（例えば、ポリマーまたは小分子色素）などの他の狭帯域種と化学的に架橋している発色団ポリマードットが含まれる。狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、狭帯域発光をもたらす発色団ポリマーだけを含むことができる。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１０】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマードットは、少なくとも１つの狭帯域発光性発色団ポリマーを含む。狭帯域発光性ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１１】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、狭帯域モノマーを含むことができる。狭帯域発光性ポリマードットは、任意の他のモノマーを含むこともできる。狭帯域モノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１２】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ホウ素－ジピロメテン（４，４－ジフルオロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセン、ＢＯＤＩＰＹ）に基づくモノマーおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ＢＯＤＩＰＹモノマーおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、ＢＯＤＩＰＹ拡張系およびＢＯＤＩＰＹ類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ＢＯＤＩＰＹに基づくモノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１３】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、スクアラインおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。スクアライン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド

誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。スクアラインおよびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１４】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、金属錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。金属錯体およびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、およびＡｕなどの任意の金属であってよい。金属錯体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１５】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。金属ポルフィリン中の金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、およびＡｕなどの任意の金属であってよい。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１６】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、フタロシアニンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。フタロシアニン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。フタロシアニン誘導体の金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、およびＡｕなどの任意の金属であってよい。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。フタロシアニン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０

ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１７】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ランタニド錯体およびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ランタニド錯体およびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１８】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ペリレンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ペリレン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ペリレン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００１９】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、シアニンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。シアニン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。シアニン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００２０】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ローダミンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ローダミン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ローダミン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００２１】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、クマリンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。クマリン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ

誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。クマリン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００２２】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、キサンテンおよびその誘導体を狭帯域モノマーとして含む。キサンテン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。キサンテン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００２３】

別の態様では、本発明は、官能化発色団ポリマードットを提供する。官能化Ｐｄｏｔは、狭帯域発光性Ｐｄｏｔと、そのＰｄｏｔに物理的または化学的に結合している官能基を含む。

【００２４】

さらに別の態様では、本発明は、狭帯域発光を有するポリマードットのバイオコンジュゲートを開示する。バイオコンジュゲートは、生体分子を、狭帯域発光性発色団ポリマードットの１つまたは複数の官能基に結合させることによって形成される。結合は、直接的であっても間接的であってもよい。

【００２５】

さらに別の態様では、狭帯域発光性発色団ポリマードットを調製する方法を開示する。いくつかの実施形態では、これらの発色団ポリマードットは、ナノ粒子沈殿（ｎａｎｏｐｒｅｃｉｐｉｔａｔｉｏｎ）を使用して形成することができる。ナノ粒子沈殿は、良溶媒中のポリマーの溶液を、貧溶媒に導入することを含み、ここで、その可溶性によってポリマーがナノ粒子形態に崩壊する。特定の実施形態では、狭帯域発光を有する発色団ポリマーは、ミニエマルション法を使用して調製することができる。

本発明は、例えば、以下を提供する。

（項目１）

狭帯域モノマーを含む縮合発色団ポリマー

を含むポリマードットであって、前記縮合発色団ポリマーが、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを有する、ポリマードット。

（項目２）

前記発色団ポリマーが、ホモポリマーまたはヘテロポリマーである、項目１に記載のポリマードット。

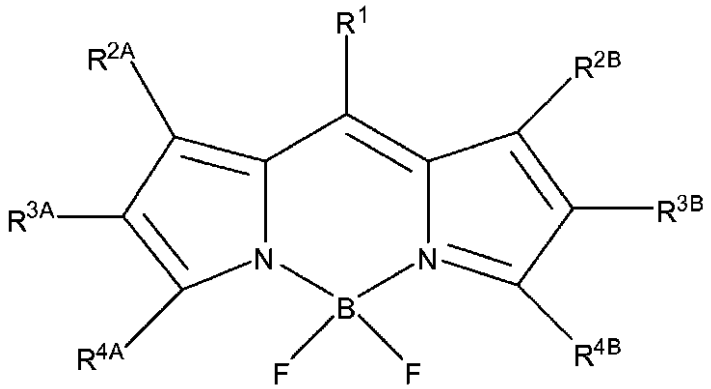
（項目３）

前記発色団ポリマーが、第１の一般的モノマー、第２の一般的モノマー、またはこれらの組合せをさらに含み、前記第１および第２の一般的モノマーが、７０ｎｍ超の半値全幅を有する発光スペクトルを有する、項目１に記載のポリマードット。

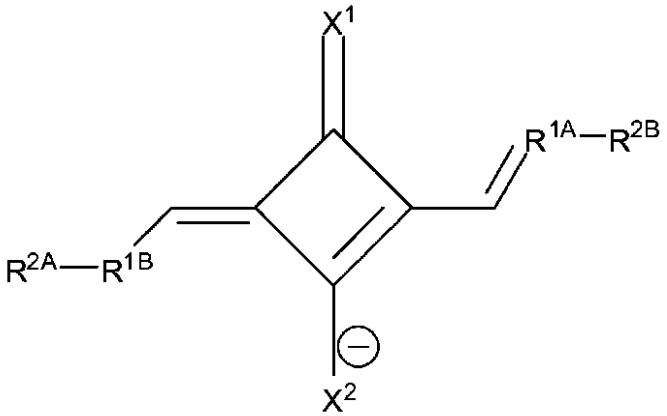
（項目４）

前記狭帯域モノマー、前記第１の一般的モノマー、前記第２の一般的モノマー、またはこれらの組合せが、前記発色団ポリマーの骨格に組み込まれる、項目１に記載のポリマポリマードット。

（項目５）
前記狭帯域モノマーが、ＢＯＤＩＰＹ誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目６）
前記ＢＯＤＩＰＹ誘導体が、次式
【化４０】



を有し、式中、R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、水素、アルキル、アラルキル、アリールおよびアルコキシーアリールからなる群から独立に選択され、前記ＢＯＤＩＰＹ誘導体は、R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、またはこれらの組合せと結合することによって前記発色団ポリマーに組み込まれる、項目５に記載のポリマードット。
（項目７）
前記狭帯域モノマーが、スクアライン誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目８）
前記スクアライン誘導体が、次式
【化４１】

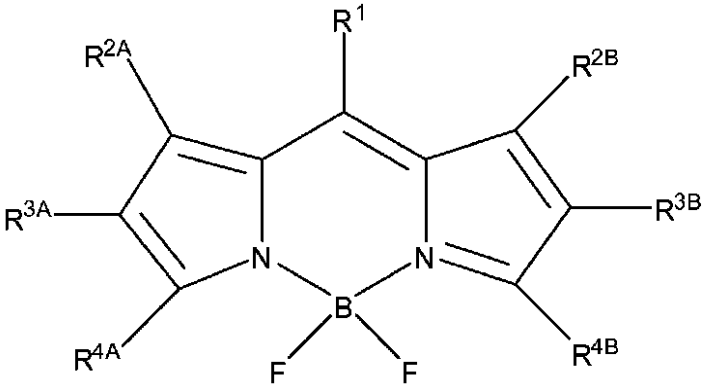


を有し、X^1およびX^2のそれぞれは、酸素、硫黄および窒素からなる群から独立に選択され、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基であり、前記スクアライン誘導体は、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、またはこれらの組合せと結合することによって前記発色団ポリマーに組み込まれる、項目７に記載のポリマードット。

（項目９）
前記狭帯域モノマーが、金属錯体誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１０）
前記狭帯域モノマーが、ポルフィリン誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１１）
前記狭帯域モノマーが、金属ポルフィリン誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１２）
前記狭帯域モノマーが、ランタニド錯体誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１３）
前記狭帯域モノマーが、ペリレン誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１４）
前記狭帯域モノマーが、シアニン誘導体である、項目１に記載のポリマードット。
（項目１５）
前記第１の一般的モノマーおよび前記第２の一般的モノマーが、フルオレン、フルオレン誘導体、フェニレンビニレン、フェニレンビニレン誘導体、フェニレン、フェニレン誘導体、ベンゾチアジアゾール、ベンゾチアジアゾール誘導体、チオフェン、チオフェン誘導体、カルバゾールフルオレンおよびカルバゾールフルオレン誘導体からなる群からそれぞれ独立に選択される、項目３に記載のポリマードット。
（項目１６）
前記縮合発色団ポリマーが、前記縮合発色団ポリマーの表面をコンジュゲーションまたはバイオコンジュゲーションに利用可能にする官能基をさらに含む、項目１に記載のポリマードット。
（項目１７）
前記官能基が、疎水性官能基である、項目１６に記載のポリマードット。
（項目１８）
前記疎水性官能基が、アルキン、歪んだアルキン、アジド、ジエン、アルケン、シクロオクチンおよびホスフィンからなる群から選択される、項目１７に記載のポリマードット。
（項目１９）
前記官能基が、親水性官能基である、項目１６に記載のポリマードット。
（項目２０）
前記親水性官能基が、カルボン酸またはその塩、アミノ、メルカプト、アジド、アルデヒド、エステル、ヒドロキシル、カルボニル、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、シアネートおよびスクシンイミジルエステルからなる群から選択される、項目１９に記載のポリマードット。
（項目２１）
前記官能基が、生体分子にコンジュゲートしている、項目１６に記載のポリマードット。
（項目２２）
前記生体分子が、タンパク質、糖タンパク質、ペプチド、アミノ酸、代謝産物、薬物、毒素、核酸、炭水化物、糖、脂質および脂肪酸からなる群から選択される、項目２１に記載のポリマー。
（項目２３）
前記発色団ポリマーと物理的にブレンドされているか、または化学的に架橋されている半導体ポリマーをさらに含む、項目１に記載のポリマードット。
（項目２４）
前記ＦＷＨＭが、約６０ｎｍ未満、約５０ｎｍ未満、約４０ｎｍ未満、約３０ｎｍ未満、または約２０ｎｍ未満である、項目１に記載のポリマードット。

（項目２５）
前記縮合発色団ポリマーが、約１０％超、約２０％超、約３０％超、約４０％超、約５０％超、約７０％超、または約９０％超の量子収率を含む、項目１に記載のポリマードット。
（項目２６）
約７０ｎｍ未満の前記ＦＷＨＭが、最大強度を有する主な発光ピークに対応し、前記縮合発色団ポリマーが、前記主な発光ピークの最大強度の約３０％未満、約２０％未満、約１０％未満、約５％未満、または約１％未満である最大強度を有する第２の発光ピークを発するように構造的に構成される、項目１に記載のポリマードット。
（項目２７）
２つの発光ピークからなる発光スペクトルを有する、項目１に記載のポリマードット。
（項目２８）
前記縮合発色団ポリマーが、約１カ月超、約３カ月超、約６カ月超、または約１年超の期間にわたって安定である、項目１に記載のポリマードット。
（項目２９）
ベータ相二次構造を含む二次構造を含まない、項目１に記載のポリマードット。
（項目３０）
縮合発色団ポリマーを含むポリマードットであって、
前記縮合発色団ポリマーは、前記ポリマーの骨格または側鎖に結合している狭帯域単位を含み、
前記狭帯域単位が、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含み、前記骨格が、第１の一般的モノマー、第２の一般的モノマー、またはこれらの組合せを含む、ポリマードット。
（項目３１）
前記狭帯域単位が、前記骨格または前記側鎖に共有結合により結合している、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３２）
前記狭帯域単位が、前記ポリマードット内に包埋されているか、または前記ポリマードットに結合している蛍光ナノ粒子を含む、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３３）
前記蛍光ナノ粒子が、量子ドットである、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３４）
前記狭帯域単位が、蛍光分子を含む、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３５）
前記蛍光分子が、ポリマーまたは色素分子である、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３６）
前記狭帯域単位が、狭帯域モノマーを含む、項目３０に記載のポリマードット。
（項目３７）
前記狭帯域モノマーが、ＢＯＤＩＰＹ誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。
（項目３８）
前記ＢＯＤＩＰＹ誘導体が、次式

【化４２】



を有し、式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2A}、Ｒ^{2B}、Ｒ^{3A}、Ｒ^{3B}、Ｒ^{4A}およびＲ^{4B}のそれぞれは、水素、アルキル、アラルキル、アリールおよびアルコキシ－アリールからなる群から独立に選択され、前記ＢＯＤＩＰＹ誘導体は、Ｒ^{1}、Ｒ^{2A}、Ｒ^{2B}、Ｒ^{3A}、Ｒ^{3B}、Ｒ^{4A}、Ｒ^{4B}、またはこれらの組合せと結合することによって前記発色団ポリマーに組み込まれる、項目３７に記載のポリマードット。

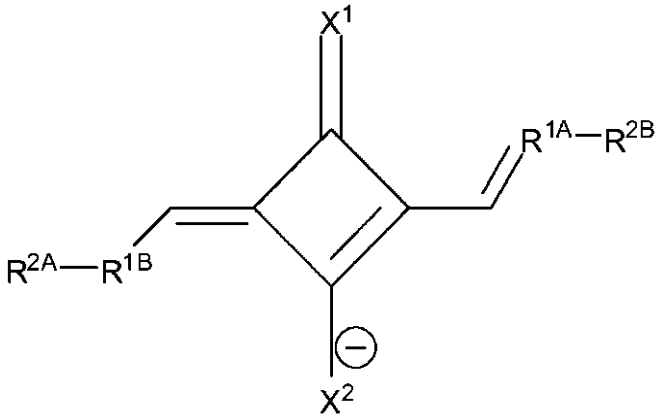
（項目３９）

前記狭帯域モノマーが、スクアライン誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４０）

前記スクアライン誘導体が、次式

【化４３】



を有し、Ｘ^{1}およびＸ^{2}のそれぞれは、酸素、硫黄および窒素からなる群から独立に選択され、Ｒ^{1A}およびＲ^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、Ｒ^{2A}およびＲ^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基であり、前記スクアライン誘導体は、Ｒ^{1A}、Ｒ^{1B}、Ｒ^{2A}、Ｒ^{2B}、またはこれらの組合せと結合することによって前記発色団ポリマーに組み込まれる、項目３９に記載のポリマードット。

（項目４１）

前記狭帯域モノマーが、金属錯体誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４２）

前記狭帯域モノマーが、ポルフィリン誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４３）

前記狭帯域モノマーが、金属ポルフィリン誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４４）

前記狭帯域モノマーが、ランタニド錯体誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４５）

前記狭帯域モノマーが、ペリレン誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４６）

前記狭帯域モノマーが、シアニン誘導体である、項目３６に記載のポリマードット。

（項目４７）

前記第１の一般的モノマーおよび前記第２の一般的モノマーが、フルオレン、フルオレン誘導体、フェニレンビニレン、フェニレンビニレン誘導体、フェニレン、フェニレン誘導体、ベンゾチアジアゾール、ベンゾチアジアゾール誘導体、チオフェン、チオフェン誘導体、カルバゾールフルオレンおよびカルバゾールフルオレン誘導体からなる群からそれぞれ独立に選択される、項目３０に記載のポリマードット。

（項目４８）

前記ＦＷＨＭが、約６０ｎｍ未満、約５０ｎｍ未満、約４０ｎｍ未満、約３０ｎｍ未満、または約２０ｎｍ未満である、項目３０に記載のポリマードット。

（項目４９）

前記縮合発色団ポリマーが、約１０％超、約２０％超、約３０％超、約４０％超、約５０％超、約７０％超、または約９０％超の量子収率を含む、項目３０に記載のポリマードット。

（項目５０）

約７０ｎｍ未満の前記ＦＷＨＭが、最大強度を有する主な発光ピークに対応し、前記縮合発色団ポリマーが、前記主な発光ピークの最大強度の約３０％未満、約２０％未満、約１０％未満、約５％未満、または約１％未満である最大強度を有する第２の発光ピークを発するように構造的に構成される、項目３０に記載のポリマードット。

（項目５１）

２つの発光ピークからなる発光スペクトルを有する、項目３０に記載のポリマードット。

（項目５２）

前記縮合発色団ポリマーが、約１カ月超、約３カ月超、約６カ月超、または約１年超の期間にわたって安定である、項目３０に記載のポリマードット。

（項目５３）

ベータ相二次構造を含む二次構造を含まない、項目３０に記載のポリマードット。

（項目５４）

発色団ポリマーを含む溶媒溶液を提供するステップであって、前記発色団ポリマーは、引き延ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、そして、約７０ｎｍ超の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む、ステップと、

前記発色団ポリマーを含む前記溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、縮合発色団ポリマーを形成するステップであって、前記縮合発色団ポリマーは、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む、ステップと

を含む、ポリマードットを作製する方法。

（項目５５）

約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する前記発光スペクトルを生成するために、前記縮合発色団ポリマーが、ある比率の狭帯域モノマーと一般的モノマーを含む、項目５４に記載の方法。

（項目５６）
前記狭帯域モノマーと前記一般的モノマーの前記比率が、約１未満：１、約０．８未満：１、約０．６未満：１、約０．５未満：１、約０．４未満：１、約０．３未満：１、約０．２未満：１、約０．１未満：１、約０．０８未満：１、約０．０６未満：１、約０．０４未満：１、または約０．０２未満：１である、項目５５に記載の方法。
（項目５７）
発色団ポリマーを含む溶媒溶液を提供するステップであって、前記発色団ポリマーは、引き延ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、そして、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む、ステップと、
前記発色団ポリマーを含む前記溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、縮合発色団ポリマーを形成するステップであって、前記縮合発色団ポリマーは、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む、ステップと
を含む、ポリマードットを作製する方法。
（項目５８）
約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する前記発光スペクトルを生成するために、前記発色団ポリマーが、ある比率の狭帯域モノマーと一般的モノマーを含む、項目５７に記載の方法。
（項目５９）
前記狭帯域モノマーと前記一般的モノマーの前記比率が、約１未満：１、約０．８未満：１、約０．６未満：１、約０．５未満：１、約０．４未満：１、約０．３未満：１、約０．２未満：１、約０．１未満：１、約０．０８未満：１、約０．０６未満：１、約０．０４未満：１、または約０．０２未満：１である、項目５７に記載の方法。
（項目６０）
前記発色団ポリマーが、エネルギー受容体である前記狭帯域モノマーに対して、エネルギー供与体として作用する一般的モノマーを含むポリマーと物理的にブレンドされているか、化学的に架橋されているか、またはその両方である、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６１）
前記縮合発色団ポリマーが、約１０％超、約２０％超、約３０％超、約４０％超、約５０％超、約７０％超、または約９０％超の量子収率を含む、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６２）
前記混合ステップが、ナノ粒子沈殿を含む、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６３）
前記縮合発色団ポリマーが、エマルション法によって形成される、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６４）
前記エマルション法が、ミニエマルション法である、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６５）
前記溶媒溶液が、テトラヒドロフランを含む、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６６）
前記混和性溶媒が、水を含む、項目５４および５７に記載の方法。
（項目６７）
ポリマードットでの多重検出の方法であって、前記方法は、前記ポリマードットを、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有するスペクトルの光を通過させるように構成されたフィルターを含む検出器系を用いて検出するステップを含み、
前記ポリマードットが、狭帯域モノマーを含む縮合発色団ポリマーを含み、前記縮合発色団ポリマーが、前記フィルターを実質的に通過する発光スペクトルを有する、方法。
（項目６８）

前記ＦＷＨＭが、約６０ｎｍ未満、約５０ｎｍ未満、約４０ｎｍ未満、約３０ｎｍ未満、または約２０ｎｍ未満である、項目６７に記載の方法。

（項目６９）

前記ポリマードットを検出するステップが、フローサイトメトリーを使用することを含む、項目６７に記載の方法。

（項目７０）

発色団ポリマーを含む溶媒溶液を提供するステップであって、前記発色団ポリマーは、引き延ばしたコイル型であり、前記ポリマーの骨格または側鎖に結合している狭帯域単位を含み、前記狭帯域単位が約７０ｎｍ超の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む、ステップと、

前記発色団ポリマーを含む前記溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、縮合発色団ポリマーを形成するステップであって、前記縮合発色団ポリマーは、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む、ステップと

を含む、ポリマードットを作製する方法。

（項目７１）

約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する前記発光スペクトルを生成するために、前記縮合発色団ポリマーが、ある比率の狭帯域単位と一般的モノマーを含む、項目７０に記載の方法。

（項目７２）

前記狭帯域単位と前記一般的モノマーの前記比率が、約１未満：１、約０．８未満：１、約０．６未満：１、約０．５未満：１、約０．４未満：１、約０．３未満：１、約０．２未満：１、約０．１未満：１、約０．０８未満：１、約０．０６未満：１、約０．０４未満：１、または約０．０２未満：１である、項目７１に記載の方法。

（項目７３）

発色団ポリマーを含む溶媒溶液を提供するステップであって、前記発色団ポリマーは、引き延ばしたコイル型であり、前記ポリマーの骨格または側鎖に結合している狭帯域単位を含み、前記狭帯域単位が約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む、ステップと、

前記発色団ポリマーを含む前記溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、縮合発色団ポリマーを形成するステップであって、前記縮合発色団ポリマーは、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む、ステップと

を含む、ポリマードットを作製する方法。

（項目７４）

約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する前記発光スペクトルを生成するために、前記発色団ポリマーが、ある比率の狭帯域単位と一般的モノマーを含む、項目７３に記載の方法。

（項目７５）

前記狭帯域単位と前記一般的モノマーの前記比率が、約１未満：１、約０．８未満：１、約０．６未満：１、約０．５未満：１、約０．４未満：１、約０．３未満：１、約０．２未満：１、約０．１未満：１、約０．０８未満：１、約０．０６未満：１、約０．０４未満：１、または約０．０２未満：１である、項目７４に記載の方法。

（項目７６）

前記発色団ポリマーが、共役ポリマーである、項目１に記載のポリマードット。

（項目７７）

前記共役ポリマーが、半導体ポリマーである、項目７６に記載のポリマードット。

（項目７８）

前記ランタニド錯体誘導体が、Ｃｅ（ＩＩＩ）、Ｐｒ（ＩＩＩ）、Ｎｄ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩ）　Ｅｕ（ＩＩＩ）、Ｅｕ（ＩＩ）、Ｔｂ（ＩＩＩ）、Ｄｙ（ＩＩＩ）、Ｈｏ（ＩＩＩ）、Ｅｒ（ＩＩＩ）、Ｔｍ（ＩＩＩ）、Ｙｂ（ＩＩＩ）およびＹｂ（ＩＩ）からなる群から選択される金属を含む、項目１２および４４に記載のポリマードット。

（項目７９）
前記ランタニド錯体が、前記金属にキレートするアニオン性配位子および／または中性配位子を含む、項目５９に記載のポリマードット。
（項目８０）
前記狭帯域モノマーが、ローダミン、ローダミン誘導体、クマリン、クマリン誘導体、キサンテンおよびキサンテン誘導体から選択される、項目１に記載のポリマードット。
（項目８１）
前記発色団ポリマーと物理的にブレンドされているか、または化学的に架橋されている共役ポリマーをさらに含む、項目１に記載のポリマードット。
【図面の簡単な説明】
【００２６】
【図１－１】図１は、狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１Ａは、狭帯域モノマーを１つだけ含むホモポリマーの構造を示す図である。図１Ｂは、１つの狭帯域モノマーおよび１つの一般的モノマーを含む２単位のコポリマーの構造を示す図である。狭帯域モノマーは、エネルギー受容体であってよく、一般的モノマーは、エネルギー供与体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。図１Ｃは、１つの狭帯域モノマーならびに２つの一般的モノマー、例えば一般的モノマー１（Ｄ１）および一般的モノマー２（Ｄ２）を含む３単位のコポリマーの構造を示す図である。狭帯域モノマーは、エネルギー受容体であってよく、一般的モノマー１は、エネルギー供与体であってよく、一般的モノマー２はまた、狭帯域モノマーに対する供与体であってよい。いくつかの実施形態では、一般的モノマー２は、モノマー１からのエネルギーの受容体であると同時に、狭帯域モノマーに対するエネルギー供与体であってもよい。Ｐｄｏｔ内部の多段階エネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。図１Ｄは、側鎖で架橋された狭帯域単位を含む２単位のコポリマーの構造を示す図である。コポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。図１Ｅは、側鎖で架橋された狭帯域単位を含むホモポリマーの構造を示す図である。ホモポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。図１Ｆは、ポリマーの末端に結合している狭帯域単位を含むポリマーの構造を示す図である。ポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。
【図１－２】図１は、狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１Ｇ～１Ｌは、一般的モノマー、狭帯域モノマーおよび官能性モノマー（または官能基）を含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。官能性モノマーは、例えば、化学反応またはバイオコンジュゲーション反応のための反応性化学基を提供することができる。
【００２７】
【図２Ａ】図２Ａは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。
【図２Ｂ】図２Ｂは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、およ

び狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｃ】図２Ｃは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｄ】図２Ｄは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｅ】図２Ｅは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｆ】図２Ｆは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｇ】図２Ｇは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｈ】図２Ｈは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図

２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｉ】図２Ｉは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｊ】図２Ｊは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｋ】図２Ｋは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｌ】図２Ｌは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｍ】図２Ｍは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図２Ｎ】図２Ｎは、狭帯域発光性コポリマーの化学構造の非限定的な例を示す図である。コポリマーは、１つの一般的モノマーをエネルギー供与体として含み、１つの狭帯域モノマーを受容体として含むことができる。図２Ａは、一般的モノマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマー、および狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む、狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。図２Ｍおよび２Ｎは、図２Ｂ～２Ｌの化学構造に基づく、狭帯域発光性コポリマーのいくつかの具体例を示す図である。

【図３Ａ】図３Ａは、例えば図１および図３１Ａに見られる通り、狭帯域発光性ポリマーを合成するのに使用されるＤ１タイプの一般的モノマーおよびＤ２タイプのモノマーの化学構造の非限定的な例の一覧を示す図である。図３Ａは、例示的なＤ１モノマーを示す図である。図３Ｂ、３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅは、例示的なＤ２モノマー、およびＤ２モノマーの例示的な誘導体を示す図である。Ｄ２モノマーの誘導体は、図ではＤ２’モノマーと表示される。Ｄ１タイプの一般的モノマーを、例えばＤ２タイプ（またはＤ２’タイプ）および狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、図１のような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。狭帯域発光性単位を、共重合ではなく、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかから形成されたポリマーの側鎖または末端に結合させることもできる。

【図３Ｂ】図３Ｂは、例えば図１および図３１Ａに見られる通り、狭帯域発光性ポリマーを合成するのに使用されるＤ１タイプの一般的モノマーおよびＤ２タイプのモノマーの化学構造の非限定的な例の一覧を示す図である。図３Ａは、例示的なＤ１モノマーを示す図である。図３Ｂ、３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅは、例示的なＤ２モノマー、およびＤ２モノマーの例示的な誘導体を示す図である。Ｄ２モノマーの誘導体は、図ではＤ２’モノマーと表示される。Ｄ１タイプの一般的モノマーを、例えばＤ２タイプ（またはＤ２’タイプ）および狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、図１のような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。狭帯域発光性単位を、共重合ではなく、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかから形成されたポリマーの側鎖または末端に結合させることもできる。

【図３Ｃ】図３Ｃは、例えば図１および図３１Ａに見られる通り、狭帯域発光性ポリマーを合成するのに使用されるＤ１タイプの一般的モノマーおよびＤ２タイプのモノマーの化学構造の非限定的な例の一覧を示す図である。図３Ａは、例示的なＤ１モノマーを示す図である。図３Ｂ、３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅは、例示的なＤ２モノマー、およびＤ２モノマーの例示的な誘導体を示す図である。Ｄ２モノマーの誘導体は、図ではＤ２’モノマーと表示される。Ｄ１タイプの一般的モノマーを、例えばＤ２タイプ（またはＤ２’タイプ）および狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、図１のような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。狭帯域発光性単位を、共重合ではなく、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかから形成されたポリマーの側鎖または末端に結合させることもできる。

【図３Ｄ】図３Ｄは、例えば図１および図３１Ａに見られる通り、狭帯域発光性ポリマーを合成するのに使用されるＤ１タイプの一般的モノマーおよびＤ２タイプのモノマーの化学構造の非限定的な例の一覧を示す図である。図３Ａは、例示的なＤ１モノマーを示す図である。図３Ｂ、３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅは、例示的なＤ２モノマー、およびＤ２モノマーの例示的な誘導体を示す図である。Ｄ２モノマーの誘導体は、図ではＤ２’モノマーと表示される。Ｄ１タイプの一般的モノマーを、例えばＤ２タイプ（またはＤ２’タイプ）および狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、図１のような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。狭帯域発光性単位を、共重合ではなく、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかから形成されたポリマーの側鎖または末端に結合させることもできる。

【図３Ｅ】図３Ｅは、例えば図１および図３１Ａに見られる通り、狭帯域発光性ポリマーを合成するのに使用されるＤ１タイプの一般的モノマーおよびＤ２タイプのモノマーの化

学構造の非限定的な例の一覧を示す図である。図３Ａは、例示的なＤ１モノマーを示す図である。図３Ｂ、３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅは、例示的なＤ２モノマー、およびＤ２モノマーの例示的な誘導体を示す図である。Ｄ２モノマーの誘導体は、図ではＤ２’モノマーと表示される。Ｄ１タイプの一般的モノマーを、例えばＤ２タイプ（またはＤ２’タイプ）および狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、図１のような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。狭帯域発光性単位を、共重合ではなく、例えばＤ１タイプのモノマー、Ｄ２タイプのモノマーまたはＤ２’タイプのモノマーのいずれかから形成されたポリマーの側鎖または末端に結合させることもできる。

【図４Ａ】図４Ａは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｂ】図４Ｂは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｃ】図４Ｃは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｄ】図４Ｄは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｅ】図４Ｅは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｆ】図４Ｆは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、

従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｇ】図４Ｇは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図４Ｈ】図４Ｈは、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体の非限定的な一覧を、いくつかの具体例として示す図である。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ＢＯＤＩＰＹ誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図５】図５は、狭帯域モノマーとしてのジピリン－金属誘導体およびいくつかの具体例の非限定的な一覧を示す図である。ジピリン－金属誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ジピリン－金属誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ジピリン－金属誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図６Ａ】図６Ａは、狭帯域モノマーとしてのスクアライン誘導体の非限定的な例の一覧を示す図である。スクアライン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、スクアライン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。スクアライン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図６Ｂ】図６Ｂは、狭帯域モノマーとしてのスクアライン誘導体の非限定的な例の一覧を示す図である。スクアライン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、スクアライン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。スクアライン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図６Ｃ】図６Ｃは、狭帯域モノマーとしてのスクアライン誘導体の非限定的な例の一覧を示す図である。スクアライン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、スクアライン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。スクアライン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図６Ｄ】図６Ｄは、狭帯域モノマーとしてのスクアライン誘導体の非限定的な例の一覧を示す図である。スクアライン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、スクアライン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。スクアライン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図６Ｅ】図６Ｅは、狭帯域モノマーとしてのスクアライン誘導体の非限定的な例の一覧を示す図である。スクアライン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、スクアライン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。スクアライ

ン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図７Ａ】図７Ａは、金属錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、様々なＰｔ錯体を使用したが、他の金属錯体を使用することもできる。金属錯体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、金属錯体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。金属錯体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図７Ｂ】図７Ｂは、金属錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、様々なＰｔ錯体を使用したが、他の金属錯体を使用することもできる。金属錯体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、金属錯体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。金属錯体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図７Ｃ】図７Ｃは、金属錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、様々なＰｔ錯体を使用したが、他の金属錯体を使用することもできる。金属錯体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、金属錯体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。金属錯体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図８】図８は、ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。ポルフィリン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ポルフィリン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ポルフィリン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図９】図９は、狭帯域モノマーとしてのフタロシアニンおよびその誘導体の非限定的な一覧を示す図である。フタロシアニン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、フタロシアニン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。フタロシアニン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図１０Ａ】図１０Ａは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例

示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｂ】図１０Ｂは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｃ】図１０Ｃは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｄ】図１０Ｄは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマ

ーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｅ】図１０Ｅは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｆ】図１０Ｆは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例

示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｇ】図１０Ｇは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１０Ｈ】図１０Ｈは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を、例えば狭帯域モノマーとして含む狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧を示す図である。図１０Ａは、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの例示的な模式的構造を示す図である。図１０Ｂは、一覧のポリマー中の狭帯域モノマーとして、ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）錯体の例示的な構造を示す図である。Ｄタイプのモノマーは、エネルギーをランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体であり得る。図１０Ｃは、エネルギーを狭帯域発光性Ｐｄｏｔ中のランタニド錯体に移動させることができる供与体としての、一般的ポリマーの例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｄは、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子（Ｌ１）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｅは、ランタニド錯体の配位子（Ｌ１およびＬ２）中の置換されている基の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｆは、ランタニド錯体を形成する中性配位子（Ｌ２）の例示的な化学構造を示す図である。図１０Ｇは、一般的ポリマーを供与体として含み、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。一般的ポリマーおよびランタニド錯体の両方は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。図１０Ｈは、ランタニド錯体だけを狭帯域発光性単位として含む狭帯域発光性ポリマーの形成を示す概略図である。ランタニド錯体は、アミノ基を含み、このアミノ基を、例えばアミン反応性ポリマーと共有結合により架橋すると、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。

【図１１Ａ】図１１Ａは、狭帯域モノマーとしてのペリレンおよびその誘導体の非限定的

な一覧を示す図である。ペリレン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、ペリレン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。ペリレン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図１１Ｂ】図１１Ｂは、狭帯域モノマーとしてのシアニンおよびその誘導体の非限定的な一覧を示す図である。シアニン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、シアニン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。シアニン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図１１Ｃ】図１１Ｃは、狭帯域モノマーとしてのシアニンおよびその誘導体の非限定的な一覧を示す図である。シアニン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、シアニン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。シアニン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図１１Ｄ】図１１Ｄは、狭帯域モノマーとしてのシアニンおよびその誘導体の非限定的な一覧を示す図である。シアニン誘導体のそれぞれを使用して、狭帯域発光性ホモポリマーを合成することができる。また、シアニン誘導体のそれぞれを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーを合成することができる。シアニン誘導体のそれぞれを、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。

【図１２Ａ】図１２Ａは、合成したＢＯＤＩＰＹモノマーの例の化学構造を示す図である。

【図１２Ｂ】図１２Ｂは、それらの吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率を示す図である。

【図１３Ａ】図１３Ａは、一般的モノマーであるフルオレンおよび狭帯域モノマー（図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ）を異なるモル比で含む、一連のコポリマーを示す図である。参照可能な通り、ＴＨＦ中のポリマーの発光スペクトルは、すべてのポリマーについて類似のＦＷＨＭを示す。しかしＰｄｏｔは、ナノ粒子中の発色団のパッキングに起因して、全く異なるＦＷＨＭを示す。狭帯域発光は、一般的なフルオレンモノマーに対するＢＯＤＩＰＹの比を調節することによって得ることができる。

【図１３Ｂ】図１３Ｂは、良溶媒であるテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）中のポリマーの蛍光スペクトルを示す図である。参照可能な通り、ＴＨＦ中のポリマーの発光スペクトルは、すべてのポリマーについて類似のＦＷＨＭを示す。しかしＰｄｏｔは、ナノ粒子中の発色団のパッキングに起因して、全く異なるＦＷＨＭを示す。狭帯域発光は、一般的なフルオレンモノマーに対するＢＯＤＩＰＹの比を調節することによって得ることができる。

【図１３Ｃ】図１３Ｃは、水中のＰｄｏｔの蛍光スペクトルを示す図である。参照可能な通り、ＴＨＦ中のポリマーの発光スペクトルは、すべてのポリマーについて類似のＦＷＨＭを示す。しかしＰｄｏｔは、ナノ粒子中の発色団のパッキングに起因して、全く異なるＦＷＨＭを示す。狭帯域発光は、一般的なフルオレンモノマーに対するＢＯＤＩＰＹの比を調節することによって得ることができる。

【図１４Ａ】図１４Ａは、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー１ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー５１０）の化学構造を示す図である。図１４Ｂは、水中のポリマー５１０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、３８０ｎｍで励起されると４１ｎｍのＦＷＨＭを示す。Ｐｄｏｔの発光は、４７０ｎｍで励起されると２５ｎｍのＦＷＨＭを示す。蛍光量子収率を測定すると、６４％であった。

【図１４Ｂ】図１４Ａは、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー１ａを狭帯域モノマーとして使

用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー５１０）の化学構造を示す図である。図１４Ｂは、水中のポリマー５１０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、３８０ｎｍで励起されると４１ｎｍのＦＷＨＭを示す。Ｐｄｏｔの発光は、４７０ｎｍで励起されると２５ｎｍのＦＷＨＭを示す。蛍光量子収率を測定すると、６４％であった。

【図１５Ａ】図１５Ａは、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー５９０）の化学構造を示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、６４ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１３である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１５Ｂ】図１５Ｂは、ＴＨＦ中のポリマー５９０の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、６４ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１３である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１５Ｃ】図１５Ｃは、水中のポリマー５９０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、６４ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１３である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１６Ａ】図１６Ａは、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー３ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー６８０）の化学構造を示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、５５ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１９である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１６Ｂ】図１６Ｂは、ＴＨＦ中のポリマー６８０の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、５５ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１９である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１６Ｃ】図１６Ｃは、水中のポリマー６８０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。Ｐｄｏｔの発光は、５５ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１９である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。

【図１７】図１７は、それぞれ狭帯域発光性ポリマー５１０のＰｄｏｔ、ポリマー５９０のＰｄｏｔおよびポリマー６８０のＰｄｏｔの粒径分布を示す図である。データは、動的光散乱によって測定した。

【図１８】図１８Ａ～Ｃは、それぞれポリマー５９０のＰｄｏｔおよびポリマー６８０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞のフローサイトメトリーの結果を示す図である。図１８Ａは、側方散乱（ＳＳＣ）対前方散乱（ＦＳＣ）を示す図である。図１８Ｂは、ポリマー５９０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞の蛍光強度分布を示す図である。青色の曲線は負の対照であり、橙色の曲線は正の標識化である。図１８Ｃは、ポリマー６８０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞の蛍光強度分布を示す図である。緑色の曲線は負の対照であり、赤色の曲線は正の標識化である。

【図１９Ａ】図１９Ａは、ポリマー５９０のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７乳癌細胞の蛍光画像である。同じ条件下であるが、ビオチン化一次抗体の非存在下で実施した負の標識化は、蛍光信号を示さない。核染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０からの青色蛍光画像、Ｐｄｏｔからの橙色蛍光画像、Ｎｏｍａｒｓｋｉ（ＤＩＣ）画像、組み合わせた蛍光画像である。

【図１９Ｂ】図１９Ｂは、ポリマー６８０のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７乳癌細胞の蛍光画像を示す。同じ条件下であるが、ビオチン化一次抗体の非存

在下で実施した負の標識化は、蛍光信号を示さない。核染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０からの青色蛍光画像、Ｐｄｏｔからの赤色蛍光画像、Ｎｏｍａｒｓｋｉ（ＤＩＣ）画像、組み合わせた蛍光画像である。

【図２０】図２０は、一般的モノマーであるフルオレンおよび狭帯域モノマー（図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ）を異なるモル比で含む、一連のコポリマーの多段階合成を示す図である。

【図２１】図２１は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー１ａおよび狭帯域発光性ポリマーであるポリマー５１０の多段階合成を示す図である。

【図２２】図２２は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａおよび狭帯域発光性ポリマーであるポリマー５９０の多段階合成を示す図である。

【図２３】図２３は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー３ａおよび狭帯域発光性ポリマーであるポリマー６８０の多段階合成を示す図である。

【図２４Ａ】図２４Ａは、スクアライン誘導体を狭帯域モノマーとして使用し、フルオレンを一般的モノマーとして使用する、スクアライン誘導体１および狭帯域発光性ポリマーＰＦＳ（ポリマー６９０）の多段階合成を示す図である。

【図２４Ｂ】図２４Ｂは、スクアラインを狭帯域モノマーとして使用し、フルオレンを一般的モノマーとして使用する、スクアライン誘導体５および狭帯域発光性ポリマーＰＦＳ５．５の多段階合成を示す図である。

【図２４Ｃ】図２４Ｃは、特異的な細胞標的化のための、スクアラインに基づく狭帯域発光性ポリマードットおよびＰｄｏｔ－バイオコンジュゲートの概略図である。

【図２５Ａ】図２５Ａは、狭帯域発光性フルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの光物理的データを示す図である。

【図２５Ｂ】図２５Ｂは、フルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの吸収スペクトルデータを示す図である。

【図２５Ｃ】図２５Ｃは、４０５ｎｍで励起されたフルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの発光スペクトルを示す図である。フルオレン－４％スクアラインコポリマーのＰｄｏｔは、６９０ｎｍで３７ｎｍの発光ＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．２３である。

【図２５Ｄ】図２５Ｄは、６７５ｎｍで励起されたフルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの発光スペクトルを示す図である。

【図２５Ｅ】図２５Ｅは、様々なスクアライン比での、狭帯域発光性ＰＦＳのＰｄｏｔおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの光物理的データおよび粒径を示す図である。

【図２５Ｆ】図２５Ｆは、様々なスクアライン比での、狭帯域発光性ＰＦＳのＰｄｏｔおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの蛍光発光スペクトルを示す図である。ＰＦＳ－１．５％スクアラインコポリマーのＰｄｏｔは、６９０ｎｍで３７ｎｍの発光ＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．３０である。

【図２５Ｇ】図２５Ｇは、スクアラインのモル比が１．５％であるＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す図である。左上パネルａは、スクアラインのモル比が１．５％であるＰＦＳのＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す図である。右上パネルｂは、ＴＨＦ中１．５％モル比のスクアライン色素のＰＦＳのＰｄｏｔおよび水中で形成されたＰｄｏｔの蛍光スペクトルを示す図である。左下パネルｃは、水中のＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（スクアラインのモル比は１．５％）の吸収スペクトルを示す図である。右下パネルｄは、水中のＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（スクアラインのモル比は１．５％）の蛍光スペクトルを示す図である。

【図２５Ｈ】図２５Ｈは、ＰＦＳのＰｄｏｔ（平均的な大きさ１９ｎｍ）およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（平均的な大きさ１９ｎｍ）の粒径分布を示す図である。下パネルは、ＰＦＳのＰｄｏｔ（ｃ）およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（ｄ）のＴＥＭ画像である。

【図２５Ｉ】図２５Ｉは、（ａ）Ｑｄｏｔ７０５、（ｂ）１．５％ＰＦＳのＰｄｏｔ、（

ｃ）１．５％ＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの３種類の試料に関して、４０５ｎｍで励起した場合の単一粒子の輝度画像である。上パネルの画像は、同一の励起および検出条件下で得た。すべてのスケールバーは、５μｍを表す。下パネルは、輝度分布のヒストグラムを示す。

【図２５Ｊ】図２５Ｊは、Ｑｄｏｔ７０５－ストレプトアビジン、ＰＦＳのＰｄｏｔ－ストレプトアビジン、およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７乳癌細胞のフローサイトメトリー強度分布を示す図である。図２５Ｋは、ＰＦＳのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンのプローブで標識されたＭＣＦ－７細胞の共焦点蛍光画像である。

【図２５Ｋ】図２５Ｋは、ＰＦＳのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンのプローブで標識されたＭＣＦ－７細胞の共焦点蛍光画像である。

【図２６】図２６Ａは、Ｐｄｏｔ－ＱｄｏｔハイブリッドＮＰを調製するためのスキームを示す図である。アミノ末端基を有するＰＦＢＴをＱＤの表面に共有結合させるために、まずチオールに変換した。次に、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔ混合物を、非常に強い超音波処理の下、水中でのナノ粒子沈殿後、ＴＨＦ中でＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨと十分に混合して、ＱＤが包埋されたＰｄｏｔを作製した。図２６Ｂは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ複合材料のＴＥＭ画像を示す。左上端の挿入図は、単一Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ複合材料の拡大図を示す。青色および白色スケールバーは、それぞれ２０ｎｍおよび２ｎｍを表す。図２６Ｂは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）の水力学的直径のＤＬＳ測定値を示す図である。

【図２７】図２７Ａは、水中でのＰｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）のＵＶ－可視スペクトルを示す図である。図２７Ｂは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ複合材料の発光スペクトルを示す図である（実線）。破線のスペクトルは、デカン中のＱＤ６５５（赤色）、ＱＤ７０５（紫色）およびＱＤ８００（桃色）からの発光を示す。図２７Ｃは、ＰＦＢＴ－ＤＢＴのＰｄｏｔの単一粒子の蛍光画像（上画像）、および対応する強度分布のヒストグラム（下グラフ）を示す。図２７Ｄは、ＰＦＢＴ－ＱＤ６５５のＰｄｏｔの単一粒子の蛍光画像（上画像）、および対応する強度分布のヒストグラム（下グラフ）を示す。スケールバーは４μｍである。

【図２８】図２８Ａ～２８Ｃは、Ｐｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンで標識されたＨｅＬａ細胞の微小管の２色共焦点顕微鏡画像である。青色蛍光は、核対比染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０（Ａ）由来であり、赤色蛍光（Ｂ）は、Ｐｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジン由来であり、（Ｃ）は、パネル（Ａ）と（Ｂ）のオーバーレイである。図２８Ｄ～２８Ｆは、細胞を、ビオチン化一次抗体の非存在下でＰｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンでインキュベートした、対照試料の画像である。スケールバーは、２０μｍである。図２８Ｇ～２８Ｈは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞のフローサイトメトリーの結果を示す図である。紫色および桃色の線は、それぞれＰｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンおよびＰｄｏｔ－ＱＤ８００－ストレプトアビジンで標識された細胞の蛍光強度分布を示す。黒色の線は、対照試料の結果を表す（ビオチン抗ヒトＣＤ３２６　ＥｐＣＡＭ一次抗体なし）。

【図２９Ａ】図２９Ａは、従来の広帯域発光半導体ポリマーＰＦＢＴ、および図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａを狭帯域モノマーとして使用し、フルオレンを一般的モノマーとして使用することによって合成した狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーの化学構造を示す図である。

【図２９Ｂ】図２９Ｂは、水中でのフルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。スペクトルによって示されている通り、これらの純粋なフルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔは、広帯域発光を示す。

【図２９Ｃ】図２９Ｃは、ＰＦＢＴおよびフルオレン－ＢＯＤＩＰＹから調製された、ブレンドされたＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、５４ｎｍのＦＷＨＭを示し、これは純粋なＰｄｏｔと比較してより狭い。

【図２９Ｄ】図２９Ｄは、発色団ポリマードットを形成するための他のコポリマー、なら

びにポリマーおよびコポリマーのブレンドを示す図である。
【図２９Ｅ】図２９Ｅ～２９Ｈは、図２９Ｄに示したコポリマー、またはポリマーおよびコポリマーのブレンドを使用して形成された異なる発色団ポリマードットの、対応する光学的特性および蛍光発光スペクトルを示す図である。図２９Ｅは、ポリマー２ｂ（単一ポリマー）（図２９ＤのＩ）の発色団ポリマードットの蛍光スペクトルを示す図である。
【図２９Ｆ】図２９Ｅ～２９Ｈは、図２９Ｄに示したコポリマー、またはポリマーおよびコポリマーのブレンドを使用して形成された異なる発色団ポリマードットの、対応する光学的特性および蛍光発光スペクトルを示す図である。図２９Ｆは、図２９ＤのＩＩ（１０％ｍｏｌのＢＯＤＩＰＹポリマー：ＰＦＢＴ＝１：１０）から形成された、ブレンドされた発色団ポリマードットの蛍光スペクトルを示す図である。
【図２９Ｇ】図２９Ｅ～２９Ｈは、図２９Ｄに示したコポリマー、またはポリマーおよびコポリマーのブレンドを使用して形成された異なる発色団ポリマードットの、対応する光学的特性および蛍光発光スペクトルを示す図である。図２９Ｇは、ポリマー３ｂ（単一ポリマー）（図２９ＤのＩＩＩ）の発色団ポリマードットの蛍光スペクトルを示す図である。図２９Ｈは、図２９ＤのＩＶ（１０％ｍｏｌの深紅色ＢＯＤＩＰＹポリマー：ＰＦＴＢＴ：ＰＦＢＴ＝１０：３０：６０）から形成された、ブレンドされた発色団ポリマードットの蛍光スペクトルを示す図である。
【図２９Ｈ】図２９Ｅ～２９Ｈは、図２９Ｄに示したコポリマー、またはポリマーおよびコポリマーのブレンドを使用して形成された異なる発色団ポリマードットの、対応する光学的特性および蛍光発光スペクトルを示す図である。図２９Ｈは、図２９ＤのＩＶ（１０％ｍｏｌの深紅色ＢＯＤＩＰＹポリマー：ＰＦＴＢＴ：ＰＦＢＴ＝１０：３０：６０）から形成された、ブレンドされた発色団ポリマードットの蛍光スペクトルを示す図である。
【図３０Ａ】図３０Ａは、ＰＦＰＰｙＢＰｈを合成するための合成手順を示す例示的なスキームを提供する。
【図３０Ｂ】図３０Ｂは、ＴＨＦ中のＰＦＰＰｙＢＰｈのＵＶ－Ｖｉｓおよび蛍光スペクトルを示す図である。
【図３０Ｃ】図３０Ｃは、ＰＦＰＰｙＢＰｈ発色団ポリマードットのＵＶ－Ｖｉｓおよび蛍光スペクトルを示す図である。
【図３１Ａ】図３１Ａは、２つ以上の広帯域ポリマーと化学的に架橋された狭帯域発光性ポリマーの模式的構造を示す図である。
【図３１Ｂ】図３１Ｂは、広帯域半導体ポリマーと化学的に架橋された狭帯域発光性ポリマー、および特異的な細胞標的化のためのＰｄｏｔ－バイオコンジュゲートの形成の一例を示す図である。ベンゾチアジアゾール（ＢＴ）および４，７－ジチオフェニル－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（ＴＢＴ）を含有する２種類の広帯域蛍光性ポリマーは、エネルギー供与体であり、ＢＯＤＩＰＹを含有する狭帯域発光性ポリマーは、エネルギー受容体である。アミン基を有する３種類の蛍光性ポリマーは、ポリ（スチレン－ｃｏ－無水マレイン酸）（ＰＳＭＡ）などの両親媒性ポリマーと反応することができる。架橋反応およびＰｄｏｔの形成の後、Ｐｄｏｔ内の多段階エネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされる。
【図３２】図３２は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー４ａ、ならびに一般的モノマーであるフルオレンおよびＢＯＤＩＰＹモノマー４ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な多段階合成を示す図である（ＰＦ５％５４０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。
【図３３】図３３は、アミン基を有するＰＦ１０ＢＴポリマーの、鈴木カップリング重合による例示的な合成を示す図である（ＰＦ１０ＢＴ４ＮＨ$_2$）。
【図３４】図３４は、一般的モノマーであるフルオレンおよび図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な合成を示す図である（ＰＦ５％５４０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。
【図３５】図３５は、アミン基を有するＰＦＴＢＴコポリマーの、鈴木カップリング重合による例示的な合成を示す図である（ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$）。

【図３６】図３６は、一般的モノマーであるフルオレンおよび図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー３ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な合成を示す図である（ＰＦ５％６８０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。

【図３７】図３７は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー５ａ、ならびに一般的モノマーであるフルオレンおよびＢＯＤＩＰＹモノマー５ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な多段階合成を示す図である（ＰＦ５％５７０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。

【図３８】図３８は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー８ａ、ならびに一般的モノマーであるフルオレンおよびＢＯＤＩＰＹモノマー８ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な多段階合成を示す図である（ＰＦ５％６７０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。

【図３９】図３９は、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー６ａ、ならびに一般的モノマーであるフルオレンおよびＢＯＤＩＰＹモノマー６ａを含み、アミン基を有するコポリマーの、山本重合による例示的な多段階合成を示す図である（ＰＦ５％６００ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）。

【図４０】図４０は、２，１，３－ベンゾセレナジアゾールおよび一般的モノマーであるフルオレンを含み、アミン基を有するコポリマーの、鈴木重合による例示的な合成を示す図である（ＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$）。

【図４１Ａ】図４１Ａは、ＰＦ１０ＢＴ４ＮＨ$_2$および５４０ＢＯＤＩＰＹフッ素コポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされた例示的なＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、５４０ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ１０ＢＴ４ＮＨ$_2$のブレンド比が３０：７０より大きくかつ７０：３０より小さい場合、４０５ｎｍレーザーによる励起によって、フルオレンの発光なしに３９ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４１Ｂ】図４１Ｂは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$および５７０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、５７０ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$のブレンド比が３０：７０である場合、３８ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４１Ｃ】図４１Ｃは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$および５９０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、５９０ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ１０ＢＴ４ＮＨ$_2$のブレンド比が３５：６５を超える場合、５５ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４１Ｄ】図４１Ｄは、ＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$および６００ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、６００ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$のブレンド比が３０：７０を超える場合、３８ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４１Ｅ】図４１Ｅは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$、ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および６５５ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、６００ＢＯＤＩＰＹコポリマーとＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$対ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$のブレンド比が２０：１０：７０である場合、３８ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４１Ｆ】図４１Ｆは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$、ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および６８０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および両親媒性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨから調製した、ブレンドされたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび

発光スペクトルを示す図である。ブレンドされたＰｄｏｔの発光は、６８０ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$対ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$のブレンド比が３５：２０：４５である場合、４４ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４２Ａ】図４２Ａは、それぞれ、ＰＦ１０ＢＴ４ＮＨ$_2$および５４０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、例示的な架橋された５４０Ｐｄｏｔ；ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$および５９０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、架橋された５９０Ｐｄｏｔ；ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$、ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および６８０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、架橋された６８０Ｐｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。架橋された５４０、５９０および６８０Ｐｄｏｔの発光は、それぞれ３９ｎｍ、５５ｎｍおよび４４ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４２Ｂ】図４２Ｂは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$および５７０ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、架橋された５７０Ｐｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。架橋されたＰｄｏｔの発光は、５７０ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$の反応物比が３５：６５である場合、３７ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４２Ｃ】図４２Ｃは、ＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$および６００ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、架橋された６００Ｐｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。架橋されたＰｄｏｔの発光は、６００ＢＯＤＩＰＹコポリマーとＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$の反応物比が４０：６０である場合、３８ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４２Ｄ】図４２Ｄは、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$、ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および６５５ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー（これはアミン基を有する）、および反応性両親媒性ポリマーＰＳＭＡから調製した、架橋された６５５Ｐｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。架橋されたＰｄｏｔの発光は、６５５ＢＯＤＩＰＹコポリマー対ＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$とＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$の反応物比が２０：１０：７０である場合、３６ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【図４３】図４３は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー、一般的なフルオレン－ビニル－ベンゾチアジアゾールモノマーＦＶＢＴ、およびコポリマーＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹの合成を示す図である。ポリマーの吸収ピークは、生物学的用途で一般に使用される４８８ｎｍのレーザーに一致するように、４９２ｎｍに調整される。

【図４４Ａ】図４４Ａは、ＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨで官能化されたＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔおよびＰＳＭＡポリマーで官能化されたＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔのＵＶ－Ｖｉｓ吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す図である。

【図４４Ｂ】図４４Ｂは、ＰＦＢＴのＰｄｏｔとＰＦＶＢＴのＰｄｏｔの吸収プロファイルの比較を示す図である。

【図４４Ｃ】図４４Ｃは、ＰＳＰＥＧポリマーで官能化されたＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹ２のＰｄｏｔおよびＰＳＭＡポリマーで官能化されたＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹ２のＰｄｏｔの光学的性能を示す図である。

【００２８】

【図４５Ａ１】図４５Ａは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整することができる。

【図４５Ａ２】図４５Ａは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整することができる。

【図４５Ｂ１】図４５Ｂは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整するこ

とができる。
【図４５Ｂ２】図４５Ｂは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整することができる。
【図４５Ｃ１】図４５Ｃは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整することができる。
【図４５Ｃ２】図４５Ｃは、ＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマーの非限定的な例の一覧を示す図である。それらの吸収ピークは、可視領域から近赤外領域まで調整することができる。
【図４６】図４６は、３種類の一般的な広帯域ポリマーＰ１、Ｐ２、Ｐ３、および１種類の狭帯域発光性ポリマーＰ４の化学構造を示す図である。４種類のポリマーから作製された、ブレンドされたポリマードットは、近赤外領域の狭帯域発光を呈する。
【図４７Ａ】図４７Ａは、図４６に示した４種類のポリマーの合成手順を示す図である。
【図４７Ｂ】図４７Ｂは、図４６に示した４種類のポリマーの合成手順を示す図である。
【図４７Ｃ】図４７Ｃは、図４６に示した４種類のポリマーの合成手順を示す図である。
【図４７Ｄ】図４７Ｄは、図４６に示した４種類のポリマーの合成手順を示す図である。
【図４８】図４８上パネルは、Ｐ１、Ｐ２、Ｐ３、Ｐ４ポリマーから作製された４種類の成分のＰｄｏｔ（４－ＮＩＲのＰｄｏｔ）のＤＬＳによって測定した、ＴＥＭ画像および粒径分布のヒストグラムを示す。下パネルは、Ｐ２、Ｐ３およびＰ４ポリマーから作製された３種類の成分のＰｄｏｔ（３－ＮＩＲのＰｄｏｔ）のＤＬＳによって測定した、ＴＥＭ画像および粒径分布のヒストグラムを示す。
【図４９】図４９は、４－ＮＩＲのＰｄｏｔの吸収スペクトル（実線）、３－ＮＩＲのＰｄｏｔの吸収スペクトル（破線）、ならびに４－ＮＩＲのＰｄｏｔの蛍光スペクトル（点線、$\lambda_{励起}$＝３８０ｎｍ）および３－ＮＩＲのＰｄｏｔの蛍光スペクトル（破線－点線、$\lambda_{励起}$＝４５０ｎｍ）を示す図である。
【図５０】図５０ＡおよびＢは、同一の励起および検出条件下で得られたＱｄｏｔ７０５（ａ）および３－ＮＩＲのＰｄｏｔ（ｂ）の単一粒子の蛍光画像を示す。図５０Ｃ～Ｄは、Ｑｄｏｔ７０５（平均＝ＣＣＤカウント数１２００）および３－ＮＩＲのＰｄｏｔ（平均＝ＣＣＤカウント数３９００）に関する単一粒子の蛍光の強度分布のヒストグラムを示す。
【図５１】図５１ＡおよびＢは、４－ＮＩＲのＰｄｏｔ－ストレプトアビジン（ａ、負の標識化、点線；正の標識化、実線）および３－ＮＩＲのＰｄｏｔ－ストレプトアビジン（ｓｔｒｅｐｔｉａｖｉｄｉｎ）（ｂ、負の標識化、点線；正の標識化、実線）で標識されたＭＣＦ－７細胞の強度分布のフローサイトメトリー測定値を示す図である。すべての負および正の標識化を、同一の実験条件下で完了し、測定したが、負の標識化においては、ビオチン化一次抗体は存在しなかった。
【図５２】図５２ＡおよびＢは、３－ＮＩＲ－ＳＡプローブで標識されたＭＣＦ－７細胞の蛍光画像を示す。（ａ）正の標識化では、３－ＮＩＲ－Ｐｄｏｔ－ＳＡプローブを使用した。（ｂ）負の標識化は、ＭＣＦ－７細胞の表面上にビオチン化抗体が存在しなかったこと以外は（ａ）と同じ条件下で実施した。左から右：核染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０からの青色蛍光；３－ＮＩＲ－ＳＡプローブからの赤色蛍光画像；Ｎｏｍａｒｓｋｉ（ＤＩＣ）画像；および組み合わせた蛍光画像。スケールバー：２０μｍ。
【図５３】図５３は、一般的な発光性ポリマーＰＶＫ、ユーロピウム錯体（Ｅｕ１５ＦおよびＥｕＤＮＭ）、一般的な非発光性ポリマーＰＳ、および官能性ポリマーＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨの化学構造を示す図である。
【図５４】図５４は、一般的な発光性ＰＶＫポリマーおよびＥｕ錯体を使用してＰｄｏｔを形成する非限定的な例の概略図である。
【図５５】図５５は、Ｅｕ１５Ｆ／ポリマーのＰｄｏｔの分光学およびＴＥＭによる特徴付けを示す図である。（ａ）Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔ

、および純粋なＰＶＫのＰｄｏｔの吸収スペクトル、ならびにＰＶＫのＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。（ｂ）Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔのＴＥＭ画像である。（ｃ）Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳのＰｄｏｔおよびＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの量子収率対Ｅｕ１５Ｆの比率を示す図である。

【図５６】図５６は、様々なＥｕ１５Ｆの比率での、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。

【図５７】図５７は、様々なＥｕ１５Ｆの比率での、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子とＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの間の発光強度比較を示す。

【図５８】図５８Ａ～Ｃは、ＥｕＤＮＭ／ポリマーのＰｄｏｔの分光学およびＴＥＭによる特徴付けを示す図である。（ａ）ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子、ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔ、および純粋なＰＶＫのＰｄｏｔの吸収スペクトル、ならびにＰＶＫのＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。（ｂ）ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔのＴＥＭ画像である。（ｃ）ＥｕＤＮＭ／ＰＳのＰｄｏｔおよびＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの量子収率対ＥｕＤＮＭの比率を示す図である。

【図５９】図５９は、様々なＥｕＤＮＭの比率での、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子とＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔの間の発光強度比較を示す。

【図６０】図６０は、２つのタイプのＥｕ／ＰＶＫのＰｄｏｔのバイオコンジュゲーションスキームおよびフローサイトメトリーの結果を示す図である。

【図６１】図６１は、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔ（左パネル）および市販のＲ３００赤色蛍光発光ナノ粒子（右パネル）の時間分解された（ｔｉｍｅ－ｇａｔｅｄ）蛍光画像および時間分解されていない蛍光画像である。

【図６２】図６２は、蛍光寿命の差異に基づいて、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔと市販の３００赤色蛍光発光ナノ粒子との区別を示す図である。Ａは、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔおよび市販のＲ３００赤色蛍光発光ナノ粒子の発光スペクトルを示す。カバースリップ上に沈着させたＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔと市販のＲ３００赤色蛍光発光ナノ粒子の混合物の、時間分解されていない通常の蛍光画像（左下；Ｂ）および時間分解された蛍光画像（Ｃ）である。

【図６３】図６３は、ＭＣＦ－７細胞に取り込まれたＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの時間分解された蛍光画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

発明の詳細な説明

本発明の実施形態は、限定されるものではないが、フローサイトメトリー、蛍光活性化分取、免疫蛍光、免疫組織化学的検査、蛍光多重化、単一分子画像化、単一粒子追跡、タンパク質の折り畳み、タンパク質回転動力学、ＤＮＡおよび遺伝子解析、タンパク質分析、代謝産物分析、脂質分析、ＦＲＥＴに基づくセンサー、高速大量処理スクリーニング、細胞検出、細菌検出、ウイルス検出、バイオマーカー検出、細胞画像化、インビボ画像化、生体直交型標識化、クリック反応、蛍光に基づく生物学的アッセイ、例えば免疫アッセイおよび酵素に基づくアッセイ、ならびに生物学的アッセイおよび測定における多様な蛍光技術を含む多様な用途のための、狭帯域発光性発色団ポリマードットおよびそれらの生体分子コンジュゲートと呼ばれる、新規分類の蛍光プローブに関する。

【００３０】

いかなる特定の理論または概念にも拘泥するものではないが、本発明は、半導体ポリマーに基づく蛍光性Ｐｄｏｔが、典型的に７０ｎｍ超のＦＷＨＭを有する広帯域発光スペクトルを有するという事実に、少なくともある程度基づいている。このような広帯域発光は、生物学における蛍光技術にとって大きな欠点であり得る。現在のＰｄｏｔを用いる場合の難題を克服するために、本発明は、狭帯域発光を有する次世代のＰｄｏｔを得るための組成物および方法を提供する。さらに本発明は、狭帯域発光を維持しながら、ポリマードットとのバイオコンジュゲーションを可能にする組成物および方法を提供する。

【００３１】

いくつかの態様では、狭帯域発光性ポリマーおよびポリマードットの特性は、ポリマー構造に依存し得る。したがって、ポリマー骨格（主鎖）、側鎖、末端単位および置換されている基は、特定の特性を得るために変えることができる。いくつかの実施形態では、狭帯域ポリマーおよびポリマードットの光学特性は、ポリマー骨格（主鎖）の構造を変えることによって調整できる。例えば、吸収および蛍光発光は、ポリマー骨格のコンジュゲーションの長さを増やすことによって赤色にシフトさせることができるか、または吸収および蛍光発光は、ポリマー骨格のコンジュゲーションの長さを減らすことによって青色にシフトさせることができる。別の例として、ＢＴモノマーを包含することによって、ポリマー骨格にＢＴを有していないポリマーと比較して、得られたポリマードットの光安定性を増大させることができる。

【００３２】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーおよびポリマードットの光学特性は、側鎖、末端単位および置換基を変えることによって改変することができる。例えば、蛍光発光波長は、発色団単位を側鎖および／または末端に結合させることによって調整できる。発光帯域幅、蛍光量子収率、蛍光寿命、光安定性および他の特性は、ポリマー骨格に加えて、ポリマー側鎖および／または末端単位を変えることによっても改変できる。例えば、ある種のポリマードットでは、嵩高い側鎖基を結合させて、ポリマードットにおける鎖間相互作用を最小限に抑えることによって、蛍光量子収率を増大することができる。別の例では、退色防止剤、例えばブチル化ヒドロキシトルエンの誘導体、トロロクス、カロテノイド、アスコルベート、還元型グルタチオン、没食子酸プロピル、プロピオン酸ステアリルエステル、ヒドロキシキノン、ｐ－フェニレンジアミン、トリフェニルアミン、ベータメルカプトエタノール、トランス－スチルベン、イミダゾール、Ｍｏｗｉｏｌもしくはこれらの組合せ、または当技術分野で公知の退色防止剤の任意の他の組合せを、側鎖、末端単位、骨格および／または置換基を介してポリマーに結合させ、存在させることによって、量子収率、光安定性、またはその両方を増大させることができる。これらの退色防止剤は、一般に、酸素を低減する抗酸化剤として作用し、かつ／または反応性酸素種の捕捉剤として作用し、かつ／またはポリマードット内の光生成正孔ポーラロンを抑制するように作用する。好ましい一実施形態では、退色防止剤は、ポリマードットのパッキングおよび／またはコロイド安定性に対して有害な影響を及ぼさないように、事実上、疎水性である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーおよびポリマードットの吸収、発光ピーク、発光帯域幅、蛍光量子収率、蛍光寿命、光安定性および他の特性は、ポリマー上の置換基によって改変することもできる。例えば、置換基の電子供与能または電子吸引能の度合いを使用して、光学特性を調整することができる。例えば、二光子吸収断面を、供与体－π供与体、または供与体－受容体－供与体単位などのモジュラー構造によって増大させることができる。

【００３３】

いくつかの実施形態では、ポリマードットのコロイド特性は、ポリマー骨格（主鎖）、側鎖、末端単位および置換（ｓｕｂｓｔｉｔｕｔｅｎｔ）基を変えることによって改善することができる。いくつかの実施形態では、ポリマードットは、側鎖、末端単位および／または置換基内に疎水性官能基を含むことができる。他の実施形態では、ポリマードットは、側鎖、末端単位および／または置換基内に親水性官能基を含むこともできる。疎水性／親水性側鎖の長さ、大きさおよび性質は、鎖間相互作用を改変し、ポリマーのパッキングを制御し、ポリマードットのコロイド安定性および大きさに影響を及ぼすことができる。疎水性／親水性側鎖の長さ、大きさおよび性質は、狭帯域発光性ポリマーおよびポリマードットの吸収、発光ピーク、発光帯域幅、蛍光量子収率、蛍光寿命、光安定性および他の特性に影響を及ぼすこともできる。例えば、親水性の高い官能基が多いことにより、ポリマードットの輝度が低減し、そして／または発光スペクトルが拡大し、そして／またはポリマードットのコロイド安定性および非特異的結合特性が有害な影響を受ける場合がある。

【００３４】

定義

本明細書で使用される場合、用語「発色団ポリマーナノ粒子」または「発色団ポリマードット」は、安定なサブミクロンの大きさの粒子に既に形成された１つまたは複数のポリマー（例えば、発色団ポリマー）を含む構造を指す。本発明の発色団ポリマーナノ粒子または発色団ポリマードットは、例えば単一ポリマーを含むことができるか、または例えば化学的に架橋され、かつ／もしくは物理的にブレンドされていてよい複数のポリマーを含むことができる。「ポリマードット」および「Ｐｄｏｔ」は、「発色団ナノ粒子」または「発色団ポリマードット」を表すのに交換可能に使用することができる。本明細書で提供される発色団ポリマードットは、限定されるものではないが、沈殿に頼る方法、エマルション（例えばミニまたはマイクロエマルション）の形成に頼る方法、および縮合に頼る方法を含む、当技術分野で公知の任意の方法によって形成することができる。本明細書に記載のＰｄｏｔは、高分子電解質の凝集体から形成されたナノ粒子とは、異なり、別個のものである。

【００３５】

本明細書で使用される場合、「ポリマー」は、典型的に共有結合による化学結合によってつながった少なくとも２つの反復構造単位から構成された分子である。反復構造単位は、１つのタイプのモノマーであってよく、そうして得られたポリマーは、ホモポリマーである。いくつかの実施形態では、ポリマーは、２つの異なるタイプのモノマー、または３つの異なるタイプのモノマー、またはそれより多くのタイプのモノマーを含むことができる。当業者は、異なるタイプのモノマーが、多様な方式でポリマー鎖に沿って分布し得ることを理解する。例えば、３つの異なるタイプのモノマーは、ポリマーに沿って無作為に分布し得る。同様に、ポリマーに沿ったモノマーの分布は、異なる方式で表され得ることを理解する。ポリマーの長さに沿った反復構造単位（例えば、モノマー）の数は、「ｎ」によって表すことができる。いくつかの実施形態では、ｎの範囲は、例えば、少なくとも２から、少なくとも１００から、少なくとも５００から、少なくとも１０００から、少なくとも５０００から、もしくは少なくとも１０，０００から、もしくは少なくとも１００，０００からであってもよく、またはそれより大きくてもよい。特定の実施形態では、ｎの範囲は、２～１００００、２０～１００００、２０～５００、５０～３００、１００～１０００、または５００～１０，０００であってよい。

【００３６】

ポリマーは、一般に、場合によってペンダント側鎖基を含有する骨格を含む、拡張された分子構造を有する。本明細書で提供されるポリマーには、線状ポリマーおよび分枝ポリマー、例えば星形ポリマー、櫛型ポリマー、ブラシ型ポリマー、はしご型ポリマー、ならびにデンドリマーなどが含まれるが、これらに限定されない。本明細書でさらに記載する通り、ポリマーには、一般に、当技術分野で周知の半導体ポリマーが含まれ得る。

【００３７】

本明細書で使用される場合、用語「発色団ポリマー」は、ポリマーの少なくとも一部が発色団単位を含むポリマーである。用語「発色団」は、当技術分野で通常用いられている意味を有する。発色団は、ＵＶ領域から近赤外領域の特定波長の光を吸収し、発光性であってもなくてもよい。発色団ポリマーは、例えば「共役ポリマー」であってよい。用語「共役ポリマー」は、当技術分野で認識されている。電子、正孔または電子エネルギーは、共役構造に沿って伝導され得る。いくつかの実施形態では、ポリマー骨格の大部分が共役していてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー骨格全体が共役していてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーは、それらの側鎖または末端に共役構造を含むことができる。いくつかの実施形態では、共役ポリマーは、伝導特性を有することができ、例えばポリマーは、電気を伝導することができる。いくつかの実施形態では、共役ポリマーは、半導体特性を有することができ、例えばポリマーは、直接バンドギャップを示すことができ、バンド端での効率的な吸収または発光をもたらすことができる。

【００３８】

本発明の「発色団単位」には、非局在化π電子を有する構造の単位、小有機色素分子の

単位、および／または金属錯体の単位が含まれるが、これらに限定されない。発色団ポリマーの例には、非局在化π電子を有する構造の単位を含むポリマー、例えば半導体ポリマー、小有機色素分子の単位を含むポリマー、金属錯体の単位を含むポリマー、およびそれらの任意の組合せの単位を含むポリマーが含まれ得る。発色団単位は、ポリマー骨格に組み込むことができる。発色団単位は、ポリマーの側鎖または末端単位に共有結合していてもよい。

【００３９】

ポリマードットの「発光スペクトル」は、ポリマードットがより高いエネルギー状態に励起され、次により低いエネルギー状態に戻るときに、ポリマードットにより放射される電磁放射線の波長（または周波数）のスペクトルと定義される。発光スペクトル幅は、その半値全幅（ＦＷＨＭ）によって特徴付けることができる。発光スペクトルのＦＷＨＭは、発光強度がその最大値の半分に達する発光曲線上の点の間の距離と定義される。ポリマードットの発光特性は、蛍光量子収率および蛍光寿命によって特徴付けることもできる。蛍光量子収率によって、蛍光過程の効率が得られる。蛍光量子収率は、放出された光子の数と、Ｐｄｏｔによって吸収された光子の数の比と定義される。蛍光寿命は、ポリマードットが光子を放出する前の励起状態で留まっている平均時間と定義される。先に定義したすべてのパラメータ、例えば発光スペクトル、ＦＷＨＭ、蛍光量子収率および蛍光寿命は、実験によって測定することができる。本発明では、これらのパラメータは、特に、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを特徴付けるために使用することができる。

【００４０】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル」は、表示されている数の炭素原子を有する、直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族基を指す。例えば、C_1～C_6アルキルには、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル等が含まれるが、これらに限定されない。他のアルキル基には、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等が含まれるが、これらに限定されない。アルキルは、１～２個、１～３個、１～４個、１～５個、１～６個、１～７個、１～８個、１～９個、１～１０個、２～３個、２～４個、２～５個、２～６個、３～４個、３～５個、３～６個、４～５個、４～６個および５～６個などの任意の数の炭素を含むことができる。アルキル基は、典型的に一価であるが、アルキル基が２つの部分を一つに連結する場合などでは二価になる場合もある。本明細書で使用される場合、用語「ヘテロアルキル」は、炭素原子の少なくとも１つがＮ、ＯまたはＳなどのヘテロ原子で置き換えられている、炭素原子の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族基を指す。Ｂ、Ａｌ、ＳｉおよびＰを含むがこれらに限定されない追加のヘテロ原子も、有用であり得る。

【００４１】

有機基または化合物に関連して、先および以下に言及されている用語「低級」は、７個まで（７個を含む）の炭素原子、好ましくは４個まで（４個を含む）の炭素原子、（非分枝鎖としては）１個または２個の炭素原子を有する、分枝鎖であっても非分枝鎖であってよい化合物または基をそれぞれ定義するものである。

【００４２】

本明細書で使用される場合、用語「アルキレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のアルキル基、すなわち二価の炭化水素基を指す。アルキレンに連結されている２つの部分は、アルキレンの同じ原子または異なる原子に連結されていてよい。例えば、直鎖アルキレンは、－$(CH_2)_n$の二価の基であってよく、ここでｎは、１、２、３、４、５または６である。アルキレン基には、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ｓｅｃ－ブチレン、ペンチレンおよびヘキシレンが含まれるが、これらに限定されない。

【００４３】

本明細書に記載の基は、置換されていても非置換であってもよい。アルキルおよびヘテロアルキル基（しばしばアルキレン、アルケニル、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニルおよびヘテロ

シクロアルケニルと呼ばれる基を含む）のための置換基は、アルキル、アリール、シアノ（ＣＮ）、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルまたはハロゲン化物などの多様な基であってよい。置換基は、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシルまたはアミノなどの反応基であってよいが、これらに限定されない。適切な置換基は、－ＯＲ’、＝Ｏ、＝ＮＲ’、＝Ｎ－ＯＲ’、－ＮＲ’Ｒ’’、－ＳＲ’、－ハロゲン、－ＳｉＲ’Ｒ’’Ｒ’’’、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ’、－Ｃ（Ｏ）Ｒ’、－CO_2Ｒ’、－ＣＯＮＲ’Ｒ’’、－ＯＣ（Ｏ）ＮＲ’Ｒ’’、－ＮＲ’’Ｃ（Ｏ）Ｒ’、－ＮＲ’－Ｃ（Ｏ）ＮＲ’’Ｒ’’’、－ＮＲ’’Ｃ（Ｏ）$_2$Ｒ’、－ＮＨ－Ｃ（NH_2）＝ＮＨ、－ＮＲ’Ｃ（NH_2）＝ＮＨ、－ＮＨ－Ｃ（NH_2）＝ＮＲ’、－Ｓ（Ｏ）Ｒ’、－Ｓ（Ｏ）$_2$Ｒ’、－Ｓ（Ｏ）$_2$ＮＲ’Ｒ’’、－ＣＮおよび－NO_2から、０個から（２ｍ’＋１）個までの範囲の数で選択することができ、ここでｍ’は、このような基中の炭素原子の総数である。Ｒ’、Ｒ’’およびＲ’’’は、それぞれ独立に、水素、非置換（C_1～C_8）アルキルおよびヘテロアルキル、非置換アリール、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、またはアリール－（C_1～C_4）アルキル基を指す。Ｒ’およびＲ’’が同じ窒素原子に結合している場合、それらは、窒素原子と組み合わさって、５員、６員または７員環を形成することができる。例えば、－ＮＲ’Ｒ’’は、１－ピロリジニルおよび４－モルホリニルを含むことが意図されている。置換基の先の議論から、用語「アルキル」は、ハロアルキル（例えば、－CF_3および－CH_2CF_3）、およびアシル（例えば、－Ｃ（Ｏ）CH_3、－Ｃ（Ｏ）CF_3、および－Ｃ（Ｏ）CH_2OCH_3等）などの基を含むことが意図されていることを当業者は理解する。

【００４４】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシ」は、酸素原子を有するアルキル基を指し、この酸素原子は、アルコキシ基を結合点につないでいるか、またはアルコキシ基の２つの炭素に連結されている。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソ－プロポキシ、ブトキシ、２－ブトキシ、イソ－ブトキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔｅｒｔ－ブトキシ、ペントキシ、ヘキソオキシ等が含まれる。アルコキシ基は、本明細書に記載の多様な置換基でさらに置換されていてよい。例えば、アルコキシ基をハロゲンで置換すると、「ハロ－アルコキシ」基を形成することができる。

【００４５】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル」は、少なくとも１つの二重結合を有する、２～６個の炭素原子の直鎖または分枝鎖炭化水素を指す。アルケニル基の例には、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、１－ブテニル、２－ブテニル、イソブテニル、ブタジエニル、１－ペンテニル、２－ペンテニル、イソペンテニル、１，３－ペンタジエニル、１，４－ペンタジエニル、１－ヘキセニル、２－ヘキセニル、３－ヘキセニル、１，３－ヘキサジエニル、１，４－ヘキサジエニル、１，５－ヘキサジエニル、２，４－ヘキサジエニル、または１，３，５－ヘキサトリエニルが含まれるが、これらに限定されない。

【００４６】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のアルケニル基、すなわち二価の炭化水素基を指す。アルケニレンに連結されている２つの部分は、アルケニレンの同じ原子または異なる原子に連結されていてよい。アルケニレン基には、エテニレン、プロペニレン、イソプロペニレン、ブテニレン、イソブテニレン、ｓｅｃ－ブテニレン、ペンテニレンおよびヘキセニレンが含まれるが、これらに限定されない。

【００４７】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル」は、少なくとも１つの三重結合を有する、２～６個の炭素原子の直鎖または分枝鎖炭化水素を指す。アルキニル基の例には、アセチレニル、プロピニル、１－ブチニル、２－ブチニル、イソブチニル、ｓｅｃ－ブチニル、ブタジイニル、１－ペンチニル、２－ペンチニル、イソペンチニル、１，３－ペンタジイニル、１，４－ペンタジイニル、１－ヘキシニル、２－ヘキシニル、３－ヘキシニル、１，３－ヘキサジイニル、１，４－ヘキサジイニル、１，５－ヘキサジイニル、２，４

－ヘキサジイニル、または１，３，５－ヘキサトリイニルが含まれるが、これらに限定されない。

【００４８】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のアルキニル基、すなわち二価の炭化水素基を指す。アルキニレンに連結されている２つの部分は、アルキニレンの同じ原子または異なる原子に連結されていてよい。アルキニレン基には、エチニレン、プロピニレン、イソプロピニレン、ブチニレン、ｓｅｃ－ブチニレン、ペンチニレンおよびヘキシニレンが含まれるが、これらに限定されない。

【００４９】

本明細書で使用される場合、用語「アルキルアミン」は、１つまたは複数のアミノ基を有する、本明細書に定義のアルキル基を指す。アミノ基は、第一級であっても第二級であっても第三級であってもよい。アルキルアミンは、ヒドロキシ基でさらに置換されていてよい。アルキルアミンには、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミンおよびエタノールアミンが含まれ得るが、これらに限定されない。アミノ基は、アルキル基のオメガ位である化合物の残りとの結合点にアルキルアミンを連結することができるか、またはアルキル基の少なくとも２つの炭素原子を一つに連結することができる。

【００５０】

本明細書で使用される場合、用語「ハロゲン」または「ハロゲン化物」は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を指す。本明細書で使用される場合、用語「ハロアルキル」は、水素原子のいくつかまたはすべてがハロゲン原子で置換されている先に定義のアルキルを指す。ハロゲン（ハロ）は、好ましくはクロロまたはフルオロを表すが、ブロモであってもヨードであってもよい。本明細書で使用される場合、用語「ハロ－アルコキシ」は、少なくとも１つのハロゲンを有するアルコキシ基を指す。ハロ－アルコキシは、水素原子のいくつかまたはすべてがハロゲン原子で置換されているアルコキシと定義される。アルコキシ基は、１個、２個、３個またはそれを超える数のハロゲンで置換されていてよい。すべての水素がハロゲンで、例えばフッ素で置き換えられている場合、その化合物は過置換されており、例えば全フッ素置換されている。ハロ－アルコキシには、トリフルオロメトキシ、２，２，２，－トリフルオロエトキシ、ペルフルオロエトキシ等が含まれるが、これらに限定されない。

【００５１】

本明細書で使用される場合、用語「シクロアルキル」は、３個～１２個の環原子または表示された数の原子を含有する、飽和または部分的に不飽和の単環式環、縮合二環式環または架橋された多環式環の集合体を指す。単環式環には、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチルが含まれる。二環式環および多環式環には、例えば、ノルボルナン、デカヒドロナフタレンおよびアダマンタンが含まれる。例えば、$C_{3\sim8}$シクロアルキルには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルおよびノルボルナンが含まれる。

【００５２】

本明細書で使用される場合、用語「シクロアルキレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のシクロアルキル基、すなわち二価の炭化水素基を指す。シクロアルキレンに連結されている２つの部分は、シクロアルキレンの同じ原子または異なる原子に連結されていてよい。シクロアルキレン基には、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレンおよびシクロオクチレンが含まれるが、これらに限定されない。

【００５３】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロシクロアルキル」は、３個の環員～約２０個の環員、ならびにＮ、ＯおよびＳなどの１個～約５個のヘテロ原子を有する環系を指す。Ｂ、Ａｌ、ＳｉおよびＰを含むがこれらに限定されない追加のヘテロ原子も、有用であり

得る。ヘテロ原子は、限定されるものではないが－Ｓ（Ｏ）－および－Ｓ（Ｏ）$_2$－などのように酸化されていてもよい。

【００５４】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロシクロアルキレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のヘテロシクロアルキル基を指す。ヘテロシクロアルキレンに連結されている２つの部分は、ヘテロシクロアルキレンの同じ原子または異なる原子に連結されていてよい。

【００５５】

本明細書で使用される場合、用語「アリール」は、６～１６個の環炭素原子を含有する、単環式環、または縮合二環式環、三環式環もしくはそれを超えるもの、芳香環の集合体を指す。例えば、アリールは、フェニル、ベンジル、アズレニルまたはナフチルであってよい。「アリーレン」は、アリール基から誘導された二価の基を意味する。アリール基は、アルキル、アルコキシ、アリール、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミノ－アルキル、トリフルオロメチル、アルキレンジオキシおよびオキシ－Ｃ$_2$～Ｃ$_3$－アルキレン（これらの基のすべては、例えば本明細書で先に定義した通り、場合によってさらに置換されている）、または１－もしくは２－ナフチル、または１－もしくは２－フェナントレニルから選択される１個、２個または３個の基によって一置換、二置換または三置換されていてよい。アルキレンジオキシは、フェニルの２つの隣接する炭素原子に結合している二価の置換基（ｓｕｂｓｔｉｔｕｔｅ）、例えばメチレンジオキシまたはエチレンジオキシである。またオキシ－Ｃ$_2$～Ｃ$_3$－アルキレンは、フェニルの２つの隣接する炭素原子に結合している二価の置換基、例えばオキシエチレンまたはオキシプロピレンである。オキシ－Ｃ$_2$～Ｃ$_3$－アルキレン－フェニルの例は、２，３－ジヒドロベンゾフラン－５－イルである。

【００５６】

アリール基には、ナフチル、フェニル、またはアルコキシ、フェニル、ハロゲン、アルキルもしくはトリフルオロメチルによって一置換もしくは二置換されているフェニルが含まれ、フェニル、またはアルコキシ、ハロゲンもしくはトリフルオロメチルによって一置換もしくは二置換されているフェニルが含まれ、特にフェニルが含まれ得るが、これらに限定されない。

【００５７】

本明細書で使用される場合、用語「アリーレン」は、少なくとも２つの他の基を連結する、先に定義のアリール基を指す。アリーレンに連結されている２つの部分は、アリーレンの異なる原子に連結されている。アリーレン基には、フェニレンが含まれるが、これに限定されない。

【００５８】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシ－アリール」または「アリールオキシ」は、アリールに連結されている部分の１つが、酸素原子を介して連結されている、先に定義のアリール基を指す。アルコキシ－アリール基には、フェノキシ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$Ｏ－）が含まれるが、これに限定されない。本発明はまた、アルコキシ－ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基を含む。

【００５９】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロアリール」は、環原子の１～４個がそれぞれヘテロ原子Ｎ、ＯまたはＳである、５～１６個の環原子を含有する単環式芳香環または縮合二環式芳香環または縮合三環式芳香環の集合体を指す。例えば、ヘテロアリールには、ピリジル、インドリル、インダゾリル、キノキサリニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、フラニル、ピロリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、チエニル、または例えばアルキル、ニトロもしくはハロゲンによって置換されている、特に一置換もしくは二置換されている任意の他の基が含まれる。本発明に適した基には、アリーレンおよびアリーレン－オキシ基について先に記載したものと類似のヘテロ

アリーレンおよびヘテロアリーレン（ｈｅｔｅｒａｒｙｌｅｎｅ）－オキシ基も含まれ得る。

【００６０】

同様に、本明細書に記載のアリールおよびヘテロアリール基は、置換されていても非置換であってもよい。アリールおよびヘテロアリール基のための置換基は変わり、例えばアルキル、アリール、ＣＮ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルまたはハロゲン化物である。置換基は、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシルまたはアミノなどの反応基であってよいが、これらに限定されない。置換基は、－ハロゲン、－ＯＲ’、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ’、－ＮＲ’Ｒ’’、－ＳＲ’、－Ｒ’、－ＣＮ、－NO_2、－CO_2Ｒ’、－ＣＯＮＲ’Ｒ’’、－Ｃ（Ｏ）Ｒ’、－ＯＣ（Ｏ）ＮＲ’Ｒ’’、－ＮＲ’’Ｃ（Ｏ）Ｒ’、－ＮＲ’’Ｃ（Ｏ）$_2$Ｒ’、－ＮＲ’－Ｃ（Ｏ）ＮＲ’’Ｒ’’’、－ＮＨ－Ｃ（NH_2）＝ＮＨ、－ＮＲ’Ｃ（NH_2）＝ＮＨ、－ＮＨ－Ｃ（NH_2）＝ＮＲ’、－Ｓ（Ｏ）Ｒ’、－Ｓ（Ｏ）$_2$Ｒ’、－Ｓ（Ｏ）$_2$ＮＲ’Ｒ’’、－N_3、－ＣＨ（Ｐｈ）$_2$から、０個から芳香環系上の開放原子価（ｏｐｅｎ　ｖａｌｅｎｃｅ）の総数までの範囲の数で選択することができ、ここでＲ’、Ｒ’’およびＲ’’’は、水素、（C_1～C_8）アルキルおよびヘテロアルキル、非置換アリールおよびヘテロアリール、（非置換アリール）－（C_1～C_4）アルキル、ならびに（非置換アリール）オキシ－（C_1～C_4）アルキルから独立に選択される。

【００６１】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル－アリール」は、アルキル成分がアリール成分を結合点に連結している、アルキル成分およびアリール成分を有する基を指す。このアルキル成分は、アリール成分および結合点に連結するために少なくとも二価であることを除き、先に定義の通りである。ある場合には、アルキル成分は存在しなくてもよい。アリール成分は、先に定義の通りである。アルキル－アリール基の例には、ベンジルが含まれるが、これに限定されない。本発明はまた、アルキル－ヘテロアリール基を含む。

【００６２】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル－アリール」は、アルケニル成分がアリール成分を結合点に連結している、アルケニル成分およびアリール成分の両方を有する基を指す。このアルケニル成分は、アリール成分および結合点に連結するために少なくとも二価であることを除き、先に定義の通りである。アリール成分は、先に定義の通りである。アルケニル－アリールの例には、中でもエテニル－フェニルが含まれる。本発明はまた、アルケニル－ヘテロアリール基を含む。

【００６３】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル－アリール」は、アルキニル成分がアリール成分を結合点に連結している、アルキニル成分およびアリール成分の両方を有する基を指す。このアルキニル成分は、アリール成分および結合点に連結するために少なくとも二価であることを除き、先に定義の通りである。アリール成分は、先に定義の通りである。アルキニル－アリールの例には、中でもエチニル－フェニルが含まれる。本発明はまた、アルキニル－ヘテロアリール基を含む。

【００６４】

当業者には理解される通り、本明細書に定義の様々な化学用語は、本発明のポリマーおよびモノマーの化学構造を説明するために使用することができる。例えば、多様なモノマー誘導体（例えば、ＢＯＤＩＰＹ誘導体）は、本明細書に記載の多様な化学的置換基および基を含むことができる。例えば、いくつかの実施形態では、様々なモノマーの誘導体は、水素、重水素、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ－アリール、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、Ｎ－ジアルコキシフェニル－４－フェニル、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸および／またはヒドロキシルで置換されていてよい。

【００６５】

狭帯域発光性発色団ポリマードットの光学特性

本発明は、一実施形態では、狭帯域発光を有する発色団ポリマードットを提供する。ポリマードットの発光波長は、紫外領域から近赤外領域まで変わり得る。発色団ポリマードットは、少なくとも１つの発色団ポリマーを含む。本明細書で提供される通り、発色団ポリマーの化学組成および構造を調整して、小さい帯域幅（ＦＷＨＭ）のＰｄｏｔの発光を得ることができる。狭帯域発光性単位、金属錯体または無機材料などの他の種を、発色団（ｃｈｒｏｍｏｐｈｒｉｃ）ポリマードット内にブレンドまたは化学的に架橋して、小さい帯域幅（ＦＷＨＭ）のＰｄｏｔの発光を得ることができる。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約６５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約５５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約３０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約２５ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、約２４ｎｍ未満であるか、または２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリマードットのＦＷＨＭは、約５ｎｍ～約７０ｎｍ、約１０ｎｍ～約６０ｎｍ、約２０ｎｍ～約５０ｎｍ、または約３０ｎｍ～約４５ｎｍの範囲をとり得る。

【００６６】

いくつかの実施形態では、ポリマードット内の発色団ポリマーの化学組成および構造は、狭帯域発光性Ｐｄｏｔの吸収スペクトルに影響を及ぼすことができる。吸収ピークを、紫外領域から近赤外領域にシフトすることができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマードットの吸収ピークは、特定のレーザー波長に調整することができる。いくつかの実施形態では、例えば吸収ピークは、約２６６ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約３５５ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約４０５ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約４５０ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約４８８ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約５３２ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約５６０ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約６３５ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約６５５ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約７００ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約７５０ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約８００ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約９００ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約９８０ｎｍに調整することができる。いくつかの実施形態では、吸収ピークは、約１０６４ｎｍに調整することができる。

【００６７】

特定の実施形態では、ポリマードット内の発色団ポリマーの化学組成および構造は、狭帯域発光性Ｐｄｏｔの蛍光量子収率に影響を及ぼすことができる。蛍光量子収率は、例えば１００％～０．１％で変わり得る。いくつかの実施形態では、量子収率は、約９０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約８０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約７０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約６０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約５０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約４０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約３０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約２０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約１０％超であってよい。いくつかの実施形態では、量子収率は、約５％超であってよい。いくつか

の実施形態では、量子収率は、約１％超であってよい。

【００６８】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、狭帯域発光ＦＷＨＭおよび高い蛍光量子収率の両方を有する。例えば、狭帯域Ｐｄｏｔは、７０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。狭帯域Ｐｄｏｔは、６０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。狭帯域Ｐｄｏｔは、５０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。狭帯域Ｐｄｏｔは、４０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。狭帯域Ｐｄｏｔは、３０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。狭帯域Ｐｄｏｔは、２０ｎｍ未満の発光ＦＷＨＭ、および１０％超の蛍光量子収率を有することができる。特定の実施形態では、量子収率は、２０％超、３０％超、４０％超、５０％超、６０％超、７０％超、８０％超または９０％超である。

【００６９】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、第２の発光ピークを有することができる。例えば、エネルギー受容体としての狭帯域モノマーが、他のモノマー供与体と共重合して狭帯域発光性Ｐｄｏｔを生成する場合、最終的なＰｄｏｔは、蛍光が完全に消光しないので第２のピークを有することができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、蛍光色素（例えば、蛍光性ポリマーおよび／または蛍光性小分子）、金属錯体、ランタニド錯体、無機量子ドット等と化学的に架橋された複合Ｐｄｏｔにおいて第２のピークを有することもできる。主なピークで７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する狭帯域発光に加えて、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の３０％未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の２５％未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の２０％未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の１０％未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の５％未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの第２のピークは、主な狭帯域発光の最大強度の１％未満またはそれ未満である。また、特定の実施形態では、量子収率は、１０％超、２０％超、３０％超、４０％超、５０％超、６０％超、７０％超、８０％超または９０％超である。

【００７０】

特定の実施形態では、ポリマードット内の発色団ポリマーの化学組成および構造は、狭帯域発光性Ｐｄｏｔの蛍光寿命に影響を及ぼすことができる。蛍光寿命は、１０ｐｓ～１ｍｓで変わり得る。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１０ｐｓ～１００ｐｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１００ｐｓ～１ｎｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１ｎｓ～１０ｎｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１０ｎｓ～１００ｎｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１００ｎｓ～１μｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１μｓ～１０μｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１０μｓ～１００μｓで変わる。いくつかの実施形態では、蛍光寿命は、１００μｓ～１ｍｓで変わる。

【００７１】

特定の実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、それらの安定性によって特徴付けることができる。光学特性（例えば、発光スペクトル、発光帯域幅、蛍光量子収率、蛍光寿命、サイドピーク、特定波長における輝度、または特定波長における発光強度）は、１日、または１週、または２週、または１カ月、または２カ月、または３カ月、または６カ月、または１年超にわたって安定であり得る。安定な蛍光量子収率とは、狭帯域発光の蛍光量子収率が、５％を超えて、または１０％を超えて、または２０％を超えて、または５０％を超えて、またはそれより高い割合で変化しないことを意味する。安定な発光スペクトルとは、主なピークに対する第２のピークの強度比が、５％を超えて、または１０％を超えて、または２０％を超えて、または５０％を超えて、またはそれより高い割合で変化しな

いことを意味する。

【００７２】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、以下の特徴のすべてを有することができる。（１）７０ｎｍ未満、好ましくは６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する狭帯域発光、（２）５％超、好ましくは１０％超、好ましくは２０％超、３０％超、４０％超、５０％超、６０％超、７０％超、８０％超、または９０％超である高い量子収率、（３）主なピークの３０％未満、好ましくは２０％未満、１０％未満、５％未満、または１％未満である第２の発光ピーク、（４）少なくとも２週、好ましくは１カ月、２カ月、３カ月、６カ月、１年またはそれを超える期間にわたって高い安定性を有すること。

【００７３】

狭帯域発光性発色団ポリマードットの組成

本発明は、ポリマードット、例えば狭帯域発光性発色団ポリマードットを含むことができる。本明細書でさらに記載する通り、本発明は、狭帯域発光特性を示す（例えば、ＦＷＨＭが７０ｎｍ未満）多種多様なポリマードットを含む。本明細書でさらに記載する通り、本発明の多様なポリマードットが、狭帯域発光性単位（例えば、狭帯域モノマーおよび／または狭帯域単位）を有するポリマーを含むことができる。例えば、本発明は、狭帯域モノマー、例えばＢＯＤＩＰＹおよび／もしくはＢＯＤＩＰＹ誘導体モノマー、スクアラインおよび／もしくはスクアライン誘導体、金属錯体および／もしくは金属錯体誘導体モノマー、ポルフィリンおよび／もしくはポルフィリン誘導体モノマー、フタロシアニンおよび／もしくはフタロシアニン（ｐｈｔｈａｌｏｃｙｎａｎｉｎｅ）誘導体モノマー、ランタニド錯体および／もしくはランタニド錯体誘導体モノマー、ペリレンおよび／もしくはペリレン誘導体モノマー、シアニンおよび／もしくはシアニン誘導体モノマー、ローダミンおよび／もしくはローダミン誘導体モノマー、クマリンおよび／もしくはクマリン誘導体モノマー、ならびに／またはキサンテンおよび／もしくはキサンテン誘導体モノマーを含むホモポリマーまたはヘテロポリマーを含むことができる。狭帯域単位は、例えば、ポリマードットに包埋されているか、または結合している狭帯域モノマーまたは蛍光ナノ粒子であってよい。蛍光ナノ粒子は、例えば量子ドットであってよい。狭帯域単位は、本発明のポリマードットにおいて狭帯域発光をもたらすポリマーまたは蛍光色素分子を含むこともできる。

【００７４】

狭帯域モノマーを、例えばエネルギー供与体として作用することができる他の一般的モノマーと共に、ヘテロポリマーに組み込むことができる。例えば、一般的モノマーは、狭帯域モノマーの吸収スペクトルと実質的に重なるように調整された発光スペクトルを含むことができ、それによって狭帯域モノマーのためのエネルギー供与体として作用する。エネルギー移動は、例えば、ポリマー骨格に沿って（例えば、鎖内）または複数のポリマー骨格間（例えば、鎖間）で生じ得る。いくつかの実施形態では、狭帯域単位（例えば、狭帯域モノマー）は、ポリマー骨格またはポリマー側鎖に結合することができる（例えば、共有結合によって結合することができる）。例えば、狭帯域単位（例えば、狭帯域モノマー）は、狭帯域単位の吸収スペクトルと実質的に重なるように調整された発光スペクトルを含むことができ、それによって狭帯域単位のためのエネルギー供与体として作用する一般的モノマーに結合していてもよい。一般的モノマーは、本明細書でさらに説明する多種多様な構造（例えば、Ｄ１、Ｄ２、Ｄ２’、Ｐ１～Ｐ１０のモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０）を含むことができる。いくつかの実施形態では、一般的モノマーには、例えば、フルオレン、フルオレン誘導体、フェニルビニレン、フェニルビニレン誘導体、フェニレン、フェニレン誘導体、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾール誘導体、チオフェン、チオフェン誘導体、カルバゾールフルオレン、および／またはカルバゾールフルオレン誘導体が含まれ得る。ポリマードットに使用される様々なポリマーはまた、本明細書に記載されている通り、多様な方式で組み合わせることができる。例えば、本発明のポリマーは、ポリマードットに化学的に架橋され、かつ／または物理的にブレンドされていてよい。

本明細書に記載のポリマーは、例えばコンジュゲーション反応のために、例えば抗体または本明細書でさらに記載する他の生体分子とのバイオコンジュゲーション反応のために、少なくとも１つの官能基をさらに含むことができる。本発明はさらに、本明細書に記載のポリマードットを含む組成物を含む。本発明の組成物は、例えば、溶媒（例えば、水溶液）に懸濁した本明細書に記載のポリマードットを含むことができる。

【００７５】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、少なくとも１つの狭帯域発光性ポリマーを含む。狭帯域発光性ポリマーは、ホモポリマーであってもヘテロポリマー（例えば、コポリマー）であってもよい。狭帯域発光性ポリマーは、良溶媒中で広帯域発光を有する場合がある。しかし、狭帯域ポリマーから作製された最終的なＰｄｏｔは、狭帯域発光を有する。特定の実施形態では、発色団ポリマードットは、非局在化π電子を有するルミネセンス半導体ポリマーを含むことができる。用語「半導体ポリマー」は、当技術分野で認識されている。従来のルミネセンス半導体ポリマーには、フルオレンポリマー、フェニレンビニレンポリマー、フェニレンポリマー、ベンゾチアジアゾールポリマー、チオフェンポリマー、カルバゾールポリマーおよび関連コポリマーが含まれるが、これらに限定されない。これらの従来の半導体ポリマーは、典型的に広帯域発光を有するが、本発明の狭帯域発光性ポリマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光をもたらすように、狭帯域モノマーなどの化学的単位を含む。最終的なＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。狭帯域モノマーには、ＢＯＤＩＰＹ、スクアライン、ポルフィリン、メタロフィリン（ｍｅｔａｌｌｏｐｈｙｒｉｎ）、金属錯体、ランタニド錯体、フタロシアニン、ペリレン、ローダミン、クマリン、キサンテン、シアニン、およびそれらの誘導体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性モノマー（または化学的単位）の非限定的な一覧、および狭帯域発光性ポリマーの非限定的な一覧は、例えば添付の図に見出すことができる。

【００７６】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、狭帯域モノマーを含む。狭帯域発光性ポリマードットは、広帯域発光性である他のモノマーを含むこともできる。狭帯域モノマーは、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、エネルギー供与体であってよい。例えば、本発明のポリマードットは、例えば、同じポリマー鎖上の狭帯域モノマーと、１つまたは複数の一般的モノマーとの間での鎖内エネルギー移動を有する縮合ポリマーナノ粒子を含むことができる。またポリマードットは、鎖間エネルギー移動を有することができ、ここで縮合ポリマーナノ粒子は、一緒に物理的にブレンドされ、かつ／または化学的に架橋されている２つもしくは２つより多くのポリマー鎖を含むことができる。鎖間エネルギー移動では、鎖の１つは、狭帯域モノマーを含むことができ、別の鎖は、エネルギー受容体である狭帯域モノマーに対して、エネルギー供与体として作用できる１つまたは複数の一般的モノマーを含むことができる。ポリマードットのいくつかは、鎖内および鎖間の両方のエネルギー移動を含むことができる。ある場合には、鎖内および鎖間エネルギー移動の組合せは、ポリマードットの量子収率を増大することができる。特定の実施形態では、最終的なＰｄｏｔは、狭帯域モノマーへのエネルギー移動に起因して、狭帯域発光を呈することができる。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリマードットのＦＷＨＭは、約５ｎｍ～約７０ｎｍ、約１０ｎｍ～約６０ｎｍ、約２０ｎｍ～約５０ｎｍ、または約３０ｎｍ～約４５ｎｍの範囲をとり得る。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Ｐｄｏｔは、ベータ相などの任意の定義された二次構造の形成に頼ることのない、狭帯域発光をもたらす。

【００７７】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、狭帯域発光性モノマーだけを含むホモポリマーである（図１Ａ）。本明細書でさらに記載する通り、例示的な狭帯域モノマーには、ＢＯＤＩＰＹおよび／もしくはＢＯＤＩＰＹ誘導体モノマー、スクアラインおよび／もしくはスクアライン誘導体、金属錯体および／もしくは金属錯体誘導体モノマー、ポルフィリンおよび／もしくはポルフィリン誘導体モノマー、フタロシアニンおよび／もしくはフタロシアニン誘導体モノマー、ランタニド錯体および／もしくはランタニド錯体誘導体モノマー、ペリレンおよび／もしくはペリレン誘導体モノマー、シアニンおよび／もしくはシアニン誘導体モノマー、ローダミンおよび／もしくはローダミン誘導体モノマー、クマリンおよび／もしくはクマリン誘導体モノマー、ならびに／またはキサンテンおよび／もしくはキサンテン誘導体モノマーが含まれ得る。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、１つの狭帯域モノマーと１つの一般的モノマー（例えば、Ｄ、Ｄ１、Ｄ２および／またはＤ２’）を含む２単位のコポリマーである（図１Ｂ）。いくつかの実施形態では、一般的モノマーは、広帯域発光性であり得る。一般的モノマーは、エネルギー供与体であってよく、狭帯域モノマーは、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、１つの狭帯域モノマーならびに２つの一般的モノマー、例えば一般的モノマー１および一般的モノマー２（例えば、Ｄ、Ｄ１、Ｄ２および／またはＤ２’から選択される）を含む３単位のコポリマーである（図１Ｃ）。狭帯域モノマーは、エネルギー受容体であってよく、一般的モノマー１は、エネルギー供与体であってよく、一般的モノマー２はまた、狭帯域モノマーに対する供与体であってよい。いくつかの実施形態では、一般的モノマー２は、一般的モノマー１からのエネルギーの受容体であると同時に、狭帯域モノマーに対するエネルギー供与体であってもよい。一般的モノマー１と一般的モノマー２の両方が、広帯域発光性であり得る。しかし、Ｐｄｏｔ内部の多段階エネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。特定の実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光をもたらすように、少なくとも１つのタイプの狭帯域発光性モノマーを含む複数単位（＞３）のコポリマーなどのヘテロポリマーであってよい。

【００７８】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、側鎖で架橋された狭帯域単位を含むコポリマーである（図１Ｄ）。コポリマーは、２つのタイプの一般的モノマー、または３つのタイプの一般的モノマー、または３つより多くのタイプの一般的モノマー（例えば、Ｄ、Ｄ１、Ｄ２および／またはＤ２’から選択される）を含むことができる。しかし、狭帯域発光性ポリマーは、側鎖に少なくとも１つのタイプの狭帯域発光性単位を含み得る。コポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域発光性単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、側鎖で架橋された狭帯域単位を含むホモポリマーである（図１Ｅ）。ホモポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。

【００７９】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、線状ポリマー（図１Ｆ）の一方の末端もしくは両方の末端に結合しているか、または分岐ポリマーの場合にはすべての末端に結合している狭帯域モノマーを含むポリマーであってよい。ポリマーは、例えば、１つのタイプの一般的モノマー（例えば、Ｄ、Ｄ１、Ｄ２またはＤ２’のいずれか１つ）、または２つのタイプの一般的モノマー（例えば、Ｄ、Ｄ１、Ｄ２またはＤ２’のいずれか１つ）、または３つのタイプの一般的モノマー、または３つより多くのタイプの一般的モノマーを含むことができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、線状ポリマー（図１Ｆ）の一方の末端もしくは両方の末端に、または分岐ポリマーの場合にはすべての末端に、少なくとも１つのタイプの狭帯域発光性単位を含むことができる。ポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域発光性単位は、エネルギー受容体であっ

てよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、ポリマー末端に結合している狭帯域単位を含む、ホモポリマーまたはヘテロポリマーであってよい。ホモポリマーまたはヘテロポリマー骨格は、エネルギー供与体であってよく、狭帯域単位は、エネルギー受容体であってよい。Ｐｄｏｔ内部のエネルギー移動によって、狭帯域発光がもたらされ得る。

【００８０】

図１Ｇ～Ｌは、例えば、一般的モノマーを供与体（Ｄ）として含み、狭帯域モノマーを受容体（Ａ）として含むことができる、狭帯域発光性ポリマーの模式的構造の他の例を示している。いくつかの態様では、供与体は、エネルギーを吸収し、そのエネルギーを直接的または間接的に（例えば、カスケード式エネルギー移動によって）狭帯域モノマーに移動させることができる。これらのポリマーは、一般的モノマーおよび狭帯域モノマーに加えて、例えば、化学反応およびバイオコンジュゲーション反応のための反応性官能基を提供する官能性モノマー（Ｆ）を含むこともできる。官能性モノマーは、一般的モノマーおよび狭帯域モノマーと共重合していてよい（例えば、図１Ｇ）か、またはこれらの２種類のモノマーで架橋されていてもよい。官能性モノマーは、ポリマー（例えば、図１Ｈおよび図１Ｋ）の一方の末端として（または両方の末端に対して）使用することができる。官能基は、一般的モノマーまたは狭帯域モノマーのいずれかに含まれ得る（例えば、図１Ｉ）。いくつかの実施形態では、狭帯域モノマーを、一般的ポリマーのいずれかと共重合させて、２つより多くのタイプのモノマーを含有する狭帯域発光性コポリマーまたはヘテロポリマーを合成することもできる（例えば、図１Ｊ）。狭帯域モノマーは、ポリマーの側鎖に共有結合することができる（例えば、図１Ｉ）。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性単位は、ポリマーの末端に共有結合していてもよい。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性単位を、従来の半導体ポリマーと物理的に混合またはブレンドして、狭帯域発光性ポリマードットを形成することができる。一実施形態では、狭帯域発光性単位を、従来の半導体ポリマーと共有結合によって架橋して、狭帯域発光性ポリマードットを形成することができる。従来の半導体ポリマーは、エネルギーを吸収し、そのエネルギーを直接的または間接的に（例えば、カスケード式エネルギー移動によって）狭帯域モノマーに移動させることができる。

【００８１】

図１Ａ～Ｌの前述のすべての狭帯域発光性ポリマーは、例えば１つまたは複数の一般的な広帯域ポリマーと物理的にブレンドするか、または化学的に架橋することができる。いくつかの態様では、広帯域ポリマーは、エネルギー供与体であってよく、狭帯域発光性ポリマーは、エネルギー受容体であってよい。多段階エネルギー移動は、ポリマードットが狭帯域発光をもたらすように、広帯域ポリマーから狭帯域発光性ポリマーに向かって生じ得る。化学的架橋の一例を、図３１Ａに示す。ポリマー間の化学的架橋は、ハロホルミル、ヒドロキシル、アルデヒド、アルケニル、アルキニル、無水物、カルボキサミド、アミン、アゾ化合物、カルボネート、カルボキシレート、カルボキシル、シアネート、エステル、ハロアルカン、イミン、イソシアネート、ニトリル、ニトロ、ホスフィノ、ホスフェート、ホスフェート、ピリジル、スルホニル、スルホン酸、スルホキシド、チオール基などの官能性反応基を使用することができる。これらの官能基は、各ポリマー鎖の側鎖および／または末端に結合することができる。

【００８２】

本明細書に記載の通り、本発明は、本明細書に開示の狭帯域モノマーと重合させることができる一般的モノマーを含むことができる。図２Ａは、例示的な一般的モノマー（Ｄ）の非限定的な一覧を提示している。いくつかの実施形態では、一般的モノマーは、ポリマーの狭帯域モノマーのためのエネルギー供与体として作用することができる。多様な誘導体化モノマー単位を使用することができる。例えば、図２Ａに示されている構造では、R^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、およびアルキル置換カルバゾリルから独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、

３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。一般的モノマーは、本明細書で定義の他の置換基で置換されていてもよい。

【００８３】

特定の実施形態では、ポリマーは、１つまたは複数のタイプの一般的モノマーを含むことができる。図３Ａ～Ｅに示されている通り、例示的な３つのタイプの一般的モノマー、すなわちＤ１、Ｄ２およびＤ２’が示されている。Ｄ１タイプの一般的モノマーのそれぞれを、Ｄ２およびＤ２’タイプのモノマーのそれぞれ、および１つの狭帯域モノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。また、Ｄ１タイプのモノマーまたはＤ２タイプのモノマーのいずれかを別個に使用して、１つの狭帯域モノマーと共重合させると、例えば図１Ｂおよび１Ｅのような狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。図３Ａに示されている構造では、多様な置換基がベース構造に結合することができる。例えば、R^1、R^2、R^3、R^3、R^4、R^5およびR^6のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（ｐｏｌｙａｌｋａｌｅｎｅ）（例えばメトキシエトキシエトキシ（ｍｅｈｔｏｘｙｅｔｈｏｘｙｅｔｈｏｘｙ）、エトキシエトキシ、および$-(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジ

アルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。一般的モノマーは、本明細書で定義の他の置換基で置換されていてもよい。図３Ａに示されている通り、Ｘ、X^1およびX^2のそれぞれは、炭素（Ｃ）、ケイ素（Ｓｉ）およびゲルマニウム（Ｇｅ）からなる群から独立に選択することができる。Ｚ、Z^1、Z^2は、酸素（Ｏ）、硫黄（Ｓ）およびセレン（Ｓｅ）からなる群から選択することができる。

【００８４】

図３Ｂは、狭帯域発光性ポリマーにおける一般的な供与体の非限定的な一覧を示している。図３Ｂの供与体の化学構造に示されている通り、Ｘ、X^1、X^2、X^3、X^4、Ｑ、Ｚ、Z^1およびZ^2のそれぞれは、ヘテロ原子であってよく、例えば、Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、およびＮ等からなる群から独立に選択することができる。R^1およびR^2のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および$-(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置

換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルの非限定的な例から独立に選択される。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。

【００８５】

いくつかの実施形態では、一般的な供与体は、図３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅに示されている群から選択することができる（しかし、これらに限定されない）。図３Ｃ、３Ｄおよび３Ｅの様々なＤ２およびＤ２’構造に示されている通り、R^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルの非限定的な例から独立に選択することができる。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフ

ェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。

【００８６】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ホウ素－ジピロメテン（４，４－ジフルオロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセン、ＢＯＤＩＰＹ）およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ＢＯＤＩＰＹモノマーおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、ＢＯＤＩＰＹ拡張系および他のＢＯＤＩＰＹ誘導体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ＢＯＤＩＰＹに基づくモノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、エネルギー供与体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【００８７】

本発明の適切な狭帯域モノマーには、ＢＯＤＩＰＹ誘導体および他のホウ素含有モノマーが含まれ得る。図２Ｂ～２Ｎは、図２Ａから選択される１つの一般的モノマーと、狭帯域モノマーとしての異なるＢＯＤＩＰＹ誘導体または他のホウ素含有単位を含む狭帯域発光性コポリマーの非限定的な例の一覧を示している。図２Ｂ～２Ｌの狭帯域モノマーは、本明細書に定義の多様な置換基を含むことができる。例えば、図２Ｂおよび２Ｃに示されている構造では、R^1、R^2、R^4およびR^5のそれぞれは、フッ素（Ｆ）、フェニル、ナフチル、アルキル置換フェニル、アルキル置換ナフチル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができる。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換ナフチルには、３－アルキル置換ナフチル、４－アルキル置換ナフチル、６－アルキル置換ナフチル、および７－アルキル置換ナフチルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。R^3は、フェニル、アルキル置換フェニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から選択することができ、ある場合には、シアノ（ＣＮ）、フッ素（Ｆ）およびトリフルオロ（CF_3）からなる群から選択することができる。追加の狭帯域モノマーは、図２Ｄ～２Ｇに示されており、ここでR^1およびR^2のそれぞれは、フッ素、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、およびアルキル置換カルバゾリルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－ア

ルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【００８８】

図２Ｈおよび２Ｉは、追加の例示的なモノマーを示しており、ここでR^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、フッ素、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、３－アルキル置換チオフェニル、４－アルキル置換チオフェニル、５－アルキル置換チオフェニル、３，４－ジアルキル置換チオフェニル、３，５－ジアルキル置換チオフェニル、および４，５－ジアルキル置換チオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【００８９】

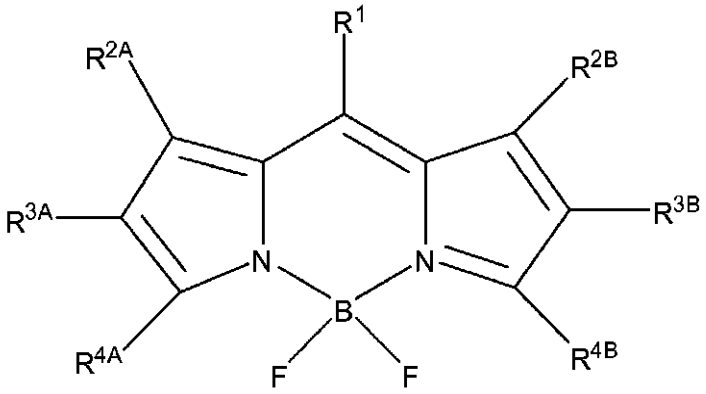
図２Ｊおよび２Ｋは、追加のモノマーを示しており、ここでR^1およびR^2は、フッ素、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、３－アルキル置換チオフェニル、４－アルキル置換チオフェニル、５－アルキル置換チオフェニル、３，４－ジアルキル置換チオフェニル、３，５－ジアルキル置換チオフェニル、および４，５－ジアルキル置換チオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。R^3は、水素、フッ素、トリフルオロまたは－ＣＮであってよい。さらに図２Ｌは、本発明によって提供されるコポリマー中に存在する一般的モノマーおよび狭帯域モノマーの両方の一般構造を示している。図２Ｌでは、R^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、フッ素、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジア

ルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、３－アルキル置換チオフェニル、４－アルキル置換チオフェニル、５－アルキル置換チオフェニル、３，４－ジアルキル置換チオフェニル、３，５－ジアルキル置換チオフェニル、および４，５－ジアルキル置換チオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含み、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。R^5およびR^6のそれぞれは、フッ素、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、およびアルキル置換カルバゾリルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル（３－ａｌｋｙｌｐｈｅｎｙ）、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含み、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【００９０】

本発明に対して、多様な他のＢＯＤＩＰＹ誘導体を使用することができる。ＢＯＤＩＰＹおよびＢＯＤＩＰＹ誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１】



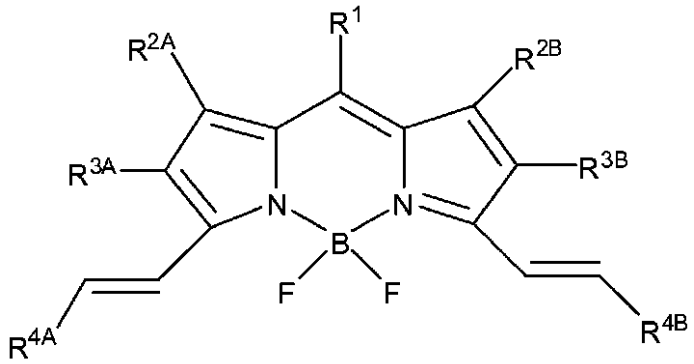
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および$-(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジ

ル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図４Ａは、例えば、R^{3A}およびR^{3B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９１】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２】



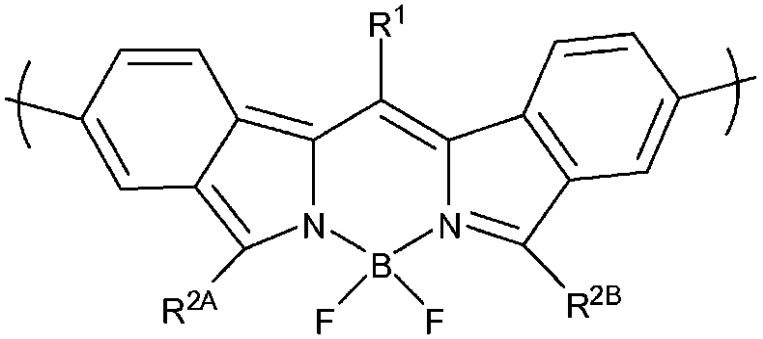
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換

カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。モノマーは、例えば、R^{3A}およびR^{3B}基に結合させることによってポリマー骨格と一体化し得る。図４Ｂは、例えば、R^{3A}およびR^{3B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９２】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化３】



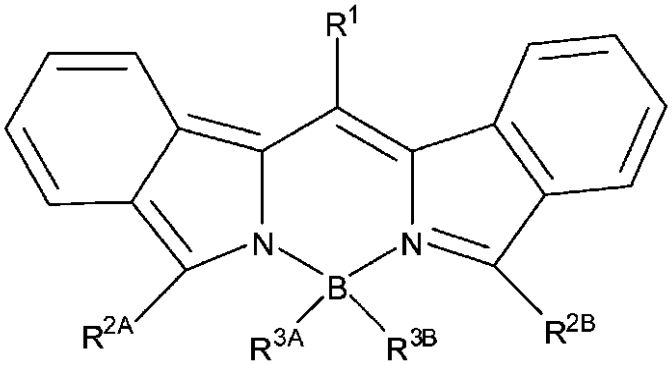
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1}、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－$(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピ

ラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、例えばR^{1}、R^{2A}、R^{2B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。括弧は、ポリマー骨格とのモノマーの結合点を示している。図４Ｃは、例えば、ポリマーと一体化し得る（例えば、上記ポリマーにおいて共重合させることができる）モノマーの例を示している。

【００９３】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化４】



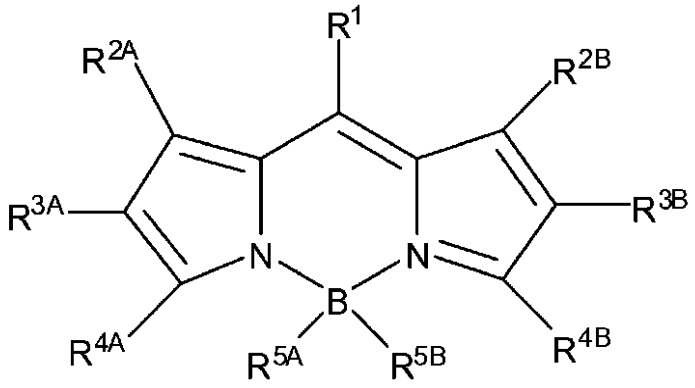
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}およびR^{3B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－$(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキ

ル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}およびR^{3B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図４Ｄは、例えば、R^{3A}およびR^{3B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９４】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化５】



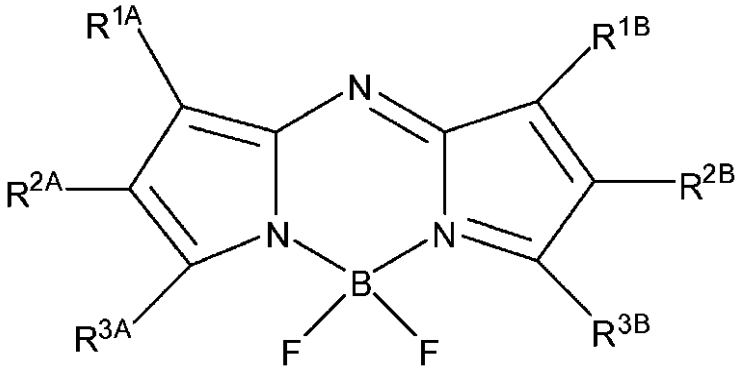
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレ

ニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて共重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。特定の実施形態では、狭帯域モノマーを、R^{5A}およびR^{5B}基に結合させることによって骨格に組み込むことができる。図４Ｅは、例えば、R^{5A}およびR^{5B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９５】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化６】



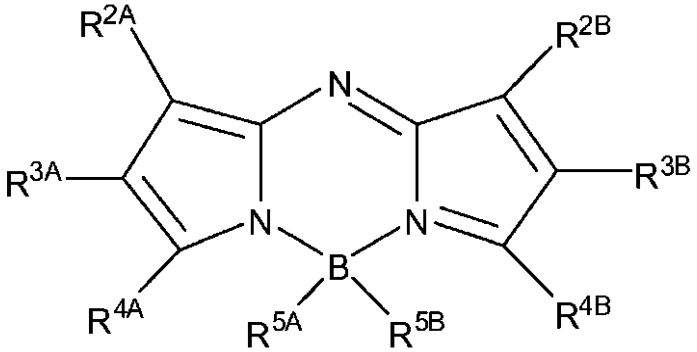
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}およびR^{3B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－$(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキ

シ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図４Ｆは、例えば、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}またはR^{3B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９６】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化７】



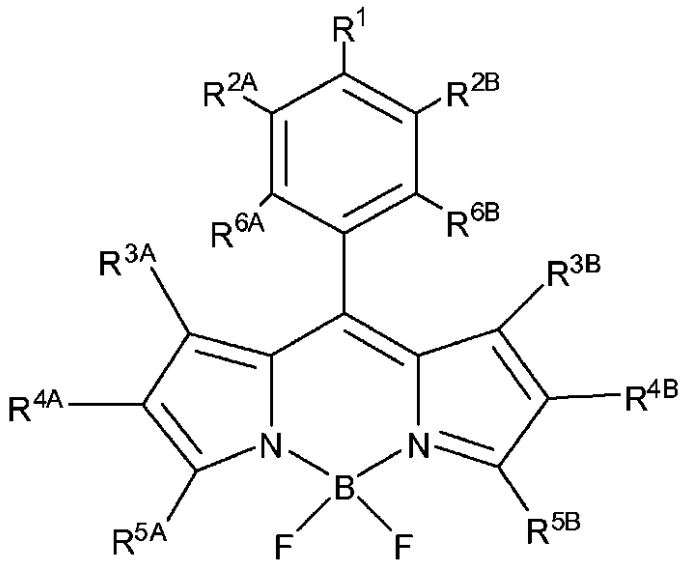
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル

、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図４Ｇは、例えば、R^{5A}およびR^{5B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

【００９７】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化８】



を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキ

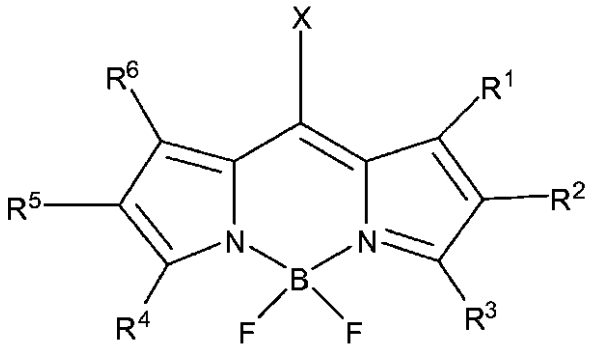
ルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。式中、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}およびR^{6B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－$(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４

’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}、R^{6B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて共重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図４Ｈは、例えば、R^{2A}、R^{2B}、R^{6A}またはR^{6B}基に結合させることによってポリマーと一体化し得るモノマーの例を示している。

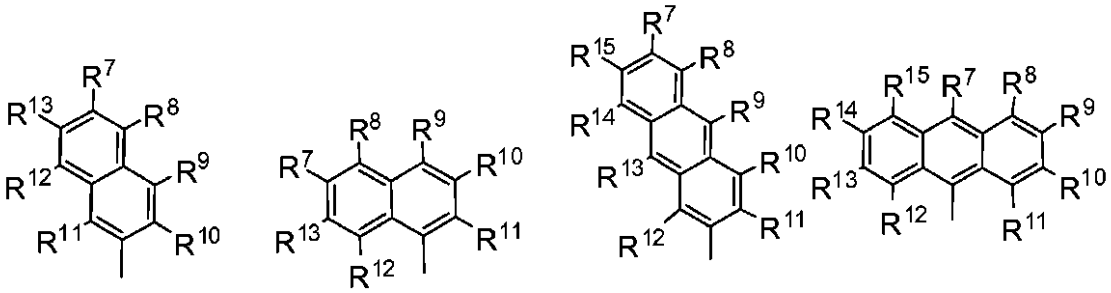
【００９８】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化９】



X＝



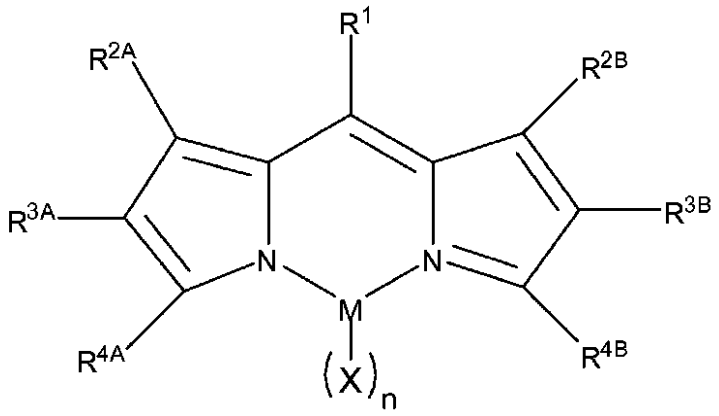
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、Ｘは、アリール基およびその誘導体を表し、R^{1}、R^{2}、R^{3}、R^{4}、R^{5}、R^{6}、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}およびR^{15}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（OCH_2CH_2）$_n$OH、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリ

ル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。Ｘがナフタレンおよびその誘導体を表す場合、狭帯域モノマーを、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。Ｘがアントラセンおよびその誘導体を表す場合、狭帯域モノマーを、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【００９９】

本発明の狭帯域モノマーは、ジピリン誘導体をさらに含むことができる。ジピリンおよびジピリン誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。例えば、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１０】



を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、Ｍは金属である。Ｍの例は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、ＣｏまたはＳｉであってよいが、これらに限定されない。Ｘは、ハロゲン、アルキル、フェニル、アルキルフェニル、チオフェニル、アルキルチオフェニル、アルコキシル、アルコキシルフェニル、アルキルチオフェニル、エステルまたはヒドロキシルなど（しかし、これらに限定されない）の置換基を含むことができる。Ｘ基の数（ｎ）は、１であっても、１より大きくてもよく、ｎは、０、１、２、３、４であってよい。R^1、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルキレン、アルコキシ、アリール、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、エーテルおよびその誘導体、エステルおよびその誘導体、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキル

フェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシフェニル－４－フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、R^{1}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１００】

ジピリン誘導体のさらなる例は、図５に示されており、式中、Ｘは、限定されるものではないが、ハロゲン、アルキル、フェニル、アルキルフェニル、チオフェニル、アルキルチオフェニル、アルコキシル、エステルまたはヒドロキシルなどの置換基を含むことができる。Ｘ基の数（ｎ）は、１であっても、１より大きくてもよく、ｎは、０、１、２、３、４であってよい。

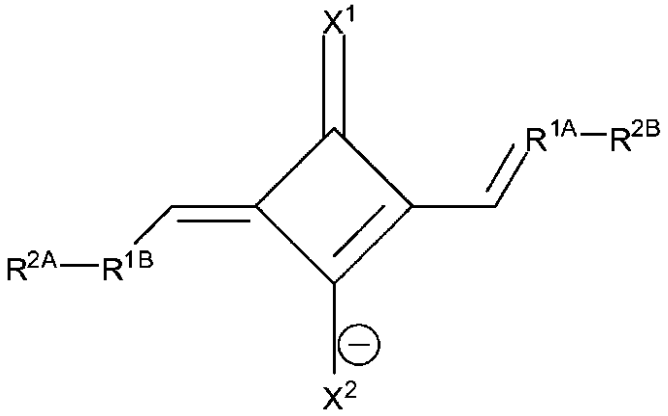
【０１０１】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、スクアラインおよびスクアライン誘導体を狭帯域モノマーとして含む。スクアライン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。スクアラインおよびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、エネルギー供与体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１０２】

本発明で使用するのに適したスクアライン誘導体には、下記の構造を含むことができる。スクアラインおよびスクアライン誘導体を重合させて、ポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１１】

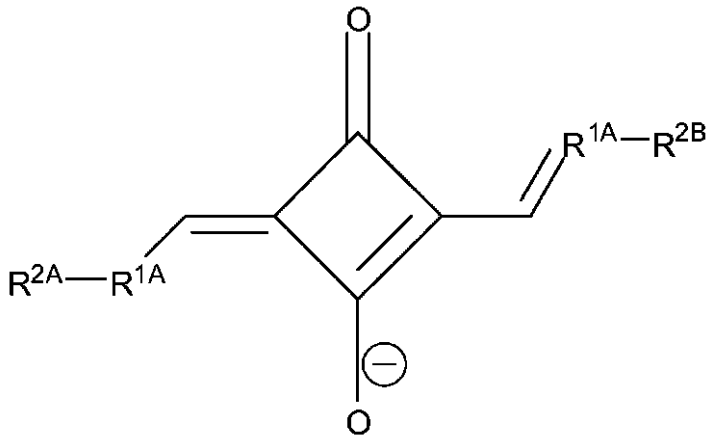


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、X^1およびX^2のそれぞれは、酸素、硫黄および窒素からなる群から独立に選択され、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。他の反応基を使用することができる。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、ブロモまたはヨード基である。反応基を使用して、モノマーを、例えばポリマー骨格に沿ってポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによって）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１０３】

本発明は、酸素を含有するスクアライン誘導体を含むことができる。本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１２】



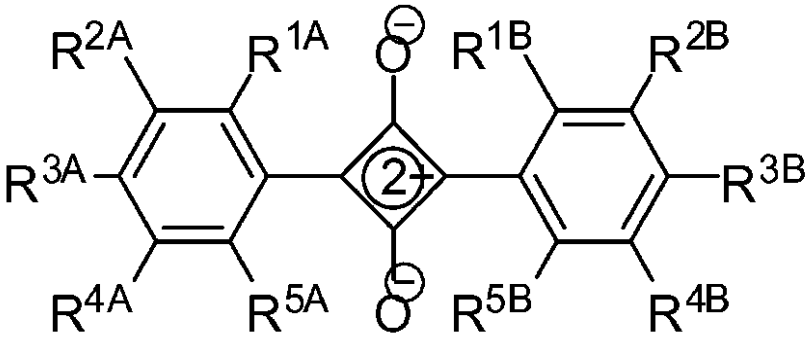
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。他の反応基を使用することができる。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、ブロモまたはヨード基である。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組

み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１０４】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１３】

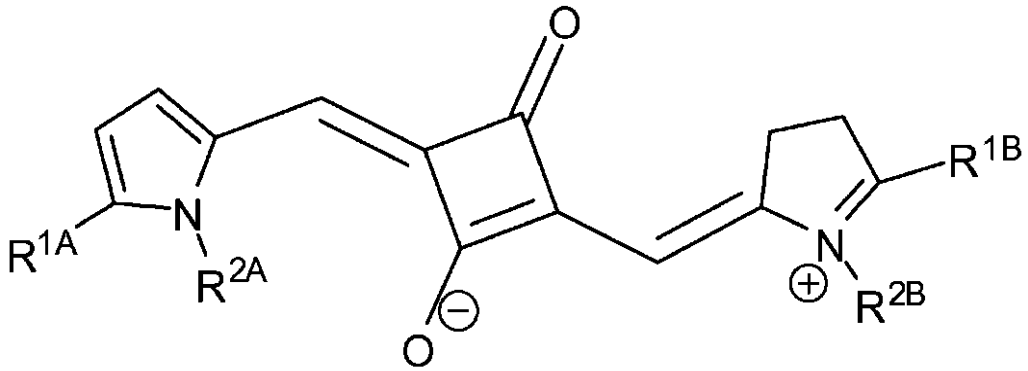


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル（ａｒａａｌｋｙｌ）、およびアルコキシ－フェニルからなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ－フェニルからなる群から独立に選択され、R^{3A}およびR^{3B}のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨード、およびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ヒドロキシル、水素、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ－フェニルからなる群から独立に選択され、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ－フェニルからなる群から独立に選択される。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図６Ａは、反応基、例えばＩまたはＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができる狭帯域モノマーのいくつかの例を示している。

【０１０５】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１４】



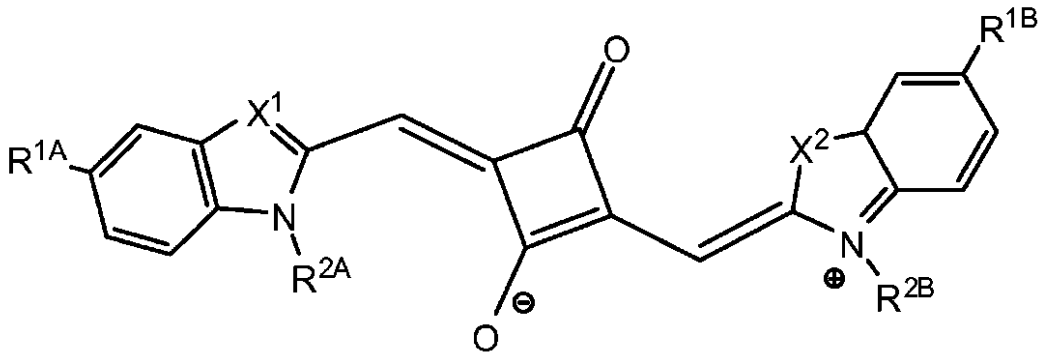
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}の

それぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ－フェニルからなる群から選択される。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図６Ｂは、反応基、例えばＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができる例示的なモノマーを示している。

【０１０６】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１５】

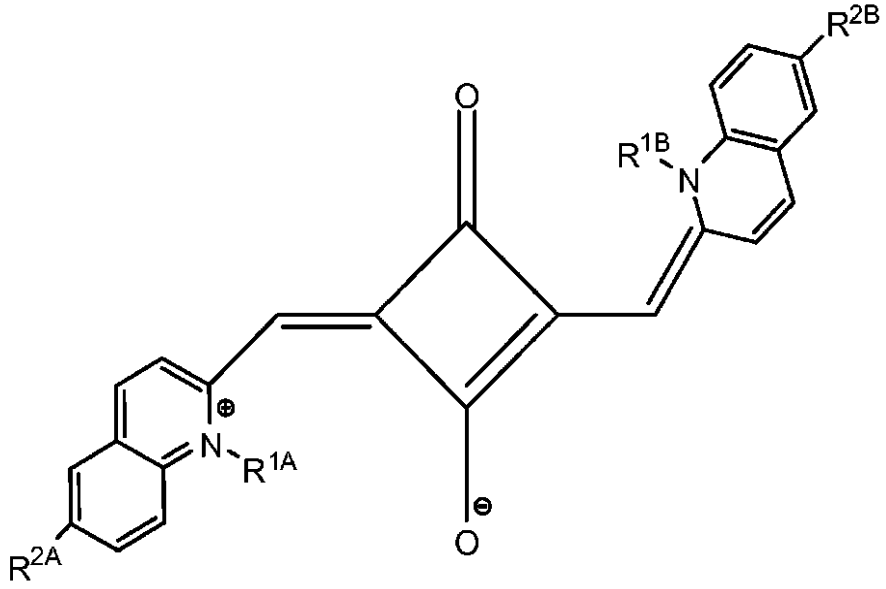


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、X^1およびX^2のそれぞれは、炭素、硫黄およびセレンからなる群から独立に選択され、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、アルコキシ－フェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシルフェニル－４－フェニルからなる群から独立に選択される。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図６Ｂは、反応基、例えばＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができる例示的なモノマーを示している。

【０１０７】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１６】

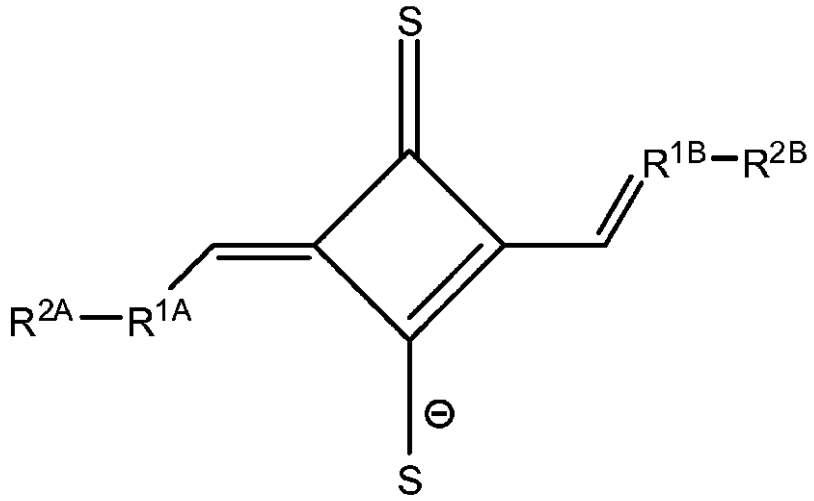


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、アルコキシ－フェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシルフェニル－４－フェニルからなる群から選択される。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１０８】

本発明は、硫黄を含有するスクアライン誘導体を含むことができる。本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１７】



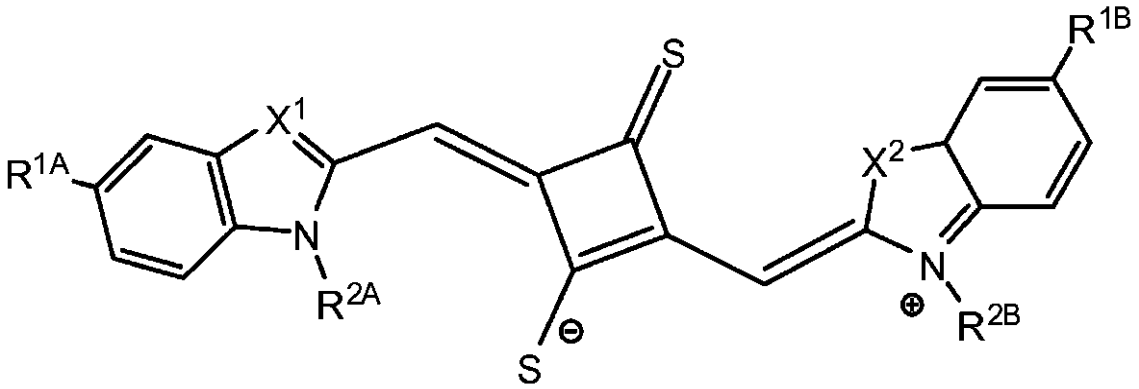
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレン

からなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、ブロモまたはヨード基である。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１０９】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１８】

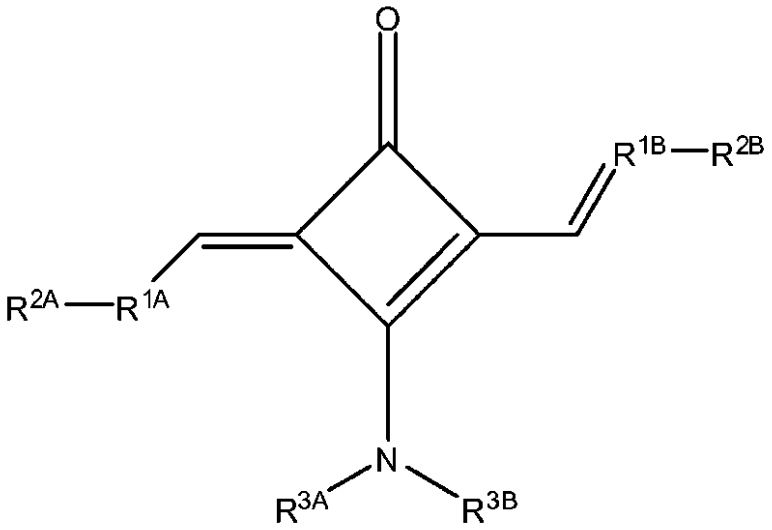


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、X^1およびX^2のそれぞれは、炭素、硫黄およびセレンからなる群から独立に選択され、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、アルコキシ－フェニル、Ｎ－ジアルキル－４－フェニル、Ｎ－ジフェニル－４－フェニル、およびＮ－ジアルコキシルフェニル－４－フェニルからなる群から独立に選択される。他の反応基を使用することができる。図６Ｃは、反応基、例えばＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる例示的なモノマーを示している。

【０１１０】

本発明は、窒素を含有するスクアライン誘導体を含むことができる。本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化１９】

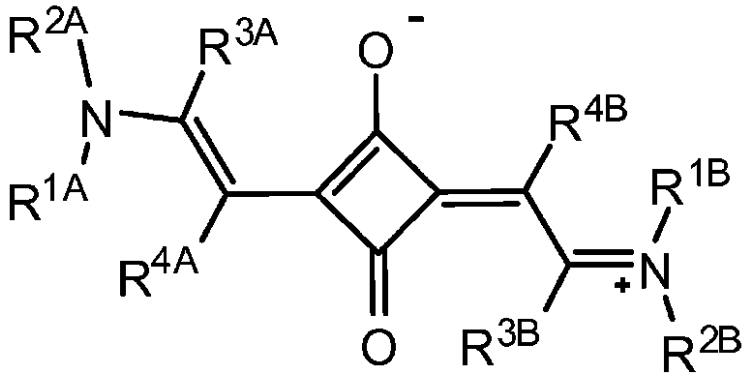


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基であり、R^{3A}およびR^{3B}のそれぞれは、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ－フェニルからなる群から独立に選択される。他の反応基を使用することができる。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、ブロモまたはヨード基である。反応基を使用して、モノマーをポリマーに沿って組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図６Ｄは、反応基、例えばＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができる例示的なモノマーを示している。

【０１１１】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２０】



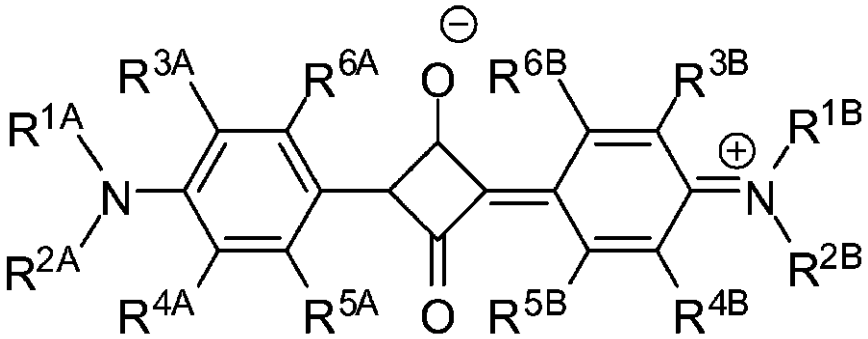
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アセチルおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択され、R^{3A}、R^{3B}、

R^{4A}およびR^{4B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１１２】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２１】

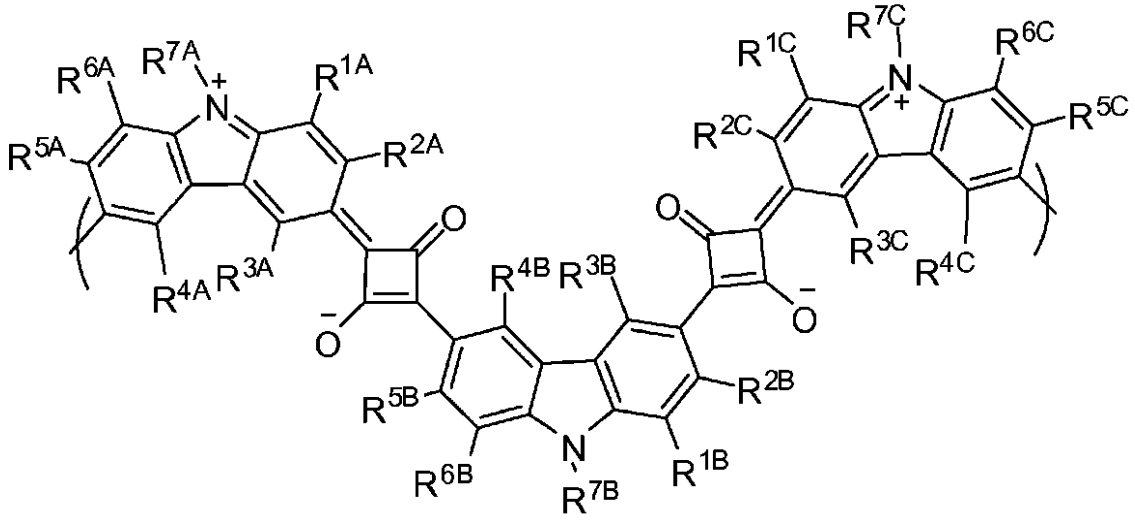


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}およびR^{2B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アセチルおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択され、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}およびR^{6B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}、R^{6B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１１３】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２２】

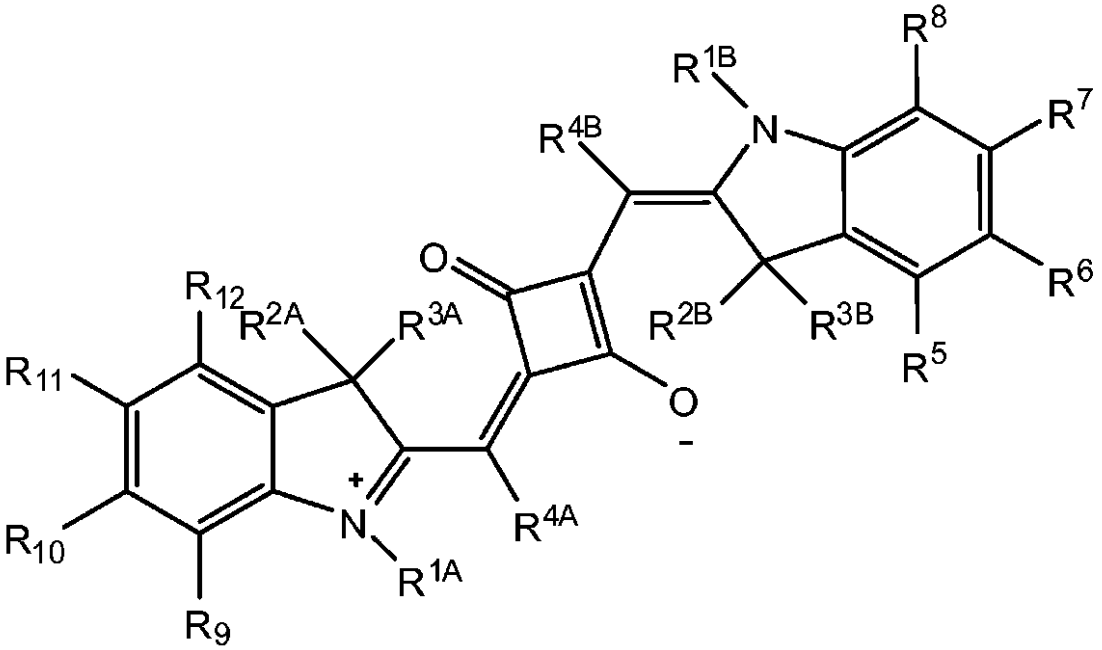


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}、R^{1B}、R^{1C}、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}、R^{3A}、R^{3B}、R^{3C}、R^{4A}、R^{4B}、R^{4C}、R^{5A}、R^{5B}、R^{5C}、R^{6A}、R^{6B}およびR^{6C}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択され、R^{7A}、R^{7B}およびR^{7C}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリールおよびアセチルからなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{1C}、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}、R^{3A}、R^{3B}、R^{3C}、R^{4A}、R^{4B}、R^{4C}、R^{5A}、R^{5B}、R^{5C}、R^{6A}、R^{6B}、R^{6C}、R^{7A}、R^{7B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。あるいはここに示す通り、本明細書に記載のモノマーは、括弧によって示される結合によって、ポリマーと一体化し得る。

【０１１４】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２３】

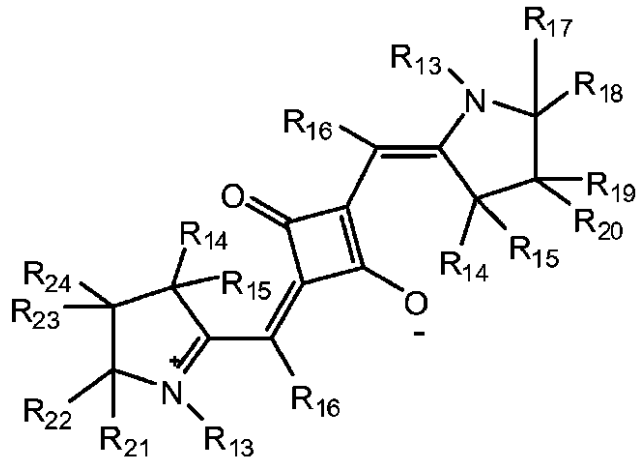


を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{1A}およびR^{1B}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキルおよびアリールからなる群から独立に選択され、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5}、R^{6}、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}およびR^{12}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5}、R^{6}、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{12}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１１５】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２４】



を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^{13}のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキルおよびアリールからなる群から独立に選択され、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}およびR^{24}は、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}およびR^{24}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。図６Ｅは、反応基、例えばＢｒと反応させることによってポリマーに組み込むことができる例示的なモノマーを示している。

【０１１６】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、金属錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。金属錯体およびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、およびＡｕなどの任意の金属であってよい。金属錯体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、エネルギー供与体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１１７】

金属錯体および金属錯体誘導体の例は、図７Ａ～７Ｃに示されている。金属錯体および金属錯体誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。図７Ａに示されている通り、本発明の金属錯体には、金属錯体の誘導体が含まれる。図７Ａに示されている金属錯体モノマーは、R^{1}およびR^{2}が、限定されるものではないが、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、ジフェニル置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択される、示されている化合物を含むことができる。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－ジアルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}

、または－CH_2CH_2［OCH_2CH_2］$_n$－OCH_3を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。当業者によってさらに理解される通り、一般的モノマー（Ｄ）および狭帯域金属錯体モノマーは、Ｄがｘで存在し、狭帯域モノマーが１－ｘで存在する比率で、ポリマー中に存在する。例えば、Ｄは、９０％すなわちｘ＝０．９で存在することができ、狭帯域モノマーは、１０％すなわち１－ｘ＝０．１で存在する。図７Ｂおよび７Ｃは、本発明で使用される追加の例示的なモノマーを示している。

【０１１８】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。金属ポルフィリンの金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、およびＡｕなどの任意の金属であってよい。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ポルフィリン、金属ポルフィリンおよびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、エネルギー供与体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１１９】

図８は、本発明で使用するための例示的なポルフィリンおよびポルフィリン誘導体を示している。図８に示されている通り、ポルフィリン誘導体は、例えば、ＰｔおよびＺｎと錯体を形成することができる。また、R^1およびR^2は、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、アルキル置換チオフェニル、フッ素（Ｆ）、シアノ（ＣＮ）およびトリフルオロ（CF_3）からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または－CH_2CH_2［OCH_2CH_2］$_n$－OCH_3を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。狭帯域モノマーを、R^1、R^2、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。あるいは、図８に示されている通り、本明細書に記載のモノマーは、括弧によって示される結合によって、ポリマーと一体化し得る。本明細書に記載の通り、一般的モノマー（Ｄ）および狭帯域金属錯体モノマーは、Ｄがｘで存在し、狭帯域モノマーが１－ｘ

で存在する比率で、ポリマー中に存在する。

【０１２０】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、フタロシアニンおよびその誘導体をモノマーとして含む。モノマーとしてのフタロシアニンおよびその誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。フタロシアニン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。フタロシアニン誘導体中の金属は、Ｎａ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇａ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、ＡｕまたはＰｄなどの任意の金属であってよい。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。フタロシアニン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１２１】

図９は、本発明で狭帯域モノマーとして使用できる例示的なフタロシアニン構造を示している。示されている通り、Ｍは、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｉ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｎｉ、Ｎａ、Ｍｇ　Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ａｇ、Ａｕ、ＰｄまたはＡｌであってよいが、これらに限定されない。R^1、R^2、R^3およびR^4は、モノマーのイソインドール部分の任意の適切な位置に結合している置換基であり得る。狭帯域モノマーを、R^1、R^2、R^3、R^4、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。特定の実施形態では、R^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、アルキル置換チオフェニル、水素、フッ素（Ｆ）、シアノ（ＣＮ）およびトリフルオロ（CF_3）からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１２２】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ランタニド錯体およびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。モノマーとしてのランタニド錯体およびランタニド錯体誘導体を、重合させてポリマー（例えば、ホモポリマーまたはヘテロポリマー）を形成することができ、かつ／またはポリマーの骨格、側鎖および／もしくは末端に結合させることができる（例えば、共有結合により結合させることができる）。ランタニド錯体およびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘

導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ランタニド錯体およびそれらの誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよく、他のモノマーは、供与体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、２０ｎｍ未満、または１０ｎｍ未満である。

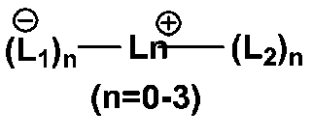
【０１２３】

本明細書に記載のランタニド錯体は、遷移金属錯体と比較して、異なる狭帯域発光特性および機序を有することができる。例えば、４ｆ励起状態が空軌道ではないが電子によって完全には充填されていない、ランタニド（ＩＩＩ）錯体（Ｃｅ（ＩＩＩ）、Ｐｒ（ＩＩＩ）、Ｎｄ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩＩ）、Ｅｕ（ＩＩＩ）、Ｔｂ（ＩＩＩ）、Ｄｙ（ＩＩＩ）、Ｈｏ（ＩＩＩ）、Ｅｒ（ＩＩＩ）、Ｔｍ（ＩＩＩ）またはＹｂ（ＩＩＩ）など）の蛍光機序は、有機配位子によって吸収されたエネルギーが、まず配位子の一重項状態から三重項状態に移動し（項間交差）、次に共鳴エネルギー移動過程によってランタニドイオンの４ｆ励起状態に移動する（または有機配位子の一重項状態から直接移動する）蛍光機序であり得る。ここで発光は、Ｌｎ（ＩＩＩ）イオンの４ｆ－４ｆ遷移から生じる。内殻のｆ軌道電子が、充填された$5S^2 5p^6$副殻によって環境から遮断されることに起因して、それらは環境によってはあまり変わらない。結果的に、内殻４ｆ－４ｆ遷移は、鋭くなり、狭帯域発光をもたらす。いくつかの二価のランタニドイオン、例えばＳｍ（ＩＩ）、Ｅｕ（ＩＩ）およびＹＢ（ＩＩ）については、発光は、５ｄ－４ｆ遷移に由来する。ランタニドを含有するＰｄｏｔのこれらの特性は、驚くべきことには、他の非ランタニド金属に基づくＰｄｏｔ、例えば遷移金属錯体を含有するＰｄｏｔと比較して、追加の特徴を提供することができる。

【０１２４】

いくつかの実施形態では、本発明と共に使用できるランタニド錯体は、次式

【化２５】



ランタニド錯体

によって説明することができる。例えば、ランタニド錯体は、狭帯域発光性モノマーとして使用することができる。ランタニド錯体を、例えば、ポリマー骨格の繰り返し単位であってよい。ランタニド錯体を、例えば、ポリマー側鎖に結合させることができる。ランタニド錯体を、例えば、ポリマー末端に結合させることができる。Ｌｎは、充填されていない内殻を有し、かつ有機配位子または一般的ポリマーからエネルギーを受け取って狭帯域発光をもたらすことができるランタニド金属イオンである。同じでも異なっていてもよいいくつかのランタニドを使用することができ、それらは、例えば、Ｃｅ（ＩＩＩ）、Ｐｒ（ＩＩＩ）、Ｎｄ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩ）　Ｅｕ（ＩＩＩ）、Ｅｕ（ＩＩ）、Ｔｂ（ＩＩＩ）、Ｄｙ（ＩＩＩ）、Ｈｏ（ＩＩＩ）、Ｅｒ（ＩＩＩ）、Ｔｍ（ＩＩＩ）、Ｙｂ（ＩＩＩ）、Ｙｂ（ＩＩ）から選択することができる。先の式に示されている通り、L_1およびL_2は、有機配位子であってよい。配位子は、同じでも異なっていてもよい。複数の配位子L_1が存在していてもよい。L_1は、Ｌｎに配位するアニオン性配位子であってよい。L_1の総価数とＬｎの総価数が等しくなると、最終的に中性ランタニド錯体を形成することができる。L_1は、アニオン性配位子として作用することに加えて

、Ｌｎに配位する中性配位子として作用する追加の基を含むことができる。L_1は、単座であっても、二座であっても、多座であってもよく、ランタニド錯体中に、１つまたは複数の配位子L_1が存在していてもよい。いくつかの実施形態では、L_1は、架橋配位子であってよく、Ｌｎに配位して、二核性、三核性および多核性のランタニド錯体を形成することができる。架橋されたL_1のいくつかは、クリプタンドを形成することができ、Ｌｎに配位して、ランタニドクリプテートを合成することができる。L_2は、中性配位子であってよい。複数の配位子L_2が存在していてもよい。L_2は、同じでも異なっていてもよい。L_2は、単座であっても、二座であっても、多座であってもよく、ランタニド錯体中に、１つまたは複数の配位子L_2が存在していてもよい。いくつかの実施形態では、L_2は、架橋配位子であってよく、Ｌｎに配位して、二核性、三核性および多核性のランタニド錯体を形成することができる。架橋されたL_2のいくつかは、クリプタンドを形成することができ、Ｌｎに配位して、ランタニドクリプテートを合成することができる。

【０１２５】

図１０Ａ～１０Ｈは、本発明で狭帯域発光性単位として使用することができるランタニド錯体の例示的な誘導体を示している。いくつかの実施形態では、本明細書に記載の一般的モノマーを、エネルギーを選択されたランタニド錯体に移動させるエネルギー供与体として作用するように設計することができる。例えば、一般的モノマーの発光プロファイルは、ランタニド錯体の吸収プロファイルと重なっていてもよい。ランタニド錯体は、エネルギー移動を介して励起され、次に狭帯域発光の光（例えば、７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する）を発光することができる。エネルギー移動は、多様な方式で達成され得る。いくつかの実施形態では、ホモポリマー（例えばＰ１～Ｐ１０）、または一般的モノマー（例えば、Ｄ１、Ｄ２、および／またはＰ１～Ｐ１０のホモポリマーのモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０）を含むヘテロポリマーは、ランタニド錯体と化学的に結合することができ、縮合させてポリマードットにすることができる。特定の実施形態では、ホモポリマー（例えばＰ１～Ｐ１０）または一般的モノマー（例えば、Ｄ１、Ｄ２、および／またはＰ１～Ｐ１０のホモポリマーのモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０）を含むヘテロポリマーは、ランタニド錯体を含むホモポリマーまたはヘテロポリマーと化学的に架橋することができ、縮合させてポリマードットにすることができる。いくつかの実施形態では、一般的モノマー（例えば、Ｄ１、Ｄ２、および／またはＰ１～Ｐ１０のホモポリマーのモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０）を、ランタニド錯体との任意の組み合わせで共重合させることができる。エネルギー移動は、ポリマーおよびランタニド錯体のパッキングに少なくともある程度起因して、一般的モノマーとランタニド錯体の間で実現され得る。

【０１２６】

ランタニド錯体は、多様な方式でポリマーに添加することができる。例えば、図１０Ａは、ランタニド錯体を含むことができる狭帯域発光性ポリマーの模式的構造を示している。ランタニド錯体を使用すると、狭帯域発光性ホモポリマーを生成することができる。また、ランタニド錯体を、一般的ポリマーのいずれかと共重合させると、狭帯域発光性コポリマーまたは多成分ヘテロポリマーを合成することができる。ランタニド錯体を、狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーの側鎖で架橋すると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。いくつかの実施形態では、本発明は、ランタニド錯体を、ホモポリマーまたはヘテロポリマーのモノマーとして含むことができる。特定の実施形態では、ランタニド錯体は、例えばランタニド錯体に対するエネルギー供与体として作用することができる一般的モノマー（例えば、本明細書に記載のＤ１および／またはＤ２および／またはＤ２’モノマーおよび／またはＰ１～Ｐ１０のホモポリマーのモノマーおよび／またはＭ１～Ｍ１０は、一般的モノマーであり得る）を有する、ホモポリマーまたはヘテロポリマーの側鎖に連結することができる（例えば共有結合によって結合することができる）。また、ランタニド錯体を一般的モノマーと共重合させると、ヘテロポリマーを形成することができる。各実施形態では、一般的モノマーは、ルミネセンスであっても非ルミネセンスであってもよい。いくつかの実施形態では、一般的モノマーは、エネルギーを吸収することができ、エネルギーをランタニド錯体に直接的または間接的に（例えば、

本願の他所に記載のカスケード式エネルギー移動によって）移動させることができる。例えば、図１０Ａのｎによって表示されるポリマーの長さは、任意の適切なポリマー分子量（Ｍｗ）を生じるのに適した任意の長さを有するように設計することができる。Ｍｗは、例えば、５００～１，０００，０００の範囲をとり得る。

【０１２７】

図１０Ｂは、本発明のための狭帯域モノマーとして使用できるランタニド錯体の例示的な誘導体を示している。ユーロピウム（Ｅｕ）およびテルビウム（Ｔｂ）などの、ランタニド系列の多様な元素を使用することができる。図１０Ｂに示されているランタニド錯体モノマーは、R^1およびR^2が、限定されるものではないが、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、ジフェニル置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択される、示されているモノマーを含むことができる。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。当業者にはさらに理解される通り、一般的モノマー（Ｄ）および狭帯域金属錯体モノマーは、Ｄがｘで存在し、狭帯域モノマーが１－ｘで存在する比率で、ポリマー中に存在する。例えば、Ｄは、９０％すなわちｘ＝０．９で存在することができ、狭帯域モノマーは、１０％すなわち１－ｘ＝０．１で存在する。

【０１２８】

いくつかの実施形態では、ランタニド錯体を狭帯域発光性単位として使用して、従来の半導体ポリマーと化学的に架橋すると、狭帯域発光性ポリマードットを形成することができる。一般的な半導体ポリマーは、エネルギーを吸収し、そのエネルギーをランタニド錯体に移動させることができる。図１０Ｃは、一般的ホモポリマー（例えば、Ｐ１～Ｐ１０）の非限定的な例、ならびにホモポリマーＰ１～Ｐ１０の１つのタイプのモノマーおよび他のタイプのモノマー（例えば、Ｍ１～Ｍ１０）を含む一般的ヘテロポリマーの例を示している。一般的ポリマーは、選択されたランタニド錯体に対するエネルギー供与体として作用するように設計することができる。いくつかの実施形態では、一般的モノマー（例えば、ホモポリマーＰ１～Ｐ１０のモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０のモノマー）を含むホモポリマーまたはヘテロポリマーは、ランタニド錯体と化学的に結合することができ、ポリマードットに縮合することができる。特定の実施形態では、一般的モノマー（例えば、ホモポリマーＰ１～Ｐ１０のモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０のモノマー）を含むホモポリマーまたはヘテロポリマーを、ランタニド錯体と結合しているホモポリマーまたはヘテロポリマーと物理的にブレンドするか、または化学的に架橋し、縮合させてポリマードットにすることができる。いくつかの実施形態では、一般的モノマー（例えば、ホモポリマーＰ１～Ｐ１０のモノマー、および／またはＭ１～Ｍ１０のモノマー）は、ランタニド錯体との任意の組み合わせで共重合させることができる。エネルギー移動は、

ポリマーおよびランタニド錯体のパッキングに少なくともある程度起因して、一般的ポリマーとランタニド錯体の間で実現され得る。

【０１２９】

エネルギーをランタニド錯体に移動させることができるいくつかの例示的な一般的ポリマーを、図１０Ｃに示す。例えば、Ｐ１～Ｐ１０は、定義された長さｎを有する様々なモノマーのホモポリマーである。図１０ＣのＰ１～Ｐ１０のホモポリマーに関して、R^1、R^2、R^3およびR^4のそれぞれは、限定されるものではないが、Ｈ、Ｄ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、カルボン酸、フルオロアルキル、フルオロアリールおよびポリアルカレンオキシ（ｐｏｌｙａｌｋａｌｅｎｅｏｘｙ）からなる群から独立に選択することができる。いくつかの実施形態では、Ｒ基（例えば、R^1、R^2、R^3およびR^4）の２つは、架橋していてよい（例えば、共有結合によって一緒に連結されて、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル（ｈｅｔｅｒｃｙｃｌｏａｌｋｙｌ）、アリールまたはヘテロアリール（ｈｅｔｅｒａｒｙｌ）基などの環式基を形成することができる）。ＸおよびＺのそれぞれは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ－、－NR^5－、－PR^5－および－CR^5R^6－、－$CR^5R^6CR^7CR^8$－、－Ｎ＝CR^5－、－CR^5＝CR^6－、－Ｎ＝Ｎ－、および－（ＣＯ）－からなる群から独立に選択することができ、ここで、R^5、R^6、R^7およびR^8のそれぞれは、Ｈ、Ｄ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル、アリール、アルキレンオキシ、ポリアルカレンオキシ、アルコキシ、アリールオキシ、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。R^5、R^6、R^7およびR^8のいずれか２つは、架橋していてよい。特定の実施形態では、ポリマーは、芳香族であってよく、かつ紫外（ＵＶ）領域から近赤外（ＮＩＲ）領域、すなわち２００～１８００ｎｍの典型的な波長において高い吸光係数をもたらし、それにより２００～１８００ｎｍの領域の典型的な蛍光をもたらすのに適したコンジュゲーションの長さを有していてよい一般的モノマーを含む。ポリマーは、エネルギーを直接的または間接的に（例えば、カスケード式エネルギー移動によって）ランタニド錯体に移動させるのに良好な供与体であり得る。一般的モノマーは、２つより多くのタイプのモノマーを含有するホモポリマーまたはコポリマーまたはヘテロポリマーであるポリマーに含まれ得る。これらのポリマーは、線状、分岐、超分岐、樹状、架橋、ランダム、ブロック、グラフトまたは任意の構造タイプであり得る。また図１０Ｃに示されている通り、いくつかの例示的な一般的ポリマーは、他のタイプのモノマー（Ｍ１～Ｍ１０）を含む。Ｐ（一般的モノマー）およびＭ（別の一般的モノマー）のコポリマーは、ｘおよび１－ｘによって特徴付けられる適切な比で混合することができる。また、Ｍ８およびＭ９は、示されている通り、式C_nH_{2n+1}および０＜ｎ＜２０によって定義される範囲のアルキル基で置換されていてよい。

【０１３０】

ランタニド錯体には、多様な配位子を使用することができる。さらなる例は、例えば図１０Ｄに示されている。図１０Ｄは、β－ジケトン、ピラゾロン、イソオキサゾロン、カルボン酸、フタロシアニン、８－ヒドロキシキノリン、ピラゾール（ｐｙｒａｚｏｌ）ボレート、ポルフィリン、サリチルアルデヒド、フェニルサリチルアルデヒド、アデニン、プリン、２－（２－ヒドロキシフェニル）ベンゾチアジアゾール、２－（２－ヒドロキシフェニル）キノロン、１－ナフトール－２－カルボキシアルデヒド、ヒドロキシベンゾフェノン、１，２－ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン、ドロキシルフルオレノン、７－ヒドロキシインデン－１－オン、７－ヒドロキシ－３－フェニルインデン－１－オン、２－ヒドロキシ－ジメチルベンゼン－１，３－ジアミド、１，８－ビス（４－メチル－２－ヒドロキシ－ベンズアミド）－３，６－ジオキサオクタン、２－ヒドロキシ－Ｎ－メチルベンズアミド、ビス（２－ヒドロキシ－Ｎ－メチルベンズアミド）、およびトリ（２－ヒドロキシ－Ｎ－メチルベンズアミド）、８－ヒドロキシキナゾリン、８－ヒドロキシキノキサオリン、ヒドロキシベンゾオキサゾール、ヒドロキシ－２－フェニルベンゾオキサゾール、およびヒポキサンチン等を含むことができるアニオン性配位子L_1の非

限定的な例を示している。いくつかの実施形態では、L_1は、少なくとも１つの芳香環を有する。いくつかの実施形態では、L_1は、アリール基の２つの間に化学的な直接結合を有してビアリール基を形成するか、または縮合環系中に２つの環を有する。配位子は、複数のアリールを含む基（ｍｕｌｔｉ－ａｒｙｌ　ｇｒｏｕｐ）または縮合多環基を有することもできる。官能性アリール基を、アルキル、アリール、アミンおよび他の基によって架橋して、（半）大環状配位子を形成することができる。いくつかの実施形態では、架橋されたL_1配位子のいくつかは、クリプタンドを形成することができ、Ｌｎに配位して、ランタニドクリプテートを合成することができる。いくつかの実施形態では、配位子は、芳香環員の基（図１０Ｆのアニオン性－中性配位子ＩＩ）を含むことができる。示されている通り、A_1～A_4は、環員であってよく、置換または非置換アリール部分および置換または非置換ヘテロアリール（例えば、アズレン）部分から独立に選択することができる。いくつかの実施形態では、各Ｒ’、Ｒ’’およびＲ’’’基は、Ｈ、置換または非置換アルキル、置換または非置換ヘテロアルキル、置換または非置換ヘテロアリール、ハロゲン、シアノ（ＣＮ）、置換または非置換アリール、置換または非置換フルオロアルキル、置換または非置換フルオロアリール、置換または非置換アルコキシ、置換または非置換ヘテロアリール、およびアシルから独立に選択することができる。

【０１３１】

図１０Ｅは、アニオン性配位子L_1における、いくつかの置換されている基の非限定的な例を示している。いくつかの実施形態では、R_1～R_{40+n}は、Ｈ、Ｄ、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、アルコキシ、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（OCH_2CH_2）$_n$ＯＨ、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルから独立に選択することができるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、およ

び７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１３２】

図１０Ｆは、中性配位子L_2の非限定的な例を示している。いくつかの実施形態では、L_2には、置換または非置換ピリジン、置換または非置換ビピリジン、置換または非置換トリピリジン、置換または非置換１，１０－フェナントロリン、置換または非置換ホスフィン酸化物、置換または非置換ビ（ホスフィン酸化物）、置換または非置換トリ（ホスフィン酸化物）、置換または非置換４－（４，６－ジ（１Ｈ－ピラゾール－１－イル）－１，３，５－トリアジン－２－イル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチルベンゼンアミンが含まれていてよく、ここで、置換されている基R_{41}～R_{67}は、水素（Ｈ）、重水素（Ｄ）、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、アルコキシ、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および$-(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルから独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－

ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。Ｒ’基およびＲ’’基は各々、Ｈ、置換または非置換アルキル、置換または非置換ヘテロアルキル、置換または非置換ヘテロアリール、ハロゲン、置換または非置換アリール、置換または非置換フルオロアルキル、置換または非置換フルオロアリール、置換または非置換アルコキシ、置換または非置換ヘテロアリールから独立に選択される。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。L_2は、アルキル、アリール、アミン、およびR_1～R_{41+n}からの他の基によって架橋され、そして、クリプタンドを形成する可能性があり、このクリプタンドは、Ｌｎに配位して、ランタニドクリプテートを合成することができる。

【０１３３】

ポリマーおよびランタニド錯体を作製する方法は、一般に当技術分野で周知である。図１０Ｇは、例えば、一般的モノマーを供与体として含み、ランタニド錯体を発光のために含むことができる狭帯域発光性ポリマーを作製するための例示的なスキームを提供する。図１０Ｇに示されている方法では、一般的モノマーとランタニド錯体の両方がアミノ基を含み、このアミノ基を、アミン反応性ポリマーで共有結合により架橋すると、狭帯域発光性ポリマードットを調製するための、ランタニド錯体がグラフトされたポリマーを形成することができる。示されている通り、多様なランタニドイオンが、配位子と錯体を形成してランタニド錯体を形成することができ、例えば、Ｌｎは、Ｃｅ（ＩＩＩ）、Ｐｒ（ＩＩＩ）、Ｎｄ（ＩＩＩ）、Ｓｍ（ＩＩＩ）、Ｅｕ（ＩＩＩ）、Ｔｂ（ＩＩＩ）、Ｄｙ（ＩＩＩ）、Ｈｏ（ＩＩＩ）、Ｅｒ（ＩＩＩ）、Ｔｍ（ＩＩＩ）またはＹｂ（ＩＩＩ）であり得る。いくつかの実施形態では、ランタニドイオンは、Ｅｕ（ＩＩＩ）またはＴｂ（ＩＩＩ）であってよい。図１０Ｈは、ランタニド錯体を有するポリマーを作製する別の例示的な方法を示している。例えば、$Ln(TTA)_3Phen-NH_2$および$Ln(DPA)_2DPA-NH_2$は、いずれかの錯体上のNH_2基と反応することによって、ポリマー側鎖に結合することができる。

【０１３４】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ペリレンおよびその誘導体をモノマーとして含む。ペリレン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ペリレン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１３５】

図１１Ａは、本発明で狭帯域モノマーとして使用することができる例示的なペリレン誘導体を示している。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}、R^{2D}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。一例として括弧によ

って示されている通り、モノマーを、ポリマーに組み込むことができ、かつ／またはR^{2B}およびR^{2C}基に結合することによって、ポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。特定の実施形態では、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}およびR^{2D}のそれぞれは、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、アルキル置換チオフェニル、フッ素（Ｆ）、シアノ（ＣＮ）およびトリフルオロ（CF_3）からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１３６】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、シアニンおよびその誘導体をモノマーとして含む。シアニン誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、それらの拡張系および類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。シアニン誘導体は、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。先のＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。

【０１３７】

図１１Ｂは、本発明で狭帯域モノマーとして使用することができる例示的なシアニン誘導体の一組を示している。狭帯域モノマーを、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}、R^{2D}、R^{2E}、R^{2F}、R^{2G}、R^{3A}、R^{3B}、R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、R^{6A}、R^{6B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。特定の実施形態では、R^{2A}、R^{2B}、R^{2C}、R^{2D}、R^{2E}、R^{2F}、R^{2G}、R^{3A}およびR^{3B}のそれぞれは、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。R^{4A}およびR^{4B}は、水素、重水素、アルキル、アリール、アセチル、ヒドロキシルおよびフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－ア

ルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。特定の実施形態では、R^{6A}およびR^{6B}のそれぞれは、アルキル、フェニル、およびアルキル置換フェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１３８】

図１１Ｃは、本発明で狭帯域モノマーとして使用することができる例示的なシアニン誘導体の別の組を示している。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。X^1およびX^2のそれぞれには、酸素、硫黄、セレンおよび$-C(CH_3)_2$が含まれ得るが、これらに限定されない。特定の実施形態では、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^3、R^{3A}、R^{3B}、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9およびR^{10}のそれぞれは、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１３９】

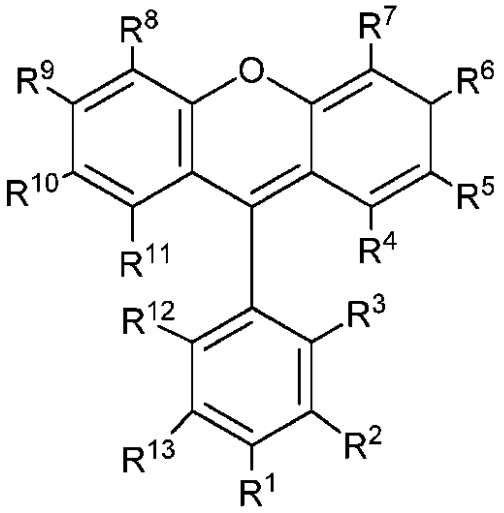
図１１Ｄは、本発明で狭帯域モノマーとして使用することができる例示的なシアニン誘導体の別の組を示している。狭帯域モノマーを、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{3C}、R^{3D}、R^4、R^{5A}、R^{5B}、R^6、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。X^1およびX^2のそれぞれには、酸素、硫黄、セレンおよび$-C(CH_3)_2$が含まれ得るが、これらに限定されない。特定の実施形態では、R^{1A}、R^{1B}、R^{2A}、R^{2B}、R^{3A}、R^{3B}、R^{3C}およびR^{3D}のそれぞれは、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、R^4は、水素、重水素、アルキル、アリール、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、R^{5A}およびR^{5B}のそれぞれは、水素、重水素、アルキル、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシル、ハロゲン化物、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４

－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。特定の実施形態では、R^6は、水素、重水素、アルキル、シアノ、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシル、ハロゲン化物、フェニル、アルキル置換フェニル、アルキル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニル、およびアルキル置換チオフェニルからなる群から選択することができるが、これらに限定されない。アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、および３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。

【０１４０】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、ローダミンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含むことができる。ローダミンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、ローダミン拡張系およびローダミン類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。ローダミンに基づくモノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。ローダミンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含むＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満であってよい。本発明に対して、多様な他のローダミン誘導体を使用することができる。いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２６】



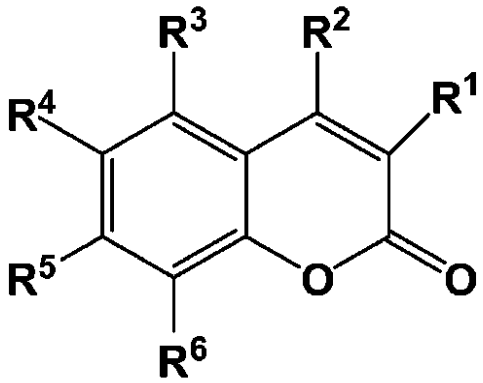
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}およびR^{13}のそれぞれは、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、チオシアネート、イソチオシアネート、スルファイト、カルボキシル、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、直鎖状または分枝鎖アルキル、ヒドロキシルアルキル、アラルキル、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレン、アルコキシ、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－$(OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択することができるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェ

ニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。狭帯域モノマーを、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}およびR^{13}、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーにおいて共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１４１】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、クマリンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。クマリンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、クマリン拡張系およびクマリン類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。クマリンに基づくモノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。クマリンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を含むＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。本発明に対して、多様な他のクマリン誘導体を使用することができる。いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２７】



を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7のそれぞれは、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、チオシアネート、イソチオシアネート、スルファイト、カルボキシル、アミノ、スルフィド

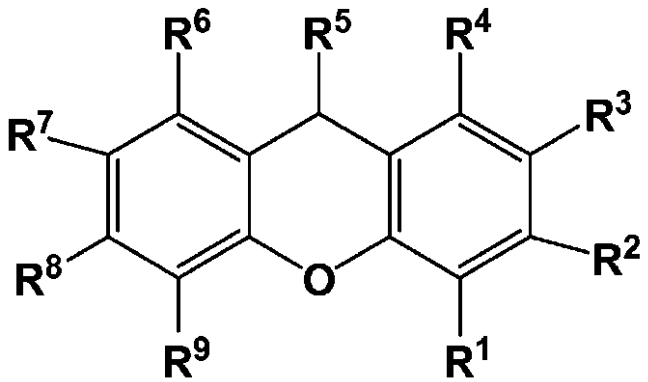
、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、直鎖または分枝鎖アルキル、ヒドロキシルアルキル、アラルキル、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレン、アルコキシ、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_n$ＯＨ、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオキサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、Ｃ$_n$Ｈ$_{2n+1}$、またはＣ$_n$Ｆ$_{2n+1}$、または－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$［ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$］$_n$－ＯＣＨ$_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。狭帯域モノマーを、Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^3、Ｒ^4、Ｒ^{5}およびＲ^6、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１４２】

いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔを作製するための狭帯域発光性ポリマーは、キサンテンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を狭帯域モノマーとして含む。キサンテンに

基づくモノマーおよびそれらの誘導体には、それらのアルキル誘導体、アリール誘導体、アルキン誘導体、芳香族誘導体、アルコキシド誘導体、アザ誘導体、キサンテン拡張系およびキサンテン類似体が含まれるが、これらに限定されない。狭帯域発光性ポリマーは、任意の他のモノマーを含むこともできる。キサンテンに基づくモノマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を呈することができるように、エネルギー受容体であってよい。狭帯域発光性発色団ポリマーは、良溶媒中では広帯域発光を呈しても狭帯域発光を呈してもよい。しかし、それらのナノ粒子形態は、狭帯域発光をもたらす。キサンテンに基づくモノマーおよびそれらの誘導体を含むＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、７０ｎｍ未満である。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、６０ｎｍ未満、５０ｎｍ未満、４０ｎｍ未満、３０ｎｍ未満、または２０ｎｍ未満である。本発明に対して、多様な他のキサンテン誘導体を使用することができる。いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化２８】



を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8およびR^9のそれぞれは、水素、重水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、チオシアネート、イソチオシアネート、スルファイト、カルボキシル、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、直鎖または分枝鎖アルキル、ヒドロキシルアルキル、アラルキル、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレン、アルコキシ、アリール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリール、およびポリアルカレン（例えばメトキシエトキシエトキシ、エトキシエトキシ、および－（$OCH_2CH_2)_nOH$、ｎ＝１～５０）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ビピリジル　トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ピラジニル、ベンゾオキサジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾオ

キサジゾリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換ベンゾチアジゾリル、フルオレニル、アルキル-（アルコキシ-、アリール-、フルオロアルキル-、フルオロアリール-）置換フルオレニル、トリフェニルアミニル置換フルオレニル、ジフェニルアミニル置換フルオレニル、アルキル置換カルバゾリル、アルキル置換トリフェニルアミニルおよびアルキル置換チオフェニルからなる群から独立に選択されるが、これらに限定されない。例示的な実施形態として、アルキル置換フェニルには、２－アルキルフェニル、３－アルキルフェニル、４－アルキルフェニル、２，４－ジアルキルフェニル、３，５－ジアルキルフェニル、３，４－ジアルキルフェニルが含まれ得る。アルキル置換フルオレニルには、９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、６－アルキル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、７－トリフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニル、および７－ジフェニルアミニル－９，９－ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、Ｎ－アルキル置換カルバゾリル、６－アルキル置換カルバゾリル、および７－アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、４’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’－アルキル置換トリフェニルアミニル、３’，４’－ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および４’，４’’－アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、２－アルキルチオフェニル、３－アルキルチオフェニル、および４－アルキルチオフェニルが含まれ得る。アルキル置換基は、C_nH_{2n+1}、またはC_nF_{2n+1}、または$-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$を含むことができ、ここでｎは、１～２０である。いくつかの実施形態では、ｎは、１～５０の間であってもよく、また、それを超えていてもよい。狭帯域モノマーを、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8およびR^9、またはこれらの組合せへの少なくとも１つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、ポリマーに共重合させることによって）、かつ／またはポリマーの骨格、末端もしくは側鎖に共有結合により結合させることができる。

【０１４３】

いくつかの実施形態では、これらの狭帯域発光性モノマーを、従来の半導体ポリマーの骨格に組み込むと、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。この実施形態では、狭帯域発光性モノマーを、フルオレンモノマー、フェニレンビニレンモノマー、フェニレンモノマー、ベンゾチアジアゾールモノマー、チオフェンモノマー、カルバゾールモノマー、および任意の他のモノマーなどの他のモノマーと共重合させると、狭帯域発光性ポリマーを形成することができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性単位を、従来の半導体ポリマーの側鎖に化学的に連結させると、狭帯域発光性ポリマーを得ることができる。この実施形態では、従来のルミネセンス半導体ポリマーには、フルオレンポリマー、フェニレンビニレンポリマー、フェニレンポリマー、ベンゾチアジアゾールポリマー、チオフェンポリマー、カルバゾールフルオレンポリマーおよびそれらのコポリマー、ならびに任意の他の従来の半導体ポリマーが含まれるが、これらに限定されない。

【０１４４】

いくつかの実施形態では、骨格の狭帯域モノマー（または側鎖の狭帯域発光性単位）の、ポリマー中の他のモノマーに対する比を調節して、狭帯域発光性Ｐｄｏｔを得ることができる。本明細書でさらに提供される通り、この比は、当業者に理解される多様な方式で記載することができる。例えば、本発明のポリマー中のモノマーは、ｘおよび１－ｘ、またはｘ＋ｙ＋ｚ＝１であるｘ、ｙおよびｚで識別され得る。あるいは、この比は、ＸおよびＹと記載することもでき、その場合、比はＸ／（Ｘ＋Ｙ）であり得る。別の方式では、この比は、ポリマー中のモノマーの数（ｎ）に関して識別することができる（例えば、あるモノマーは０．０２ｎであり得、第２のモノマーは０．４５ｎであり得、第３のモノマーは０．０３ｎであり得、第４のモノマーは０．５ｎであり得る）。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：１０００である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：５００である。いくつか

の実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：１００である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：９０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：８０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：７０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：６０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：５０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：４５である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：４０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：３５である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：３０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：２５である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：２０である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー対他のモノマーの比は、１：１５である。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性モノマー他のモノマーの比は、１：１０、１：９、１：８、１：７、１：６、１：５、１：４、１：３、１：２、１：１、１：０．５、１：０．１、またはそれを超える。使用されるモノマーに応じて、多様な比を最適化して、狭帯域発光を得ることができる。特定の実施形態では、狭帯域モノマー対一般的モノマーの比は、約１未満：１、約０．８未満：１、約０．６未満：１、約０．５未満：１、約０．４未満：１、約０．３未満：１、約０．２未満：１、約０．１未満：１、約０．０８未満：１、約０．０６未満：１、約０．０４未満：１、または約０．０２未満：１である。実施例１および図１３は、狭帯域モノマーの濃度を調節することによって狭帯域発光を得るための例示的な手法を記載している。

【０１４５】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマー（すなわち狭帯域モノマーを含むポリマー）は、テトラヒドロフラン溶液中のある疎水性ポリマーなどのように、良溶媒中で狭帯域発光を有することができる。これらのポリマーを、水中でＰｄｏｔナノ粒子に形成した後、Ｐｄｏｔはまた、狭帯域発光を呈する。この実施形態では、ナノ粒子の形成によって、発光帯域幅の明白な変化は引き起こされない。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、ＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１４６】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマー（すなわち狭帯域モノマーを含むポリマー）は、テトラヒドロフラン溶液中のある疎水性ポリマーなどのように、良溶媒中で広帯域発光を呈する場合がある。しかし、これらのポリマーを水中でＰｄｏｔナノ粒子に形成した後、Ｐｄｏｔは、狭帯域発光を呈する。良溶媒中では、疎水性の半導体ポリマーは、典型的に延伸棒（ｅｘｔｅｎｄｅｄ　ｒｏｄ）のような立体配座をとり、その鎖間エネルギー移動は非効率的であり。ポリマーを凝集ナノ粒子に高密度に充填すると、粒子内エネルギー移動および鎖間エネルギー移動は、ナノ粒子形態でははるかにより効率的なので、したがって得られるＰｄｏｔは、狭帯域発光を有する。実施例３および４、図１５および１６は、このようなポリマーおよびＰｄｏｔの合成および設計の例を説明している。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。い

くつかの実施形態では、水中のＰｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１４７】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマー（すなわち狭帯域モノマーを含むポリマー）は、トルエン溶液中のある疎水性ポリマーなどのように、良溶媒中で狭帯域発光を有することができる。しかし、これらのポリマーを、ナノ粒子沈殿を使用して水中でＰｄｏｔナノ粒子に形成した後、骨格の複雑な折り畳み挙動、形態の不規則化、および鎖凝集に起因して、Ｐｄｏｔは広帯域発光を呈する。この実施形態では、狭帯域Ｐｄｏｔは、ポリマーからの狭帯域発光を維持することができるミニエマルション法を使用して調製され得る。いくつかの実施形態では、ミニエマルションによって形成されたＰｄｏｔの発光ＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中の発光ＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中の発光ＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中の発光ＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中の発光ＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、水中の発光ＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１４８】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、従来の広帯域半導体ポリマーと物理的にブレンドされているか、またはそれと化学的に架橋されている狭帯域発光性ポリマーを含むことができる。いくつかの実施形態では、従来の半導体ポリマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を有するように、エネルギーを狭帯域発光性ポリマーに移動させることができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマーは、２つもしくは２つより多くの広帯域ポリマーと化学的に架橋されていてもよい（図３１Ａ）。広帯域ポリマーは、エネルギー供与体であってよく、狭帯域発光性ポリマーは、エネルギー受容体であってよい。多段階エネルギー移動は、ポリマードットが狭帯域発光をもたらすように、広帯域ポリマーから狭帯域発光性ポリマーに向かって生じる。ポリマー間の化学的架橋は、ハロホルミル、ヒドロキシル、アルデヒド、アルケニル、アルキニル、無水物、カルボキサミド、アミン、アゾ化合物、カルボネート、カルボキシレート、カルボキシル、シアネート、エステル、ハロアルカン、イミン、イソシアネート、ニトリル、ニトロ、ホスフィノ、ホスフェート、ホスフェート、ピリジル、スルホニル、スルホン酸、スルホキシド、チオール基などの官能性反応基を使用することができる。これらの官能基を、各ポリマー鎖の側鎖および／または末端に結合させることができる。

【０１４９】

広帯域半導体ポリマーに対する狭帯域発光性ポリマーの濃度を調節して、狭帯域発光ＦＷＨＭ、高い蛍光量子収率、望ましい蛍光寿命などの狭帯域発光性Ｐｄｏｔの蛍光性能を、最大にすることができる。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１５０】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、他の狭帯域発光性種と化学的に架橋された従来の広帯域半導体ポリマーを含むことができる。狭帯域発光性種には、小有機色素分子、金属錯体、金属クラスター、ランタニド錯体が含まれるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、半導体ポリマーは、最終的なＰｄｏｔが狭帯域発光を有するように、エネルギーを狭帯域発光性種に移動させることができる。半導体ポリマーに対する狭帯域発光性種の濃度を調節して、狭帯域発光ＦＷＨＭ、高い蛍光量子収率、望ましい蛍光寿命などの狭帯域発光性Ｐｄｏｔの蛍光性能を最大にすることができる。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１５１】

特定の一実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、無機量子ドットと共に包埋されたポリマードットを含むことができる。いくつかの実施形態では、半導体ポリマーは、最終的な複合Ｐｄｏｔが狭帯域発光を有するように、エネルギーを量子ドットに移動させることができる。実施例９および図２６～２８は、狭帯域発光を得るために無機量子ドットと共に包埋されたＰｄｏｔを説明している。半導体ポリマーに対する量子ドットの濃度を調節して、狭帯域発光ＦＷＨＭ、高い蛍光量子収率などの狭帯域発光性Ｐｄｏｔの蛍光性能を最大にすることができる。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約７０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約５０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４５ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約４０ｎｍ未満である。いくつかの実施形態では、複合Ｐｄｏｔの発光のＦＷＨＭは、約３５ｎｍ未満であるか、または３０ｎｍ、２５ｎｍ、２４ｎｍ、２３ｎｍ、２２ｎｍ、２１ｎｍ、２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、もしくはそれ未満である。

【０１５２】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、小有機色素分子、金属錯体および任意のその組合せと化学的に架橋されている狭帯域発光性発色団ポリマーを含む。これらの色素または金属錯体は、酸素検知能、イオン検知能、グルコース検知能、神経伝達物質検知能、薬物検知能、代謝産物検知能、タンパク質検知能、信号伝達分子検知能、毒素検知能、ならびにＤＮＡおよびＲＮＡ検知能などの検知機能を有することができる。

【０１５３】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、発光色を調整し、量子収率および光安定性を改善する等のために、例えば無機ルミネセンス材料を含む他の成分と物理的に混合されているか、またはそれと化学的に架橋されている狭帯域発光性半導体ポリマーを含むこともできる。

【０１５４】

狭帯域発光を有する発色団ポリマードットの官能化およびバイオコンジュゲート

いくつかの実施形態では、本発明は、官能基で官能化されている狭帯域発光性Ｐｄｏｔを提供する。本明細書で使用される場合、用語「官能基」は、任意の安定な物理的または化学的な会合などによって発色団ポリマードットに結合し、それによって発色団ポリマードットの表面を、コンジュゲーションまたはバイオコンジュゲーションに利用可能にする

ことができる任意の化学的単位を指す。いくつかの実施形態では、官能基は、疎水性官能基であってよい。疎水性官能基の例には、アルキン、歪んだアルキン、アジド、ジエン、アルケン、シクロオクチンおよびホスフィン基（クリック化学のため）が含まれるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、官能基は、親水性官能基であってよい。親水性官能基の例には、カルボン酸またはその塩、アミノ、メルカプト、アジド、ジアゾ、アルデヒド、エステル、ヒドロキシル、カルボニル、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、シアネート、スクシンイミジルエステル、その置換誘導体が含まれるが、これらに限定されない。このような官能基は、例えばバイオコンジュゲート技術の技術者によって見出され得る（Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ、Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ、１９９６年またはその後の版）。この文献の内容は、その全てがあらゆる目的で参考として本明細書に援用される。

【０１５５】

いくつかの実施形態では、官能基は、狭帯域発光性発色団ポリマーの骨格、側鎖または末端単位との共有結合によって作成され得る。したがって、得られたポリマードットは、狭帯域発光を呈すると同時に、バイオコンジュゲーションのための官能基を有する。このような官能基は、例えばバイオコンジュゲート技術の技術者によって見出され得る（Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ、Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ、１９９６年またはその後の版）。この文献の内容は、その全てがあらゆる目的で参考として本明細書に援用される。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、官能基を１つだけ有することができる。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、官能基を２つだけ有することができる。２つの官能基は、同じでも異なっていてもよい。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、官能基を３つだけ有していてもよく、また、３つより多く有していてもよい。３つまたはそれを超える数の官能基は、同じでも異なっていてもよい。

【０１５６】

いくつかの実施形態では、本発明は、前述の狭帯域発光性発色団ポリマードットおよび生体分子を含むバイオコンジュゲートを提供し、ここで生体分子は、官能基によって直接的または間接的にポリマードットに結合している。バイオコンジュゲートは、生物学的粒子、例えばウイルス、細菌、細胞、生物学的または合成の小胞（例えばリポソーム）と会合している、前述の狭帯域発光性発色団ポリマードットも含む。用語「生体分子」は、合成のまたは天然に存在するタンパク質、糖タンパク質、ペプチド、アミノ酸、代謝産物、薬物、毒素、核酸、ヌクレオチド、炭水化物、糖、脂質、および脂肪酸等を説明するために使用される。望ましくは、生体分子は、共有結合を介して狭帯域発光性発色団ポリマードットの官能基に結合している。例えば、ポリマードットの官能基がカルボキシル基である場合、カルボキシル基をタンパク質生体分子のアミン基で架橋することによって、タンパク質生体分子をポリマードットに直接結合させることができる。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、生体分子が１つだけ結合していてよい。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、生体分子が２つだけ結合していてよい。２つの生体分子は、同じでも異なっていてもよい。いくつかの実施形態では、各狭帯域発光性ポリマードットは、生体分子が３つだけ、もしくは３つより多くの生体分子が結合していてよい。３つまたは３つより多くの生体分子は、同じでも異なっていてもよい。いくつかの実施形態では、生体分子コンジュゲーションは、狭帯域発光性Ｐｄｏｔの発光特性を実質的に変化させない。例えば、バイオコンジュゲーションは、発光スペクトルを広げず、蛍光量子収率を低減せず、光安定性等も変化させない。

【０１５７】

狭帯域発光を有する発色団ポリマードットを調製する方法

本明細書に記載のポリマーの合成には、多様な重合反応を使用することができる。例えば、ホモポリマーおよび多成分コポリマーまたはヘテロポリマーを含む半導体ポリマーは、多様な異なる反応を使用して合成することができる。半導体ポリマーを合成するための反応の非限定的な例には、Ｈｅｃｋ、ＭｃｍｕｒｒａｙおよびＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ、

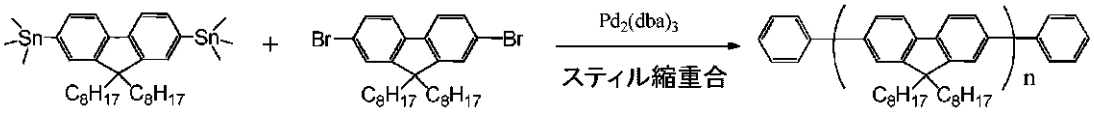
Ｗｉｔｔｉｇ、Ｈｏｒｎｅｒ、鈴木－宮浦、薗頭、山本、ならびにスティルカップリング反応等が含まれる。電解重合、酸化重合などの他の重合戦略を用いて、半導体ポリマーを作製することもできる。さらに、マイクロ波支援重合は、より時間がかからず、しばしばより高い分子量および収率を得ることができる。

【０１５８】

前述の重合反応のいくつかを、例えば、例としてポリフルオレンおよびその誘導体の合成を使用することによって、以下に示す。以下の例は、ホモポリマーを示しているが、ヘテロポリマーまたはコポリマーを合成するための反応は、出発モノマーが異なる点を除いて類似している。これらの反応を使用すると、本発明に記載の個々の単位またはモノマーから、様々なポリマーを形成することができる。モノマー、およびモノマー上の置換基（本明細書に記載の置換基など）のいずれも、一般に当技術分野で周知の標準合成法を使用して作製することができる。

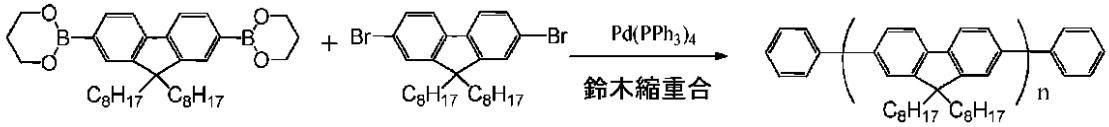
１）共役ポリマーを合成するためのスティル縮重合。

【化２９】



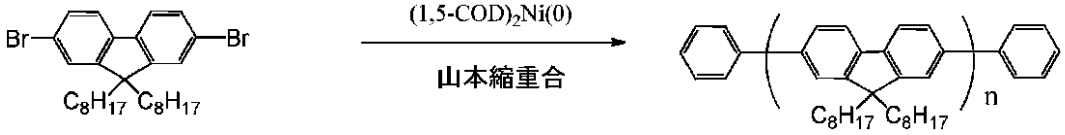
２）共役ポリマーを合成するための鈴木縮重合。

【化３０】



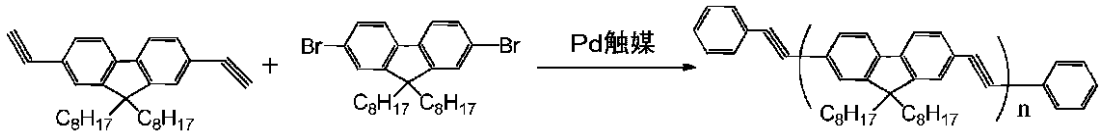
３）共役ポリマーを合成するための山本縮重合。

【化３１】



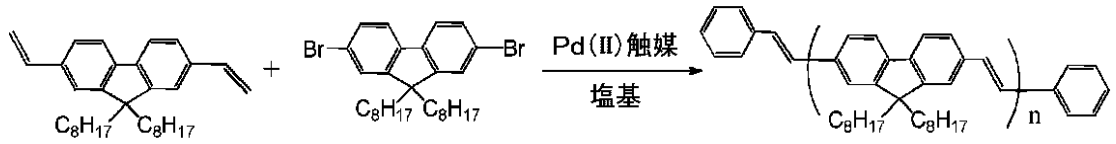
４）共役ポリマーを合成するための薗頭縮重合。

【化３２】



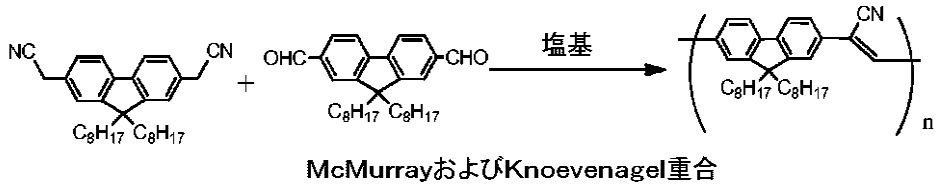
５）共役ポリマーを合成するためのＨｅｃｋ反応。

【化３３】



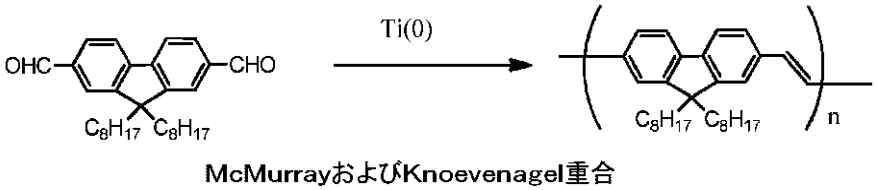
６）共役ポリマーを合成するためのＭｃｍｕｒｒａｙおよびＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応。

【化３４】



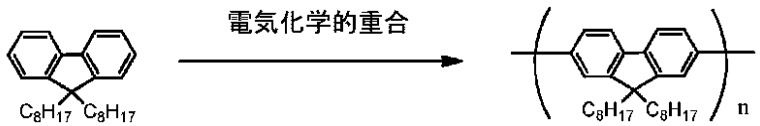
７）共役ポリマーを合成するためのＭｃｍｕｒｒａｙおよびＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応。

【化３５】



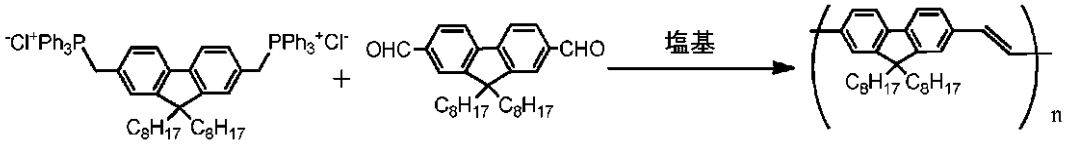
８）共役ポリマーを合成するための電解重合。

【化３６】



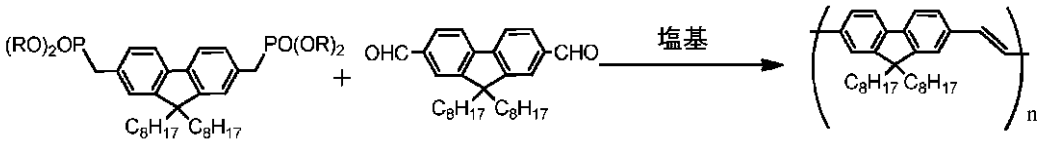
９）共役ポリマーを合成するためのＷｉｔｔｉｇ反応。

【化３７】



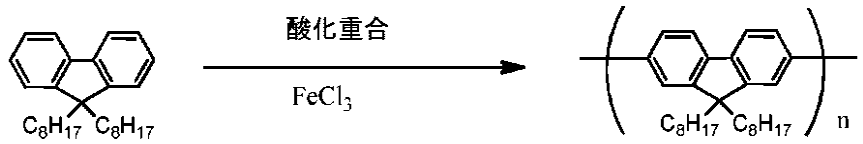
１０）共役ポリマーを合成するためのＨｏｒｎｅｒ－Ｗａｄｓｗｏｒｔｈ－Ｅｍｍｏｎｓ反応。

【化３８】



１１）共役ポリマーを合成するための酸化重合。

【化３９】



【０１５９】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性発色団ポリマードットは、溶媒混合法を使用することによって調製することができる。溶媒混合法は、良溶媒（テトラヒドロフランなど）中の発色団ポリマーの溶液を、混和性溶媒（水など）と急速に混合して、ポリマーをナノ粒子形態に折り畳むことを含み、良溶媒を除去した後に、Ｐｄｏｔを得ることができる。いくつかの実施形態では、狭帯域発光性ポリマードットは、エマルションまたはミニエマルション法によって、界面活性剤が存在する状態で２つの不混和性液相（水および別の不混和性有機溶媒など）を含む混合物をせん断することに基づいて調製することもできる。

【０１６０】

一態様では、本発明は、ポリマードットを作製する方法を含むことができる。この方法は、引き延ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む発色団ポリマーを含む、溶媒溶液を提供するステップと、発色団ポリマーを含む溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む縮合発色団ポリマーを形成するステップとを含むことができる。別の態様では、本発明は引き延ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、約７０ｎｍ超の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有する発光スペクトルを含む発色団ポリマーを含む、溶媒溶液を提供するステップと、発色団ポリマーを含む溶媒溶液を、混和性溶媒と混合して、約７０ｎｍ未満のＦＷＨＭを有する発光スペクトルを含む縮合発色団ポリマーを形成するステップとを含む、ポリマードットを作製する方法を含むことができる。

【０１６１】

いくつかの実施形態では、ポリマードットは、例えば、同じポリマー鎖上の狭帯域モノマーと、１つまたは複数の一般的モノマーとの間の鎖内エネルギー移動を有する縮合ポリマーナノ粒子として作製することができる。本発明はさらに、２つもしくは２つより多くのポリマー鎖を一緒に物理的にブレンドし、かつ／または化学的に架橋することによってポリマードットを作製する方法を含むことができる。例えば、ポリマードットは、鎖間エネルギー移動を有することができ、ここで縮合ポリマーナノ粒子は、一緒に物理的にブレンドされ、かつ／または化学的に架橋されている２つもしくは２つより多くのポリマー鎖を含むことができる。鎖間エネルギー移動では、鎖の１つは、狭帯域モノマーを含むことができ、別の鎖は、エネルギー受容体である狭帯域モノマーに対して、エネルギー供与体として作用し得る１つまたは複数の一般的モノマーを含むことができる。前述の作製方法で提供される通り、狭帯域発光ポリマードット（例えば、ＦＷＨＭが７０ｎｍ未満であるポリマードット）を生成するために、良溶媒中の広帯域ポリマー鎖（例えば、ＦＷＨＭが７０ｎｍを超えるポリマー）は、縮合されていてよく、物理的にブレンドされ、かつ／または架橋されていてもよい。ポリマードットのいくつかは、鎖内および鎖間の両方のエネルギー移動を有するように作製され得る。ある場合には、鎖内および鎖間エネルギー移動

の組合せは、ポリマードットの量子収率を増大させることができる。特定の実施形態では、最終的なＰｄｏｔは、狭帯域モノマーへのエネルギー移動に起因して、狭帯域発光を呈することができる。

【０１６２】

狭帯域発光を有する発色団ポリマードットを使用する方法

本発明はさらに、本明細書に記載の狭帯域発光性ポリマードットを使用する方法を提供する。例えば、本発明は、限定されるものではないが、フローサイトメトリー、蛍光活性化分取、免疫蛍光、免疫組織化学的検査、蛍光多重化、単一分子画像化、単一粒子追跡、タンパク質の折り畳み、タンパク質回転動力学、ＤＮＡおよび遺伝子解析、タンパク質分析、代謝産物分析、脂質分析、ＦＲＥＴに基づくセンサー、高速大量処理スクリーニング、細胞検出、細菌検出、ウイルス検出、バイオマーカー検出、細胞画像化、インビボ画像化、生体直交型標識化、クリック反応、蛍光に基づく生物学的アッセイ、例えば免疫アッセイおよび酵素に基づくアッセイ、ならびに生物学的アッセイおよび測定における多様な蛍光技術を含む多様な用途のために、新規分類の蛍光プローブとしての狭帯域発光性ポリマードットおよびそれらのバイオコンジュゲートを使用する、蛍光に基づく検出方法を提供する。特定の態様では、本明細書に開示のポリマードットは、多様な波長範囲にわたって多重化することを含む検出方法に対して使用することができる。

【０１６３】

一態様では、本発明は、本明細書に記載のポリマードット集団を、被験体に投与するステップと、ポリマードット集団の少なくとも１つのポリマードットを、例えば画像化系で励起するステップとを含む、ポリマードットを画像化する方法を提供する。この方法は、ポリマードット集団の、少なくとも１つの励起されたポリマードットからの信号を検出するステップをさらに含むことができる。本明細書でさらに記載する通り、ポリマードットを、組成物として投与することができる。

【０１６４】

別の態様では、本発明は、ポリマードットでの多重検出の方法を含む。この方法は、ポリマードットを、約７０ｎｍ未満の半値全幅（ＦＷＨＭ）を有するスペクトルの光を通過させるように構成されたフィルターを含む検出器系を用いて検出するステップを含むことができ、ここでポリマードットは、狭帯域モノマーを含む縮合発色団ポリマーを含み、縮合発色団ポリマーは、フィルターを実質的に通過する発光スペクトルを有する。特定の実施形態では、ＦＷＨＭは、約６０ｎｍ未満、約５０ｎｍ未満、約４０ｎｍ未満、約３０ｎｍ未満、または約２０ｎｍ未満である。本明細書でさらに記載する通り、本発明のポリマードットは、例えば、ＢＯＤＩＰＹおよび／もしくはＢＯＤＩＰＹ誘導体モノマー、スクアラインおよび／もしくはスクアライン誘導体、金属錯体および／もしくは金属錯体誘導体モノマー、ポルフィリンおよび／もしくはポルフィリン誘導体モノマー、フタロシアニンおよび／もしくはフタロシアニン誘導体モノマー、ランタニド錯体および／もしくはランタニド錯体誘導体モノマー、ペリレンおよび／もしくはペリレン誘導体モノマー、シアニンおよび／もしくはシアニン誘導体モノマー、ローダミンおよび／もしくはローダミン誘導体モノマー、クマリンおよび／もしくはクマリン誘導体モノマー、ならびに／またはキサンテンおよび／もしくはキサンテン誘導体モノマーなどの狭帯域モノマーを含むホモポリマーまたはヘテロポリマーを含むことができる。狭帯域単位は、例えば、ポリマードット内に包埋されているか、またはポリマードットに結合している狭帯域モノマーまたは蛍光ナノ粒子であり得る。蛍光ナノ粒子は、例えば、量子ドットであってよい。狭帯域単位は、本発明のポリマードットにおいて狭帯域発光をもたらすポリマーまたは蛍光色素分子を含むこともできる。

【０１６５】

本発明はまた、本明細書に記載のポリマードットを被験体に投与して、診断および／または治療適用を容易にするための方法および組成物を提供する。一態様では、本発明は、ポリマードット組成物を投与する方法を提供する。この方法は、本明細書に記載のポリマードット組成物を、被験体に投与するステップを含むことができる。被験体には、マウス

、ラット、ウサギ、ヒトまたは他の動物が含まれ得るが、これらに限定されない。特定の実施形態では、組成物は、ポリマードット集団および薬学的に許容される賦形剤を含むことができる。本発明で有用な薬学的賦形剤には、結合剤、充填剤、崩壊剤、滑沢剤、コーティング、甘味剤、フレーバーおよび着色剤が含まれるが、これらに限定されない。当業者は、本発明に対して他の薬学的賦形剤が有用であることを認識する。

【０１６６】

本発明のポリマードットは、毎時間、毎日、毎週または毎月を含む必要な頻度で投与することができる。本発明の方法で利用される化合物は、例えば、約１ｍｇ～約５１０ｍｇ、または約０．０１２５ｍｇ／ｋｇ体重～約６．３７５ｍｇ／ｋｇ体重（成体の平均体重を８０ｋｇと想定する）の範囲の投薬量で投与することができる。しかし投薬量は、被験体の要件、治療を受け、かつ／もしくは画像化される病態の重症度、および／または用いられるポリマードットに応じて変わり得る。例えば、投薬量は、特定の患者において診断される疾患のタイプおよび段階、ならびに／またはポリマードットと併用される画像化様式のタイプを考慮して、経験的に決定され得る。本発明の文脈では、被験体に投与される用量は、被験体において有益な診断または治療応答を達成するのに十分な用量であるべきである。用量の大きさは、特定の被験体における特定のポリマードットの投与に伴う任意の有害な副作用の存在、性質および程度によって決定することもできる。特定の状況に適した投薬量の決定は、担当医によって行われる。

【０１６７】

本明細書に記載の組成物は、患者に、非経口、静脈内、皮内、筋肉内、結腸内、直腸内または腹腔内を含む多様な方式で投与することができる。いくつかの実施形態では、薬学的組成物は、非経口、静脈内、筋肉内または経口投与することができる。本発明のポリマードット集団を含む経口剤は、液剤、錠剤、またはカプセル剤などの経口投与に適した任意の形態であってよい。経口製剤はさらに、胃内での溶解を防止または低減するためにコーティングまたは処理され得る。

【０１６８】

本発明のポリマードット組成物は、当技術分野で公知の任意の適切な方法を使用して、被験体に投与することができる。本発明で使用するのに適した製剤および送達方法は、一般に当技術分野で周知である。例えば、本明細書に記載のポリマードット集団は、薬学的に許容される希釈剤、担体または賦形剤と共に、薬学的組成物として製剤化され得る。本発明のポリマードット集団は、任意の薬学的に許容される組成物として投与することができる。

【０１６９】

さらに、ポリマードット集団は、非経口、局所、経鼻、舌下、胃管栄養法または局所投与に合わせて製剤化することができる。例えば、薬学的組成物は、非経口投与され、例えば静脈内、皮下、皮内、または筋肉内、または鼻腔内投与される。したがって、本発明は、許容される担体、例えば水性担体に溶解または懸濁させた、本明細書に記載のポリマードット集団の単独または混合物の溶液を含む、非経口投与のための組成物を提供する。組成物は、例えば、酢酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、モノラウリン酸ソルビタン、オレイン酸トリエタノールアミンなどのｐＨ調節剤および緩衝剤、浸透圧調節剤、および湿潤剤等を含む、生理学的条件に近づけるのに必要な薬学的に許容される補助物質を含有することができる。

【０１７０】

本発明はまた、病状を治療かつ／または診断するためにポリマードットを被験体に投与するためのキットを提供する。このようなキットは、典型的に、投与に有用な２つもしくは２つより多くの成分を含む。成分は、本発明のポリマードット、試薬、容器および／または機器を含むことができる。

【０１７１】

特定の実施形態では、本発明のキットは、１つまたは複数の成分を含むことができるパッケージングアセンブリを含むことができる。例えば、パッケージングアセンブリは、本

明細書に記載のポリマードット組成物の少なくとも１つを収容する容器を含むことができる。別個の容器は、他の賦形剤または剤を含み得、これらは、ポリマードット組成物と混合した後に患者に投与することができる。いくつかの実施形態では、医師は、特定の診断および／または治療適用に応じて、特定の成分および／またはパッケージングアセンブリを選択し、適合させることができる。

【０１７２】

本発明の装置、デバイス、系およびその構成要素のいずれの特定の寸法も、本明細書の開示を考慮すると当業者には明らかになる通り、所期の用途に応じて容易に変えることができる。さらに、本明細書に記載の実施例および実施形態は、単に例示目的であり、それらに照らして様々な改変または変更が当業者に示唆され得ること、ならびにその様々な改変または変更が、本願の精神および範囲、および添付の特許請求の範囲に含まれることを理解されたい。本明細書に記載の実施形態の数々の異なる組合せが可能であり、このような組合せは、本発明の一部とみなされる。さらに、本明細書の任意の一実施形態に関連して論じたあらゆる特徴は、本明細書の他の実施形態で使用するために容易に適合させることができる。異なる実施形態の類似の特徴に関する様々な用語または参照番号の使用は、明確に記載されている以外の異なるものを必ずしも含意しない。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲を参照することによってのみ説明され、本明細書に開示の好ましい実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【０１７３】

以下の実施例は、本発明のいくつかの態様をさらに説明するために含まれ、本発明の範囲を制限するために使用されるべきものではない。

（実施例１）

異なるＢＯＤＩＰＹ濃度におけるＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ（図１２）および一連のフルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーの合成

【０１７４】

本発明のこの実施例は、異なるＢＯＤＩＰＹ濃度で狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａおよび一連のフルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーを得るための方法を提供する。

【０１７５】

合成のための計測手段および特徴付け。^{1}Ｈ（５００ＭＨｚ）、^{13}Ｃ（１２５ＭＨｚ）ＮＭＲスペクトルを、Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＶ５００分光計で記録した。^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルでは、$CDCl_3$中の内部標準としてテトラメチルシラン（ＴＭＳ）を使用した。すべてのポリマーのＭｎおよび分子量分布［重量平均分子量／数平均分子量（Ｍｗ／Ｍｎ）］値を、分子ふるいクロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって、３つの連続ポリスチレンゲルカラム［ＴＯＳＯＨゲル：Ａ－４０００、Ａ－３０００およびＡ－２５００］、ならびに屈折率および紫外線検出器を備えたＴＯＳＯＨ　Ｇ３０００ＨＸＩ系で４０℃にて推定した。この系を、溶出剤としてテトラヒドロフランを用いて流速１．０ｍＬ／分で操作した。ポリスチレン標準物質を較正のために用いた。すべての化学薬品を、Ｓｉｇｍａ－ＡｌｄｒｉｃｈおよびＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａから購入した。

【０１７６】

ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ（８－メシチル－１，３，５，７－テトラメチル－４，４－ジフルオロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセン）の合成。乾燥CH_2Cl_2（１０ｍｌ）中のトリフルオロ酢酸１１０μｌを、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド（１．４８２ｇ、１０ｍｍｏｌ）および２，４－ジメチル－１Ｈ－ピロール（２．３８ｇ、２５ｍｍｏｌ）の乾燥CH_2Cl_2（２５０ｍｌ）溶液に室温でゆっくり添加した。氷浴で冷却しながら３時間撹拌した後に、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（２．２７ｇ、１０ｍｍｏｌ）を添加し、２０分間撹拌する。溶液を室温でさらに１時間撹拌する。NEt_3（２０ｍＬ、１４４ｍｍｏｌ）を添加し、その後BF_3・Et_2O（２３ｍｌ、１７０ｍｍｏｌ）をゆっくり添加する。反応混合物を、室温で１２時間撹拌した後に、飽和Na_2CO_3水溶液（２×１５０ｍｌ）で洗浄し、Ｎａ

$_2SO_4$で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。褐色の油性残渣を、シリカカラムクロマトグラフィーによってヘキサン／CH_2Cl_2＝３：１で精製する。緑がかった蛍光を有する生成物画分を乾燥させて、赤褐色の固体を得る。収率：２．３ｇ、６２．８％。^{1}Ｈ ＮＭＲ （５００ＭＨｚ， $CDCl_3$）： δ ＝６．９７９ （ｓ， ２Ｈ）， ５．９９３ （ｓ， ２Ｈ）， ２．５９２ （ｓ， ６Ｈ）， ２．３６８ （ｓ， ３Ｈ）， ２．１２８ （ｓ， ６Ｈ）， １．４１７ （ｓ， ６Ｈ）． ^{13}Ｃ ＮＭＲ （１２５ＭＨｚ，$CDCl_3$）： δ ＝１５５．０９， １４２．３１， １４１．６８， １３８．５７， １３４．９２， １３１．１３， １３０．６２， １２９．０， １２０．７９， ２１．２２， １９．５１， １４．６４， １３．４１．

【０１７７】

フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーシリーズの合成。異なるＢＯＤＩＰＹモノマーのモル比（２％、５％、１０％、２５％、５０％）のＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマーシリーズを、パラジウム触媒型の鈴木カップリング反応によって、９，９－ジオクチルフルオレンおよびＢＯＤＩＰＹモノマーから合成する。９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン、９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル、ＢＯＤＩＰＹモノマー１ａ、２滴のＡｌｉｑｕｏｔ ３３６、２ＭのNa_2CO_3水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌのフラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してN_2を４回補給し、$Pd(PPh_3)_4$（１～１．５ｍｏｌ％）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を８０℃に加熱し、N_2下で撹拌した。７０時間後、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびフェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ８０℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ２００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２ＭのＨＣｌで洗浄した。沈殿物をアセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、真空オーブンで乾燥させて、濃い桃色から暗赤色の固体を得た。収率：７３～８１％。ＮＭＲの結果：ＰＦＯ－ＢＯＤＩＰＹ１０に関する。^{1}Ｈ ＮＭＲ （５００ＭＨｚ， $CDCl_3$）： δ ＝７．８９－７．６１ （ｍ）， ７．５３ （ｍ）， ７．４２ （ｍ， ６Ｈ）， ７．２５ （ｍ， ５Ｈ）， ７．０５ （ｍ， ２Ｈ）， ２．６９ （ｓ， ６Ｈ）， ２．３９ （ｓ， ３Ｈ）， ２．３２ （ｓ， ６Ｈ）， ２．０９－２．１７ （ｓ， ４Ｈ）， １．３１ （ｓ， ６Ｈ）． １．１９ （ｓ， ２４）， ０．８７ （ｓ， ６Ｈ）． ^{13}Ｃ ＮＭＲ （１２５ＭＨｚ， $CDCl_3$）： δ ＝１５４．０７， １５１．８５， １５１．７４， １５１．０８， １４１．９４， １４０．５５， １４０．０８， １３８．１６， １３５．０５， １３３．９６， １３２．２４， １３２．１７１３０．６３， １２９．１５， １２８．９６， １２８．８３， １２８．５７， １２８．４７， １２７．２５， １２６．８２， １２６．１９， １２４．８６， １２１．５３， １２０．０１， １１９．５５， ５５．３９， ５５．２９， ４０．４４， ３０．０８， ２９．７６， ２９．２６， ２９．１９， ２３．９５， ２２．６４， ２１．３１， １９．９１， １４．１１， １３．６５， １１．７４．Ｍｎ：２３０４８、Ｍｗ：４３６１０、ＰＤＩ：１．８９。

（実施例２）

ＢＯＤＩＰＹモノマー１ａ（図１２）および狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５１０の合成

【０１７８】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａおよび狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５１０を得るための方法を提供する。

【０１７９】

ＢＯＤＯＰＹモノマー１ａのための４－メチル－３，５－ジヨードベンズアルデヒドの合成。粉末化I_2（３．０４ｇ、１２ｍｍｏｌ）および次に$NaIO_4$（０．８６ｇ、４ｍｍｏｌ）を、撹拌した９８％H_2SO_4（５０ｍｌ）にゆっくり添加した。室温で３０

分間撹拌し続けて、暗褐色のヨウ素化溶液を得た。ｐ－トルアルデヒド（１．５ｇ、１４ｍｍｏｌ）を、そのヨウ素化溶液に一度に添加し、得られた溶液を室温で一晩撹拌した。次に、反応混合物を、撹拌した氷水にゆっくり注いだ。粗製固体生成物を濾過によって収集し、濾液が中性になるまで水で洗浄し、暗室中で真空乾燥して、淡褐色の粉末を得、酢酸エチルから再結晶して淡黄色の固体を得た。収率：２．１３ｇ、４０．９％。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$， ５００ＭＨｚ）： δ ＝９．８２３ （ｓ， １Ｈ）， ８．３０６ （ｄ， ２Ｈ）， ２．８４２ （ｓ， ３Ｈ）． ^{13}Ｃ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$， １２５ＭＨｚ）： δ ＝１８９．１９， １６２．９８， １５０．３２， １４０．８３， ９９．９７， ３５．９８．

【０１８０】

ＢＯＤＯＰＹモノマー１ａの合成。４－メチル－３，５－ジヨードベンズアルデヒド（１．５ｇ、４．２ｍｍｏｌ）および２，４－ジメチル－１Ｈ－ピロール（１ｇ、１０．５ｍｍｏｌ）の乾燥ＣＨ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$（１２０ｍｌ）溶液に、トリフルオロ酢酸１１０μｌの乾燥ＣＨ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$（５ｍｌ）溶液を室温でゆっくり添加する。氷浴で冷却しながら３時間撹拌した後に、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（０．９５ｇ、４．２ｍｍｏｌ）を添加し、１０分間撹拌する。溶液を室温でさらに１時間撹拌する。ＮＥｔ$_{3}$（１０ｍｌ、７２ｍｍｏｌ）を添加し、その後ＢＦ$_{3}$・Ｅｔ$_{2}$Ｏ（１２ｍＬ、８１ｍｍｏｌ）をゆっくり添加する。反応混合物を、室温で１０時間撹拌した後に、飽和Ｎａ$_{2}$ＣＯ$_{3}$水溶液（２×１００ｍｌ）で洗浄し、Ｎａ$_{2}$ＳＯ$_{4}$で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。褐色の油性残渣を、シリカカラムクロマトグラフィーによってヘキサン／ＣＨ$_{2}$Ｃｌ$_{2}$＝３：１で精製する。緑がかった蛍光を有する生成物画分を乾燥させて、橙色の固体を得る。収率：０．４８ｇ、１９．５％。^{1}Ｈ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$， ５００ＭＨｚ）： δ ＝７．８３１ （ｓ， ２Ｈ）， ６．０４２ （ｓ， ２Ｈ）， ２．８７４ （ｓ， ３Ｈ）， ２．５８１ （ｓ， ６Ｈ）， １．５４４ （ｓ， ６Ｈ）． ^{13}Ｃ ＮＭＲ （ＣＤＣｌ$_{3}$， １２５ＭＨｚ）： δ ＝１５６．２５， １４４．１２， １４２．８３， １３８．９４， １３５．８９， １３１．１１， １２１．６７， ９９．０９， ３４．９３， １５．１４， １４．６１．

【０１８１】

ポリマー５１０のためのモノマー４（図２１）の合成。２，７－ジブロモフルオレン（１５ｍｍｏｌ、４．８６ｇ）、３－ブロモプロパン酸ｔｅｒｔ－ブチル（３３ｍｍｏｌ、６．８６ｇ）、水酸化ナトリウム溶液（４０％、３５ｍＬ）、Ｂｕ$_{4}$ＮＢｒ（１．５ｍｍｏｌ、０．４８ｇ）、トルエン（７０ｍＬ）の混合物を、８５℃で一晩撹拌した。有機相を分離し、水で洗浄し、ＭｇＳＯ$_{4}$で乾燥させた。溶媒を蒸発させた後、残渣をカラムクロマトグラフィー（ＤＣＭ）によって精製した。生成物を白色の固体として得た。収率：４．８１ｇ、８３％。^{1}ＨＮＭＲ （５００ＭＨｚ， ＣＤＣｌ$_{3}$）： δ ＝７．４７－７．５４ （ｍ， ６Ｈ）， ２．３０ （ｔ， ４Ｈ）， １．４７ （ｔ， ４Ｈ）， １．３３ （ｓ， １８Ｈ）． ^{13}ＣＮＭＲ （１２５ＭＨｚ， ＣＤＣｌ$_{3}$）： １７２．７１， １５０．４７， １３９．６０， １３１．５６， １２６．９９， １２２．５７， １２１．９３， ８０．９７， ５４．５８， ３４．９２， ３０．３６， ２８．５２．

【０１８２】

ポリマー５１０の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下で、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物９．０ｍＬ中の２４８ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、９７．１ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１４０．６ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビピリジン（ｂｙｐｙｒｉｄｉｎｅ）を入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の７．０４ｍｇ（０．００８ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー１ａ、２４１．５ｍｇ（０．３７６ｍｍｏｌ）の

９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン、および９．７ｍｇ（０．０１６ｍｍｏｌ）のモノマー４を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに６時間撹拌した。メタノールおよび濃塩酸の１：１混合物３０ｍＬ中で、生成物を沈殿させた。ポリマーをジクロロメタンに溶解させ、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×３０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌した。ポリマーを黄色の粉末として得た。次に、ｔｅｒｔ－ブチルエステルを脱保護し、その後、トリフルオロ酢酸１ｍｌを、ポリマー（７０ｍｇ）のＤＣＭ（４０ｍｌ）溶液に添加し、一晩撹拌した。有機層を水（１００ｍｌ×４）で洗浄し、１０ｍｌまで濃縮し、メタノール（１００ｍｌ）中で沈殿させた。最終的な粉末を濾過によって収集し、アセトンで洗浄し、真空オーブンで乾燥させて、緑色の固体を得た。収率：１０１ｍｇ、６４．５％。１Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$，５００ＭＨｚ）：δ＝７．８９－７．６１（ｍ），７．５３（ｍ），７．４２（ｍ，６Ｈ），２．０９－２．１６（ｓ，４Ｈ），１．１８（ｓ，２４Ｈ），０．８５（ｓ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（$CDCl_3$，１２５ＭＨｚ）：δ＝１５１．８６，１４０．５６，１４０．０６，１２６．２０，１２１，５５，１２０．００，５５．３８，４０．４３，３１．８４，３０．０８，２９．２７，２３．９７，２２．６４，１４．１１．

（実施例３）

ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ（図１２）および狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５９０の合成

【０１８３】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａおよび狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５９０を得るための方法を提供する。

【０１８４】

ＢＯＤＯＰＹモノマー２ａの合成。まず、２５０ｍｌの丸底フラスコに、エタノール８０ｍｌに溶解させたＢＯＤＩＰＹモノマー２．２ｇ（６ｍｍｏｌ）を入れた。この溶液に４．５７ｇ（１８ｍｍｏｌ）の粉末化I_2を添加し、溶解させた。２．１５ｇ（１２．２ｍｍｏｌ）のHIO_3を、水０．７ｇに溶解させ、この溶液をシリンジによって２０分かけて滴下添加した。添加が完了した後、溶液を６０℃に加熱し、５時間還流させた。エタノールをロータリーエバポレーターで除去した。残渣を、シリカカラムクロマトグラフィーによって、ヘキサン／CH_2Cl_2＝３：１で精製した。生成物２ａを乾燥させて、金属的な暗赤色の固体を得た。収率：２．５ｇ、６８％。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝７．００８（ｄ，２Ｈ），２．６８２（ｓ，６Ｈ），２．３９１（ｓ，３Ｈ），２．０９６（ｓ，６Ｈ），１．４３７（ｓ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝１５６．４２，１４４．５７，１４１．７２，１３９．２９，１３４．８１，１３０．８６，１３０．５２，１２９．３１，８５．３０，２１．２８，１９．５５，１６．０６，１５．８０．

【０１８５】

ポリマー５９０の合成。フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５９０を、パラジウム触媒型の鈴木カップリング反応によって、９，９－ジオクチルフルオレン、ベンゾ［ｃ］－１，２，５－チアジアゾールおよびＢＯＤＩＰＹモノマーから合成する。４，７－ジブロモベンゾ［ｃ］－１，２，５－チアジアゾール（５２．９ｍｇ、０．１８ｍｍｏｌ）、９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル（１１１．６８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）、ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ（５．０３ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）、モノマー４（７．３ｍｇ、０．０１２ｍｍ

ｏｌ）、２滴のＡｌｉｑｕａｔ　３３６、２ＭのNa_2CO_3水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌの丸底フラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してN_2を４回補給し、$Pd(PPh_3)_4$（１０ｍｇ、０．００８６ｍｍｏｌ）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を８０℃に加熱し、N_2下で撹拌した。７０時間後、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびフェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ８０℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ２００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２ＭのＨＣｌで洗浄した。乾燥したポリマーを、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌した。ポリマーを褐色の粉末として得た。次に、ｔｅｒｔ－ブチルエステルを脱保護し、その後、トリフルオロ酢酸１ｍｌを、ポリマーのＤＣＭ（４０ｍｌ）溶液に添加し、一晩撹拌した。有機層を水（１５０ｍｌ×５）で洗浄し、１０ｍｌまで濃縮し、メタノール（１００ｍｌ）中で沈殿させた。最終的な粉末を濾過によって収集し、アセトンで洗浄し、真空オーブンで乾燥させて、褐色の固体を得た。収率：１１２ｍｇ、７３．２％。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝８．１４－８．０８（ｍ，２Ｈ），８．０１－７．７２（ｍ），７．８３－７．７３（ｍ），７．４０－７．４３（ｍ，６Ｈ），７．２４（ｍ，５Ｈ），７．０９（ｍ，２Ｈ），６．９７（ｍ，２Ｈ），３．９５（ｓ，４Ｈ），２．５３（ｓ，６Ｈ），２．４０（ｓ，６Ｈ），２．１９（ｓ，８Ｈ），１．５１（ｍ，６Ｈ），１．２０（ｓ，２４Ｈ），０．８５（ｍ，６Ｈ）．^{13}Ｃ　ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝１５４．４３，１５１．８４，１４０．９５，１３６．５２，１３３．６７，１２８．３９，１２８．０３，１２４．０６，１２０．１２，５５．５，５５．２７，４０．３，３１．８９，３１．７９，３０．１７，２９．３３，２９．３１，２４．１１，２２．６７，１４．１３．Ｍｎ：１４４８０、Ｍｗ：２８３９６、ＰＤＩ：１．９６。

（実施例４）

ＢＯＤＩＰＹモノマー３ａ（図１２）および狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー６８０の合成

【０１８６】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａおよび狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５９０を得るための方法を提供する。

【０１８７】

ＢＯＤＯＰＹモノマー３ａの合成。ｐ－トルアルデヒド（３９２ｍｇ、４．２４ｍｍｏｌ）、モノマー２ａ（５００ｍｇ、０．８１ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（９０ｍｇ）、ピペリジン（３ｍｌ）を、ベンゼン１００ｍｌに溶解させ、ディーン－スタークを使用することによって１２時間還流させた。混合物を室温に冷却し、溶媒を真空下で除去し、粗製生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって酢酸エチル／ヘキサン１：７で溶出して精製した。粗製生成物を、クロロホルム／メタノールから再結晶して、生成物を金属的な光沢のある固体として得た。収率：４２０ｍｇ、６２．３％。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝８．１５７－８．１９１（ｓ，２Ｈ），７．６８９－７．７２２（ｓ，２Ｈ），７．５８９－７．６０５（ｓ，４Ｈ），７．２５８－７．２７４（ｓ，４Ｈ），７．０２９（ｓ，２Ｈ），２．４３５（ｓ，６Ｈ），２．４０９（ｓ，３Ｈ），２．１２７（ｓ，６Ｈ），１．５１２（ｓ　６Ｈ）．^{13}Ｃ　ＮＭＲ（１２５ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝１５０．４１，１４５．１７，１３９．５０，１３９．４８，１３９．３５，１３９．３２，１３５．２７，１３４．０５，１３２．１１，１３１．３２，１２９．５７，１２９．３３，１２７．７１，１１７．９８，８２．６２，２１．５３，２１．３１，１９．７３，１６．２８．

【０１８８】

ポリマー６８０の合成。４，７－ビス（２－ブロモ－５－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（５．５ｍｇ、０．０１２ｍｍｏｌ）、４，７－ジブロモベンゾ［ｃ

］－１，２，５－チアジアゾール（４９．４ｍｇ、０．１６８ｍｍｏｌ）、９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル（１１１．６８ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）、ＢＯＤＩＰＹモノマー３ａ（６．５８ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）、モノマー４（７．３ｍｇ、０．０１２ｍｍｏｌ）、２滴のＡｌｉｑｕａｔ　３３６、２ＭのNa_2CO_3水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌの丸底フラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してN_2を４回補給し、$Pd(PPh_3)_4$（１０ｍｇ、０．００８６ｍｍｏｌ）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を８０℃に加熱し、N_2下で撹拌した。７０時間後、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびフェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ８０℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ３００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２ＭのＨＣｌで洗浄した。乾燥させた沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌した。ポリマー１ｂを暗褐色の粉末として得た。次に、ｔｅｒｔ－ブチルエステルを脱保護し、その後、トリフルオロ酢酸１ｍｌを、ポリマーのＤＣＭ（４０ｍｌ）溶液に添加し、一晩撹拌した。有機層を水（１５０ｍｌ×５）で洗浄し、１０ｍｌまで濃縮し、メタノール（１００ｍｌ）中で沈殿させた。最終的な粉末を濾過によって収集し、アセトンで洗浄し、真空オーブンで乾燥させて、暗褐色の固体を得た。収率：７０ｍｇ、６２．１％。^{1}Ｈ　ＮＭＲ　（５００ＭＨｚ，　$CDCl_3$）：δ　＝８．２３　（ｍ，　２Ｈ），　８．０８－８．１４　（ｍ，　２Ｈ），　８．０２－７．９８　（ｍ，　２Ｈ），　７．８５－７．８３　（ｍ，　２Ｈ），　７．７８　（ｍ，　２Ｈ），　７．５８　（ｍ，　４Ｈ），　７．４４－７．３８　（ｍ，　４Ｈ），　７．２１　（ｍ，　４Ｈ），　７．０８　（ｍ，　２Ｈ），　６．９７　（ｍ，　２Ｈ），　２．３８　（ｓ，　３Ｈ），　２．３３　（ｓ，　６Ｈ），　１．４８　（ｓ，　６Ｈ），　１．２０　（ｓ，　２４Ｈ），　０．８５　（ｍ，　６Ｈ）．　^{13}Ｃ　ＮＭＲ　（１２５ＭＨｚ，　$CDCl_3$）：δ　＝１５４．４２，　１５１．８２，　１４０．９５，　１３６．５３，　１３３．６６，　１２８．３７，　１２８．０３，　１２４．０８，　１２０．１１，　５５．４９，　５５．２６，　４０．２８，　３１．８８，　３０．１７，　３０．１２，　２９．３３，　２９．３０，　２４．１１，　２２．６６，　１４．１１．

（実施例５）

フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーを使用する狭帯域発光性Ｐｄｏｔの調製および特徴付け

【０１８９】

本発明のこの実施例は、フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーを使用することによって、狭帯域発光性Ｐｄｏｔの調製および特徴付けを提供する。

【０１９０】

フルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔを、ナノ粒子沈殿（ｎａｎｏｐｒｅｃｉｐｉｔａｉｔｏｎ）によって調製した。ポリマー前駆体のＴＨＦ溶液（２ｍＬ、１００ｐｐｍ）を、超音波処理しながら水（１０ｍＬ）に素早く注入した。ＴＨＦをN_2流によって７０℃で蒸発させ、溶液を４～５ｍＬまで濃縮し、その後０．２ミクロンフィルターを通して濾過した。バルク溶液中のＰｄｏｔの粒径およびゼータ電位を、動的光散乱（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｚｅｔａｓｉｚｅｒ　ＮａｎｏＳ）によって特徴付けた。ＴＥＭ測定値を、透過電子顕微鏡（ＦＥＩ　Ｔｅｃｎａｉ　Ｆ２０）で記録した。ＵＶ－Ｖｉｓ吸収スペクトルを、ＤＵ　７２０走査分光光度計（Ｂｅｃｋｍａｎ　Ｃｏｕｌｔｅｒ，Ｉｎｃ．、ＣＡ　ＵＳＡ）で、１ｃｍの石英キュベットを使用して記録した。蛍光スペクトルを、市販のＦｌｕｏｒｏｌｏｇ－３蛍光光度計（ＨＯＲＩＢＡ　Ｊｏｂｉｎ　Ｙｖｏｎ、ＮＪ　ＵＳＡ）を使用して得た。蛍光量子収率を、ＣＣＤ積分球を備えたＨａｍａｍａｔｓｕフォトニック多チャネル分析器Ｃ１００２７を使用して測定した。

【０１９１】

図１３Ａは、一般的モノマーであるフルオレンおよび狭帯域モノマー（図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａ）を異なるモル比で含む、一連のフルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマ

ーを示す。図１３Ｂは、良溶媒であるテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）中のポリマーの蛍光スペクトルを示す。図１３Ｃは、水（ＴＨＦ）中のＰｄｏｔの蛍光スペクトルを示す。図から分かる通り、ＴＨＦ中のポリマーの発光スペクトルは、すべてのポリマーについて類似のＦＷＨＭを示す。しかしＰｄｏｔは、ポリマー発色団がナノ粒子に高密度にパッキングされるので、全く異なるＦＷＨＭを示す。狭帯域発光は、一般的なフルオレンモノマーに対するＢＯＤＩＰＹの比を調節することによって得ることができる。図１４Ａは、ＢＯＤＩＰＹモノマー１ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー５１０）の化学構造を示す。図１４Ｂは、水中のポリマー５１０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Ｐｄｏｔの発光は、３８０ｎｍで励起されると４１ｎｍのＦＷＨＭを示す。Ｐｄｏｔの発光は、４７０ｎｍで励起されると２５ｎｍのＦＷＨＭを示す。蛍光量子収率を測定すると、６４％であった。これらの特性は、Ｐｄｏｔで狭帯域発光が得られることを示している。

【０１９２】

図１５Ａは、ＢＯＤＩＰＹモノマー２ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー２である５９０）の化学構造を示す。図１５Ｂは、ＴＨＦ中のポリマー５９０の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。図１５Ｃは、水中のポリマー５９０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Ｐｄｏｔの発光は、６４ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１３である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。図１６Ａは、ＢＯＤＩＰＹモノマー３ａを狭帯域モノマーとして使用し、いくつかの一般的モノマーを使用することによって合成した狭帯域発光性ポリマー（ポリマー３である６８０）の化学構造を示す。図１６Ｂは、ＴＨＦ中のポリマー６８０の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。図１６Ｃは、水中のポリマー６８０のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Ｐｄｏｔの発光は、５５ｎｍのＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．１９である。スペクトルによって示される通り、このポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中で広帯域発光を示す。しかし、Ｐｄｏｔは狭帯域発光を示す。図１７は、それぞれ狭帯域発光性ポリマー５１０のＰｄｏｔ、ポリマー５９０のＰｄｏｔ、およびポリマー６８０のＰｄｏｔの粒径分布を示す。データは、動的光散乱によって測定した。すべてのＰｄｏｔが、１０～２０ｎｍの範囲の小さい粒径を示す。

（実施例６）

狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔのバイオコンジュゲーション

【０１９３】

本発明のこの実施例は、狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔとのバイオコンジュゲーションの方法を提供する。

【０１９４】

バイオコンジュゲーションは、フルオレン－ＢＯＤＩＹのＰｄｏｔの表面上のカルボキシル基と、生体分子上のアミン基とのＥＤＣ触媒型の反応を利用することによって実施した。典型的なバイオコンジュゲーション反応では、ポリエチレングリコール（５％ｗ／ｖ ＰＥＧ、ＭＷ３３５０）８０μＬおよび濃縮したＨＥＰＥＳ緩衝液（１Ｍ）８０μＬを、官能化Ｐｄｏｔ溶液（ＭｉｌｌｉＱ水中５０μｇ／ｍＬ）４ｍＬに添加し、ｐＨ７．３の２０ｍＭ　ＨＥＰＥＳ緩衝液中のＰｄｏｔの溶液を得た。次に、ストレプトアビジン（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ（Ｅｕｇｅｎｅ、ＯＲ、ＵＳＡ）から購入した）２４０μＬを溶液に添加し、ボルテックスによって十分に混合した。新しく調製したＥＤＣ溶液（ＭｉｌｌｉＱ水中１０ｍｇ／ｍＬ）８０μＬを溶液に添加し、先の混合物を回転式振とう機で振とうした。室温で４時間経過した後、Ｔｒｉｔｏｎ－Ｘ１００（０．２５％（ｗ／ｖ）、８０μＬ）およびＢＳＡ（２％（ｗ／ｖ）、８０μＬ）を添加した。混合物を、回転式振とう機で１時間振とうした。最後に、得られたＰｄｏｔバイオコンジュゲートを、ゲル濾過によってＳｅｐｈａｃｒｙｌ　ＨＲ－３００ゲル媒質を使用して遊離生体分子から分離した

。

（実施例７）

狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔで標識したＭＣＦ－７細胞のフローサイトメトリーおよび共焦点画像化

【０１９５】

本発明のこの実施例は、細胞を標識するために、狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔを使用する方法を提供する。

【０１９６】

細胞培養。乳癌細胞系ＭＣＦ－７を、Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｔｙｐｅ　Ｃｕｌｔｕｒｅ　Ｃｏｌｌｅｃｔｉｏｎ（ＡＴＣＣ、Ｍａｎａｓｓａｓ、ＶＡ、ＵＳＡ）に発注した。細胞を、１０％ウシ胎児血清（ＦＢＳ）、５０Ｕ／ｍＬペニシリン、および５０μｇ／ｍＬストレプトマイシンを補充したイーグル最小必須培地中、３７℃、５％CO_2で培養した。実験前に、集密に達するまで細胞を培養した。細胞を、培地で簡潔にすすぎ、その後トリプシン－ＥＤＴＡ溶液（０．２５ｗ／ｖ％トリプシン、０．５３ｍＭのＥＤＴＡ）５ｍＬで３７℃にて５～１５分間インキュベートすることによって培養フラスコから回収した。細胞を、完全に剥離した後にすすぎ、遠心分離処理にかけ、１×ＰＢＳ緩衝液に再び懸濁させた。細胞濃度を、顕微鏡によって血球計数器を使用して決定した。

【０１９７】

フローサイトメトリーのための特異的な標識化。狭帯域発光性Ｐｄｏｔ－ストレプトアビジン（Ｐｄｏｔ－ＳＡ）を用いて細胞を特異的に標識するために、百万個の細胞を、ＢｌｏｃｋＡｉｄブロッキング緩衝液（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ、Ｅｕｇｅｎｅ、ＯＲ、ＵＳＡ）でブロックし、次に、ビオチン化抗ＥｐＣＡＭ一次抗体（ＭＣＦ－７細胞上の細胞表面ＥｐＣＡＭレセプターを標識するために使用した）および２０μｇ／ｍＬ（Ｐｄｏｔに対して）のＰｄｏｔ－ＳＡで、それぞれ逐次的に３０分間インキュベートし、その後標識化緩衝液を使用して２つの洗浄ステップを行った。最後に、特異的に標識された細胞を、４％（ｖ／ｖ）パラホルムアルデヒド溶液０．６ｍＬで固定した。対照の標識化については、ビオチン化抗ＥｐＣＡＭ一次抗体は添加しなかった。フローサイトメトリーは、ＢＤ　ＦＡＣＳ　Ｃａｎｔｏフローサイトメーター（ＢＤ　Ｂｉｏｓｃｉｅｎｃｅｓ、Ｓａｎ　Ｊｏｓｅ、ＣＡ、ＵＳＡ）で操作した。励起のために４８８ｎｍレーザーを使用し、５００ｎｍロングパスフィルターおよび５３０／３０ｎｍバンドパスフィルターを備えたＦＩＴＣチャネルで発光を収集した。データを、ＦＡＣＳＤｉｖａ１ソフトウェアを使用して分析した。図１８は、それぞれポリマー５９０のＰｄｏｔおよびポリマー６８０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞のフローサイトメトリーの結果を示す。パネルＡは、側方散乱（ＳＳＣ）対前方散乱（ＦＳＣ）を示す図である。パネルＢは、ポリマー５９０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞の蛍光強度分布を示す。青色の曲線は負の対照であり、橙色の曲線は正の標識化である。パネルＣは、ポリマー６８０のＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞の蛍光強度分布を示す。緑色の曲線は負の対照であり、赤色の曲線は正の標識化である。図から分かる通り、ポリマー５９０のＰｄｏｔおよびポリマー６８０のＰｄｏｔの両方は、非特異的な標識化なしに、細胞標的を標識することに特異的である。

【０１９８】

細胞表面を画像化するための特異的な標識化。狭帯域発光性Ｐｄｏｔ－ＳＡコンジュゲートを用いて細胞表面を標識するために、ガラス底の培養皿に入れた生存ＭＣＦ－７細胞を、ＢｌｏｃｋＡｉｄブロッキング緩衝液（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ、Ｅｕｇｅｎｅ、ＯＲ、ＵＳＡ）でブロックした。次に、ＭＣＦ－７細胞を、ビオチン化抗ＥｐＣＡＭ一次抗体（ＭＣＦ－７細胞上の細胞表面ＥｐＣＡＭレセプターを標識するために使用した）および５ｎＭのＰｄｏｔ－ＳＡで、それぞれ逐次的に３０分間インキュベートし、その後各インキュベーションの後に、２つの洗浄ステップを行った。対照については、ビオチン化抗ＥｐＣＡＭ一次抗体は添加しなかった。次に、Ｐｄｏｔでタグ付けした細胞を、Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０で対比染色し、蛍光共焦点顕微鏡（Ｚｅｉｓｓ　ＬＳＭ５１０）ですぐに画像化した。図１９Ａおよび１９Ｂは、それぞれポリマー５９０のＰｄｏｔ－ストレプ

トアビジンおよびポリマー５９０のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識された、ＭＣＦ－７乳癌細胞の蛍光画像である。同じ条件下であるが、ビオチン化一次抗体の非存在下で実施した負の標識化は、蛍光信号を示さない。このことはまた、狭帯域発光性Ｐｄｏｔプローブが、細胞標識に特異的であることを示している。

（実施例８）

スクアライン誘導体を狭帯域モノマーとして使用する狭帯域発光性ポリマー（例えば、ＰＦＳおよびＰＦＳ５．５）の合成およびその光学的特徴付け

【０１９９】

本発明のこの実施例は、ＰＦＳ（ポリマー６９０）（図２４Ａに示す）およびＰＦＳ５．５（図２４Ｂに示す）などの狭帯域発光性フルオレン－スクアラインコポリマーを得るための例示的な方法を提供する。

【０２００】

フルオレン－スクアラインコポリマーＰＦＳ（ポリマー６９０）の合成。トルエン（８ｍｌ）およびNa_2CO_3（２Ｍ、５ｍｌ）をフラスコに入れ、３０分間脱気した。９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン（１０５ｍｇ、０．１９２ｍｍｏｌ）、９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン（１１２ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）、２，５－ビス［（５－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロインドール－２－イリデン）メチル］シクロブテンジイリウム－１，３－ジオレート（８ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）、Bu_4NBr（３ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）の混合物を添加した。混合物を脱気し、N_2（４回反復した）を補給した後、$Pd(PPh_3)_4$（８ｍｇ．０．００７ｍｍｏｌ）を添加し、得られた混合物を９０℃で４０時間撹拌し、ＴＨＦ（０．２ｍｌ）に溶解させたフェニルボロン酸（２０ｍｇ）を添加した。２時間後、ブロモベンゼン（０．２ｍｌ）を添加し、次にさらに３時間撹拌した。混合物をＭｅＯＨ（４０ｍｌ）に注ぎ入れ、次に沈殿物を濾過した。沈殿物を、ＭｅＯＨ、H_2Oおよびアセトンによって洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび塩を除去した。固体をＤＣＭ（５ｍｌ）に溶解させ、０．２μｍ膜を通して濾過し、ＭｅＯＨ（３０ｍｌ）中で再び沈殿させ、固体をアセトン（４０ｍｌ）中で４時間撹拌し、濾別し、高真空中で乾燥させた。

【０２０１】

図２４Ａは、スクアライン誘導体を狭帯域モノマーとして使用し、フルオレンを一般的モノマーとして使用する、狭帯域発光性ポリマーＰＦＳ（ポリマー６９０）の多段階合成を示す。図２５Ａは、狭帯域発光性フルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの光物理的データを示す。図２５Ｂは、フルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの吸収スペクトルデータを示す。図２５Ｃは、４０５ｎｍで励起されたフルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの発光スペクトルを示す。フルオレン－４％スクアラインコポリマーのＰｄｏｔは、６９０ｎｍで３７ｎｍの発光ＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．２３である。図２５Ｄは、６７５ｎｍで励起されたフルオレン－４％スクアラインコポリマーおよびフルオレン－１９％スクアラインコポリマーの発光スペクトルを示す。これらのデータは、狭帯域発光および高い蛍光量子収率の両方が、フルオレン－スクアラインコポリマーに基づくＰｄｏｔで得られることを示している。

【０２０２】

５－ブロモ－２，３，３－トリメチルインドレニン（化合物２）の合成。１２５ｍＬの丸底フラスコ中の４－ブロモフェニルヒドラジン（４．４６ｇ、２０ｍｍｏｌ）、イソプロピルメチルケトン（３．４４ｇ、４０ｍｍｏｌ）、ＥｔＯＨ（８０ｍＬ）および濃H_2SO_4（１．８６ｇ、４０ｍｍｏｌ）の混合物を、還流状態で一晩加熱した。冷却した後、混合物をCH_2Cl_2（１００ｍＬ）で希釈し、１０％$NaHCO_3$（１００ｍｌ）で２回洗浄し、水（１００ｍＬ）で２回洗浄し、次に硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した。次に、溶液を、ショートカラムに素早く通し、減圧下で蒸発させて、赤色がかった油状物４．２５ｇを得た（収率：９０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （５００ＭＨｚ， $CDCl_3$

）＝７．４０～７．３８（ｍ，３Ｈ），２．２５（ｓ，３Ｈ），１．２８（ｓ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）＝１８７．８，１５２．２，１４７．３８，１３０．１，１２４．３，１２０．８，１１８．３，５３．５，２２．４，１４．９．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^{+}$、Ｃ$_{11}$Ｈ$_{12}$ＢｒＮ）算出値２３７．０１５３；実測値２３７．０１５０。

【０２０３】

５－ブロモ－１－ヘキサデシル－２，３，３－トリメチル－３Ｈ－インドリウムヨウ化物（化合物３）の合成。５－ブロモ－２，３，３－トリメチルインドレニン２（９００ｍｇ、３．７８ｍｍｏｌ）、１－ヨードヘキサデカン（１．６ｇ、４．４５ｍｍｏｌ）およびニトロメタン（５ｍＬ）の混合物を、一晩還流させた。混合物を冷却し、減圧下で濃縮した後、ジエチルエーテル（２５ｍＬ）を添加した。溶液を４℃にして１時間冷却し、沈殿物を収集し、次にジエチルエーテル（５０ｍＬ）で洗浄し、乾燥させた。黄色の固体１．５ｇを得た（収率：７０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）＝７．７０～７．６２（ｍ，３Ｈ），４．６３（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ），３．０８（ｓ，３Ｈ），１．９１～１．８７（ｍ，２Ｈ），１．６６（ｓ，６Ｈ），１．４３～１．２１（ｍ，２６Ｈ），０．８５（ｔ，Ｊ＝７．０，３Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）＝１９５．６，１４３．４，１３９．９，１３２．６，１２６．６，１２４．３，１１７．０，５４．７，５０．４，３１．７，２９．５，２９．４，２９．３，２９．１，２８．９，２７．７，２６．６，２３．０，２２．５，１７．２，１３．９．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^{+}$、Ｃ$_{27}$Ｈ$_{45}$ＢｒＩＮ）算出値５８９．１７８０；実測値５８９．１７８２。

【０２０４】

５－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２－メチレンインドリン（化合物４）の合成。５－ブロモ－１－ヘキサデシル－２，３，３－トリメチル－３Ｈ－インドリウムヨウ化物３（２．９２ｇ、３．２６ｍｍｏｌ）を、２ＮのＮａＯＨ水溶液（５０ｍＬ）およびジエチルエーテル（５０ｍＬ）に懸濁させ、３０分間撹拌し、ジエチルエーテルおよび水で抽出し、次に乾燥させ、真空下で蒸発させた。生成物は、黄色がかった油状物１．８４ｇ（収率：９８％）であった。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）＝７．２６（ｓ，１Ｈ），７．２０（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ），７．１３（ｓ，１Ｈ），３．８５（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，２Ｈ），２．４３（ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，２Ｈ），１．６１（ｍ，２Ｈ），１．３０～１．２２（ｍ，２６Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ）．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^{+}$、Ｃ$_{27}$Ｈ$_{44}$ＢｒＮ）算出値４６１．２６５７；実測値４６１．２６６１。

【０２０５】

２，５－ビス［（５－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロインドール－２－イリデン）メチル］シクロブテンジイリウム（化合物１）の合成。トルエン／ブタノール（１：１、１５ｍＬ）中の３，４－ジヒドロキシ－３－シクロブテン－１，２－ジオン４（１０５ｍｇ、０．９ｍｍｏｌ）および５－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２－メチレン－２，３－ジヒドロインドール（８４０ｍｇ、１．８４ｍｍｏｌ）の混合物を、ディーン－スタークトラップで一晩還流させた。室温に冷却した後、溶媒を真空下で除去した。残渣を、シリカゲルクロマトグラフィー（ＰＥ／ＥＡ）によって精製し、生成物を、濃い緑色の固体５００ｍｇとして得た（収率：５０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）＝７．４５～７．４１（ｍ，４Ｈ），６．８７（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），６．６１（ｓ，２Ｈ），３．９８（ｓ，４Ｈ），１．８１～１．７５（ｍ，１６Ｈ），１．４４～１．２８（ｍ，５２Ｈ），０．８６（ｔ，Ｊ＝６．５Ｈｚ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）＝１８２．２，１８０．１，１６９．４，１４１．５，１３０．６，１２５．６，１１６．５，１１０．６，４９．３，４３．８，

３１．９，２９．７，２９．６７，２９．６５，２９．５７，９．５０，２９．４４，２９．３３，２７．０２，２６．９５，２２．６７，１４．１．

【０２０６】

スクアラインポリマーＰＦＳを合成するための一般手順。ポリマーＰＦＳを、異なる供給比のモノマーを使用して、鈴木カップリングによって合成した。例えば、１．５％ＰＦＳの合成では、９，９－ジオクチルフルオレン（ｄｏｃｔｙｌｆｌｕｏｒｅｎｅ）－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エーテル（１１．６８ｍｇ、０．２ｍｍｏｌ）、９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン（１０５．３ｍｇ、０．１９３ｍｍｏｌ）、２，５－ビス［（５－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２，３－ジヒドロインドール－２－イリデン）メチル］シクロブテンジイリウム１（８ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）、ＴＢＡＢ（２．５ｍｇ、０．００８ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（８ｍｇ、３．５ｍｏｌ％）を、トルエン／２ＮのＮａ$_2$ＣＯ$_3$１：１（１０ｍＬ）に添加した。混合物を脱気し、Ｎ$_2$を補給し、次に２日間還流させた。ＴＨＦ（０．５ｍＬ）に溶解させたフェニルボロン酸（２０ｍｇ）を添加し、２時間後にブロモベンゼン（０．５ｍＬ）を添加し、さらに３時間撹拌した。混合物をメタノール（１００ｍＬ）に注ぎ入れ、沈殿物を濾過し、メタノール、水およびアセトンで洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび無機塩を除去した。粗製生成物をＤＣＭ（７ｍＬ）に溶解させ、０．２μｍ膜で濾過し、メタノール（７５ｍＬ）中で再び沈殿させた。粉末をアセトン（１００ｍＬ）中で４時間撹拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。

【０２０７】

６－ブロモ－２，３，３－トリメチル－３Ｈ－ベンゾ［ｆ］インドール（化合物７）の合成。６－ブロモナフタレン－２－アミン（２．５ｇ、１１．２５ｍｍｏｌ）を使用して、化合物６、[3]（２．１ｇ、収率８０％）を合成した。化合物２の作製手順に従って、精製なしに化合物６を使用して化合物７を合成して、生成物２ｇを赤色がかった油状物として得た（収率：８０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）＝８．０９（ｓ，１Ｈ），７．８８（ｄ，Ｊ＝８．９Ｈｚ，２Ｈ），７．７９～７．７４（ｍ，２Ｈ），７．６１～７．５９（ｍ，１Ｈ），２．３７（ｓ，３Ｈ），１．５２（ｓ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）＝１５１．２，１４９．２，１３３．３，１３２．３，１３１．９，１３１．６，１３１．３，１３１．１，１２９．６，１２８．６，１２７．９，１２７．０，１２４．１，１２４．０，１２１．０，１１８．１，２３．１，２２．２，１５．７．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^+$、Ｃ$_{15}$Ｈ$_{14}$ＢｒＮ）算出値２８７．０３１０；実測値２８７．０３０８。

【０２０８】

６－ブロモ－１－ヘキサデシル－２，３，３－トリメチル－３Ｈ－ベンゾ［ｆ］インドール－１－イウム（ｉｕｍ）ヨウ化物（化合物８）の合成。化合物３の作製手順に従って、化合物９を黄色油状物１．５ｇとして得た（収率：７０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）＝８．１７（ｓ，１Ｈ），８．００～７．９５（ｍ，２Ｈ），７．８３～７．７７（ｍ，２Ｈ），４．７６（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ），３．１７（ｓ，３Ｈ），１．９５～１．８６（ｍ，２Ｈ），１．４５～１．１７（ｍ，３２Ｈ），０．８５（ｔ，Ｊ＝７．０，３Ｈ）．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^+$、Ｃ$_{31}$Ｈ$_{47}$ＢｒＩＮ）算出値６３９．１９３７；実測値６３９．１９４０。

【０２０９】

６－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－２－メチレン－２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ベンゾ［ｆ］インドール（化合物９）の合成。化合物４の作製手順に従って、化合物９を黄色がかった油状物１．８８ｇとして得た（収率：９０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）＝７．８７（ｓ，１Ｈ），７．８０（ｄ，Ｊ＝９．１Ｈｚ，１Ｈ），７．５７（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），７．４２～７．３９（ｍ，１Ｈ），６．９５（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），３．９４

～３．９２（ｍ，２Ｈ），３．５６～３．５４（ｍ，２Ｈ），１．６５（ｍ，２Ｈ），１．３３～１．２０（ｍ，２６Ｈ），０．８７（ｔ，Ｊ＝７．０Ｈｚ，３Ｈ）．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）：（Ｍ$^{+}$、Ｃ３１Ｈ４６ＢｒＮ）算出値５１１．２８１４；実測値５１１．２８１６。

【０２１０】

６－ブロモ－２－（（Ｚ）－（３－（（Ｅ）－（６－ブロモ－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－１Ｈ－ベンゾ［ｆ］インドール－２（３Ｈ）－イリデン）メチル）－２－ヒドロキシ－４－オキソシクロブタ－２－エン－１－イリデン）メチル）－１－ヘキサデシル－３，３－ジメチル－３Ｈ－ベンゾ［ｆ］インドール－１－イウム（化合物５）の合成。化合物４の作製手順に従って、化合物５を濃い緑色の固体３５０ｍｇとして得た（収率：４５％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）＝８．０６～８．０４（ｍ，４Ｈ），７．７７（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），７．６４～７．６２（ｍ，２Ｈ），７．３０～７．２９（ｍ，２Ｈ），６．０２（ｓ，２Ｈ），４．０８（ｓ，４Ｈ），１．８６～１．６１（ｍ，１６Ｈ），１．４５～１．２１（ｍ，５２Ｈ），０．８７（ｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，６Ｈ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）＝１８２．７，１７８．１，１７０．９，１３９．８，１３４．４，１３３．１，１３２．８，１３２．１，１３１．５，１３１．２，１３１．１，１３０．９，１３０．４，１３０．０，１２９．５，１２９．２，１２８．６，１２７．９，１２６．９，１２５．７，１２４．７，１２４．１，１２３．８，１２３．２，１１７．７，１１１．４，１１０．７，８７．１，８６．０，７７．３，７７．０，７６．７，５０．９，４４．６，４３．７，４２．７，３２．６，３１．７，３０．８，３０．３，２９．５，２９．４，２９．２，２８．５，２８．２，２７．７，２７．２，２６．９，２６．６，２６．２，２５．３，２３．５，２２．５，２１．８，２１．６，１４．４，１４．２，１３．６．

【０２１１】

スクアラインポリマーＰＦＳ５．５を合成するための一般手順。ポリマーＰＦＳ５．５を、ＰＦＳポリマーの合成と同じ手順に従って、異なる供給比のモノマーを使用して、鈴木カップリングによって合成した。

【０２１２】

Ｐｄｏｔの調製。２０ｗｔ％のＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨまたはＰＳＭＡを伴うポリマーＰＦＳまたはＰＦＳ５．５のＴＨＦ溶液（４ｍＬ、５０ｐｐｍ）を、超音波処理しながら水（１０ｍＬ）にそれぞれ注入した。ＴＨＦをＮ$_{2}$流によって７０℃で蒸発させ、溶液を４～５ｍＬまで濃縮し、その後０．２ミクロンフィルターを通して濾過した。バイオコンジュゲーションを、Ｐｄｏｔの表面上のカルボキシル基と、生体分子上のアミン基とのＥＤＣ触媒型の反応を利用することによって実施した。例示的なバイオコンジュゲーション反応では、ポリエチレングリコール（５％ｗ／ｖＰＥＧ、ＭＷ３３５０）８０μＬおよび濃縮したＨＥＰＥＳ緩衝液（１Ｍ）８０μＬを、官能化Ｐｄｏｔ溶液（ＭｉｌｌｉＱ水中５０ｍｇ／ｍＬ）４ｍＬに添加し、ｐＨ７．３の２０ｍＭ ＨＥＰＥＳ緩衝液中のＰｄｏｔの溶液を得た。次に、ストレプトアビジン（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ（Ｅｕｇｅｎｅ、ＯＲ、ＵＳＡ）製）２４０μＬを溶液に添加し、ボルテックスによって十分に混合した。新しく調製したＥＤＣ溶液（ＭｉｌｌｉＱ水中１０ｍｇ／ｍＬ）８０μＬを溶液に添加し、先の混合物を回転式振とう機で振とうした。室温で４時間経過した後、Ｔｒｉｔｏｎ－Ｘ１００（０．２５％（ｗ／ｖ）、８０μＬ）およびＢＳＡ（２％（ｗ／ｖ）、８０μＬ）を添加した。混合物を、回転式振とう機で１時間振とうした。最後に、得られたＰｄｏｔバイオコンジュゲートを、ゲル濾過によってＳｅｐｈａｃｒｙｌ ＨＲ－３００ゲル媒質を使用して遊離生体分子から分離した。

【０２１３】

単一粒子の輝度測定。単一粒子の蛍光輝度を測定するために、試料をＭｉｌｌｉ－Ｑ水で希釈し、清浄なガラスカバースリップ（既に（３－アミノプロピル）トリメトキシシラ

ン（ＡＰＴＭＳ）で官能化してある）上で乾燥させ、カスタマイズした自作の広視野落射蛍光顕微鏡で画像化した。所与の粒子のフレーム１つ当たり発光された蛍光強度を、蛍光スポット上のＣＣＤ信号を統合することによって推定した。Ｓａｐｐｈｉｒｅレーザー（Ｃｏｈｅｒｅｎｔ、Ｓａｎｔａ　Ｃｌａｒａ、ＣＡ　ＵＳＡ）からの４８８ｎｍレーザービーム、またはダイオードレーザー（Ｗｏｒｌｄ　Ｓｔａｒ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ、Ｔｏｒｏｎｔｏ、カナダ）からの４０５ｎｍレーザービームを、倒立顕微鏡（Ｎｉｋｏｎ　ＴＥ２０００Ｕ、Ｍｅｌｖｉｌｌｅ、ＮＹ、ＵＳＡ）に向け、自作の操縦型光学装置（ｓｔｅｅｒｉｎｇ　ｏｐｔｉｃｓ）を使用して、広視野顕微鏡を構築した。レーザー励起出力を、対物レンズの前に対物レンズ台にて測定した。照射および集光のために使用した対物レンズは、１００×拡大率および０．５～１．３Ｎ．ＡのＮｉｋｏｎ　ＣＦＩ　Ｐｌａｎ　Ｆｌｕｏｒ　１００ＸＳ　Ｏｉｌ（虹彩絞り（ｉｒｉｓ）付き）対物レンズ（Ｎｉｋｏｎ、Ｍｅｌｖｉｌｌｅ、ＮＹ、ＵＳＡ）であった。蛍光信号を５００ｎｍのロングパスフィルター（ＨＱ５００ＬＰ；Ｃｈｒｏｍａ、Ｒｏｃｋｉｎｇｈａｍ、ＶＴ、ＵＳＡ）に通し、ＥＭＣＣＤカメラ（Ｐｈｏｔｏｍｅｔｒｉｃｓ　Ｃａｓｃａｄｅ：５１２Ｂ、Ｔｕｃｓｏｎ、ＡＺ　ＵＳＡ）で画像化した。

【０２１４】

分光学的特徴付けおよび生物学的用途。スクアラインに基づくモノマーを合成し、フルオレンおよびスクアラインモノマーに基づく狭帯域発光性ポリマードットを開発した。ＮＩＲ領域で発光するこれらのＰｄｏｔは、例えば生物学的用途で使用することができる。図２４Ｄは、例えば、特異的細胞標的化のための、スクアラインに基づく狭帯域発光性ポリマードットおよびＰｄｏｔ－バイオコンジュゲートの概略図を示す。これらのＰｄｏｔは、粒径がナノメートル尺度であり、水中で量子収率が高く、ＦＷＨＭが小さい（＜４０ｎｍ）ことにより、例えば、細胞表面上のいくつかの分子の同時標的化を多重化するのに使用することができる。図２５Ｅは、様々なスクアライン比での狭帯域発光性ＰＦＳのＰｄｏｔおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの光物理的データおよび粒径を示す。図２５Ｆは、様々なスクアライン比での狭帯域発光性ＰＦＳのＰｄｏｔおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの蛍光発光スペクトルを示す。ＰＦＳ－１．５％スクアラインコポリマーのＰｄｏｔは、６９０ｎｍで３７ｎｍの発光ＦＷＨＭを示し、蛍光量子収率は０．３０である。図２５Ｇは、スクアラインのモル比が１．５％であるＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。左上パネルａは、スクアラインのモル比が１．５％であるＰＦＳのＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。右上パネルｂは、ＴＨＦ中の１．５％モル比のスクアライン色素でのＰＦＳのＰｄｏｔ、および水中で形成されたＰｄｏｔの蛍光スペクトルを示す。左下パネルｃは、水中のＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（スクアラインのモル比は１．５％）の吸収スペクトルを示す。右下パネルｄは、水中のＰＦＳおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（スクアラインのモル比は１．５％）の蛍光スペクトルを示す。図２５Ｈは、ＰＦＳのＰｄｏｔ（平均的な大きさ１９ｎｍ）およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（平均的な大きさ１９ｎｍ）の粒径分布を示す。下パネルは、ＰＦＳのＰｄｏｔ（ｃ）およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ（ｄ）のＴＥＭ画像である。図２５Ｉは、（ａ）Ｑｄｏｔ７０５、（ｂ）１．５％ＰＦＳのＰｄｏｔ、（ｃ）１．５％ＰＦＳ５．５のＰｄｏｔの３種類の試料に関して、４０５ｎｍで励起した場合の単一粒子の輝度画像である。上パネルの画像は、同一の励起および検出条件下で得た。すべてのスケールバーは、５μｍを表す。下パネルは、輝度分布のヒストグラムである。図２５Ｊは、Ｑｄｏｔ７０５－ストレプトアビジン、ＰＦＳのＰｄｏｔ－ストレプトアビジン、およびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７乳癌細胞のフローサイトメトリー強度分布を示す。図２５Ｋは、ＰＦＳのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンおよびＰＦＳ５．５のＰｄｏｔ－ストレプトアビジンのプローブで標識されたＭＣＦ－７細胞の共焦点蛍光画像である。

（実施例９）

量子ドット（ＱＤ）が包埋された狭帯域発光性Ｐｄｏｔ

【０２１５】

本発明のこの実施例は、無機量子ドット（ＱＤ）が包埋された狭帯域発光性Ｐｄｏｔを得るための方法を提供する。

【０２１６】

図２６Ａに示されている通り、ＱＤ表面上で、元のアミノをキャップする配位子で効率的に配位子を交換する過程を有する目的で、アミノ基で官能化された一般的な半導体ポリマーであるＰＦＢＴを合成し、次にＴＨＦの下で２－イミノチオラン（Ｔｒａｕｔ試薬）によってこれらのアミノ基をチオールに変換した。交換反応が終了した後、さらなる生物学的用途のカルボキシル基からなるコポリマーすなわちＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨをブレンドし、次に、超音波処理しながら水中でポリマー－ＱＤ混合物を共沈させて、Ｐｄｏｔ－ＱＤナノ粒子（ＮＰ）を形成した。透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像（図１Ｂ）から、ＱＤクラスターはポリマーによって被包され、そこで、約３０個のＱＤが個々のＰｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子にそれぞれ包埋されていることがはっきりと分かる。ＱＤの結晶構造は、調製過程中に影響を受けずに保存され（図２６Ｂ）、生理的ｐＨの緩衝液中、４℃で２カ月保存した後でも、光学的に安定であり、生物学的に活性なままであることが分かった。また、動的光散乱（ＤＬＳ）測定値は、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）の平均直径が２５ｎｍであることを示した（図２６Ｃ）。発光色は、ナノ粒子沈殿前の鮮黄色の蛍光から、ナノ粒子沈殿後に深紅色の発光に劇的に変化したことが認められた。黄色蛍光は、ＰＦＢＴに特徴的であり、赤色蛍光は、ＵＶ光照射の下でＱＤから生じる。この現象は、ＰＦＢＴおよびＱＤが極めて近接する場合にのみ、ＰＦＢＴからＱＤへの高効率エネルギーを示している。

【０２１７】

図２７Ａは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）の吸収スペクトルを示す。約４５０ｎｍの吸収ピーク（青色矢印）は、ＰＦＢＴの証拠であり、約６４０ｎｍにおける小さい吸収度（赤色矢印）は、ＣｄＳｅ　ＱＤから生じているが、４００ｎｍ未満の高い吸収度は、ＰＦＢＴおよびＱＤの両方に起因する。本発明の研究では、６５５ｎｍ（ＱＤ６５５）、７０５ｎｍ（ＱＤ７０５）および８００ｎｍ（ＱＤ８００）でそれぞれ発光する３種類の異なる大きさのＱＤを用いた。ＰＦＢＴからＱＤへの効率的なエネルギー移動を有しつつ、一方で、ＱＤの小さいサイズを維持する（すなわちＰｄｏｔ内部のＱＤの数を最小限に維持する）目的で、ＰＦＢＴ対ＱＤの量的比を、注意深く最適化した。図２７Ｂに示されている通り、ＰＦＢＴの蛍光信号は、ほぼ完全に消光したが、このことは、ＰＦＢＴからＱＤへの効率的なエネルギー／電子の移動を示している。より重要なことには、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）の発光帯域幅は、未変化のままであり、それによって狭帯域発光を有するＰｄｏｔに基づくナノ粒子（ＮＰ）を作成することができた。例えば、ＱＤ６５５を見ると、水中のＰｄｏｔ－ＱＤ６５５の半値全幅は、約２５ｎｍ（図２７Ｂの赤色の実線）であり、これはデカン中の元のＱＤ６５５とほぼ同じである（赤色の破線）。さらに、この技術は、ＱＤ７０５およびＱＤ８００（図２７Ｂの紫色および桃色の線）などのＮＩＲ　ＱＤに適用できることが実証された。緩衝溶液中のＰｄｏｔ－ＱＤ６５５、Ｐｄｏｔ－ＱＤ７０５、およびＰｄｏｔ－ＱＤ８００の量子収率を測定すると、それぞれ２３％、３８％および２９％であった。このことは、狭帯域およびＮＩＲ発光などのＱＤの独特の光学特性を利用しつつ、一方で、大きい吸収断面積および容易な表面官能化を含む、それらに対するＰｄｏｔの長所も加味できるはずであることを含意している。本発明者らの概念を証明するために、まず単一粒子の蛍光輝度の実験を実施した。約６５０ｎｍで発光するＰＦＢＴ－ＤＢＴのＰｄｏｔは、単一ＱＤ６５５よりも輝度が１５倍高いことを示した。ここで、ＰＦＢＴ－ＤＢＴのＰｄｏｔの単一粒子の輝度を、ＰＦＢＴ－ＱＤ６５５ナノ粒子（ＮＰ）と直接比較した。ＰＦＢＴ－ＱＤ６５５の粒子の輝度は、ＰＦＢＴ－ＤＢＴの輝度と同等であることが見出された（図２７Ｃ、２７Ｄ）。粒子の輝度は、吸収断面積と量子収率の積により与えられ、この場合、量子収率はごくわずかしか変化しなかったので、輝度の増強は、ポリマーコーティングまたは／および多重ＱＤに由来して光学的吸収断面積が大きく増大することに起因すると考えることができる。このハイブリッド材料のバイオコンジュゲーション活性を評価するために、ＨｅＬａ細胞の細胞内微

小管の標識化を実行した。まず、１－エチル－３－［３－ジメチルアミノプロピル］カルボジイミド塩酸塩（ＥＤＣ）触媒型のカップリングによって、ストレプトアビジンをＰｄｏｔ－Ｑｄｏｔナノ粒子（ＮＰ）の表面上にバイオコンジュゲートする。

【０２１８】

図２８は、Ｐｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンで標識されたＨｅＬａ細胞の微小管の２色共焦点顕微鏡画像である。青色蛍光は、核対比染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０（Ａ）に由来し、赤色蛍光（Ｂ）は、Ｐｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンに由来し、（Ｃ）は、パネル（Ａ）と（Ｂ）のオーバーレイである。（Ｄ～Ｆ）は、細胞を、ビオチン化一次抗体がない状態でＰｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンでインキュベートした対照試料の画像である。蛍光画像によって示されている通り、Ｐｄｏｔ－ＱＤ－ストレプトアビジンコンジュゲートは、細胞標的を特異的に標識することができる。図２８Ｇ～Ｈは、Ｐｄｏｔ－Ｑｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞のフローサイトメトリーの結果を示す。紫色および桃色の線は、それぞれＰｄｏｔ－ＱＤ７０５－ストレプトアビジンおよびＰｄｏｔ－ＱＤ８００－ストレプトアビジンで標識された細胞の蛍光強度分布を示す。黒色の線は、対照試料（ビオチン抗ヒトＣＤ３２６　ＥｐＣＡＭ一次抗体なし）の結果を表す。これらの結果はまた、非特異的標識化のない、Ｐｄｏｔ－ＱＤプローブの特異的標識化を示している。

（実施例１０）

狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーを含む、ブレンドされたＰｄｏｔから生じる狭帯域発光

【０２１９】

本発明のこの実施例は、狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーを含む、ブレンドされたＰｄｏｔを使用することによって狭帯域発光を得るための方法を提供する。

【０２２０】

まず、狭帯域発光性コポリマーを、図１２のＢＯＤＩＰＹモノマー２ａを狭帯域モノマーとして使用し、フルオレンを一般的モノマーとして使用することによって合成した。このコポリマーは、ＴＨＦなどの良溶媒中では狭帯域発光を呈する。しかし、このポリマーによって調製されたＰｄｏｔは、フルオロフォアが高密度に充填され、凝集状態が形成されるため、広帯域発光を呈する（図２９Ｂ）。狭帯域発光を得るために、ブレンドする戦略を使用した。狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマーを、ＴＨＦ中で従来の広帯域発光性の半導体ポリマーＰＦＢＴと混合し、ポリマー混合物のＴＨＦ溶液を水に注入することによって、ブレンドされたＰｄｏｔを調製した。発光スペクトルによって示されている通り（図２９Ｃ）、ブレンドされたＰｄｏｔは、純粋なフルオレン－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔと比較して、狭い帯域発光を呈する。狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマーをＰＦＢＴホストに分散させると、凝集の形成が防止された。ＰＦＢＴからＢＯＤＩＰＹ単位への、効率的な粒子内エネルギー移動もある。結果として、ＰＦＢＴ発光は完全に消光し、ブレンドされたＰｄｏｔは、狭帯域発光を生じた。

【０２２１】

他の蛍光性ポリマー、コポリマー、および特に図２９Ｄに示したものなどの他のＢＯＤＩＰＹ蛍光性コポリマーを使用することも可能である。図２９Ｆ～２９Ｈは、図２９Ｄ（Ｉ～ＩＶ）に示した異なるコポリマーおよびポリマーブレンドを使用して形成された発色団ポリマードットの蛍光スペクトルに対応する。この実施例によれば、異なるタイプのコポリマー、およびポリマーとコポリマーのブレンドを使用することができ、ブレンドすることによって、得られる発色団ポリマードットの量子収率を著しく改善できることも明らかである。これらの発色団ポリマードットは、図２９Ｄに示したポリマーから形成され、ここでポリマー前駆体混合物のＴＨＦ溶液（例えば、１００ｐｐｍのＰＦＢＴ溶液１．２ｍＬ、１００ｐｍのＰＦ－５ＴＢＴ溶液０．６ｍＬ、１００ｐｐｍの１０％ｍｏｌの深紅色ＢＯＤＩＰＹフルオレンコポリマー溶液０．２ｍＬ、１００ｐｐｍのＰＳＭＡ１８００　０．５ｍＬ）を、超音波処理しながら水（１０ｍＬ）に素早く注入した。ＴＨＦをN_2流によって６０℃で蒸発させ、溶液を８～９ｍＬまで濃縮した。

（実施例１１）

ＰＦＰＰｙＢＰｈから形成された狭帯域発光性の発色団ポリマードット

【０２２２】

図３０Ａは、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－イル）－ａｌｔ－（ジフェニル－２－（２－ピリジニル－κＮ）フェニル－κＣ］－（Ｔ－４）－ホウ素－５，５－イル）］（ＰＦＰＰｙＢＰｈ）の合成スキームを示す。簡潔には、以下の通りである。化合物２：フェニルリチウム溶液（１．７ｍＬ、ジブチルエーテル中１．８Ｍ）に、０℃で$ZnCl_2$（３．３ｍＬ、ジエチルエーテル中１Ｍ）を添加した。溶液を０℃で３０分間撹拌し、室温で１時間撹拌した。化合物１（０．６ｇ）およびトルエン（３０ｍＬ）を一度に添加した。次に、得られた溶液を、８０℃で一晩撹拌した。室温に冷却した後、溶液を水に注ぎ入れた。有機相を分離し、水相をジクロロメタンで２回抽出した。合わせた有機相を無水Na_2SO_4で乾燥させた。溶媒を除去した後、粗製生成物をシリカカラムによって精製して、白色の固体を得た（０．３ｇ、５０％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$，ｐｐｍ）：８．５７（ｄｄ，１Ｈ），８．２０（ｄｄ，１Ｈ），７．９３（ｄｄ，１Ｈ），７．８２（ｄ，１Ｈ），７．７４（ｄ，１Ｈ），７．５０（ｄｄ，１Ｈ），７．２６－７．１８（ｍ，１０Ｈ）．

【０２２３】

ポリマーＰＦＰＰｙＢＰｈ：５０ｍＬの一口フラスコに、化合物３および２を入れた。トルエン（３．５ｍＬ）、Na_2CO_3水溶液（２ｍＬ、２Ｍ）およびＡ３３６（２滴）を結果的に添加した。溶液を２回脱気した後、$Pd(PPh_3)_4$（７．５ｍｇ）を添加した。次に、溶液を４８時間１２０℃に加熱した。溶液を室温に冷却した後、メタノールに注ぎ入れた。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、ショートカラムに通した。次に、濃縮した溶液をメタノールに注ぎ入れた。固体を濾過によって収集し、真空下で一晩かけて乾燥させた（１２０ｍｇ、６８％）。

【０２２４】

図３０Ｂは、合成したＰＦＰＰｙＢＰｈポリマーのＴＨＦ（テトラヒドロフラン）中の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。図３０Ｃは、合成したＰＦＰＰｙＢＰｈポリマーを使用して形成した発色団ポリマードットの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。形成された発色団ポリマードット（これはいくらかのＰＳＭＡも含有している）は、動的光散乱によって測定すると、直径が約１５ｎｍであった。

（実施例１２）

ＢＯＤＩＰＹモノマー４ａ（図１２に示す）および側鎖アミン基を有する関連狭帯域発光性ポリマーの合成

【０２２５】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー４ａおよび側鎖アミン基を有する狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５４０を得るための方法を提供する。

【０２２６】

ＢＯＤＯＰＹモノマー４ａの合成。４－メチル－３，５－ジヨードベンズアルデヒド（１．５ｇ、４．２ｍｍｏｌ）および２，４－ジメチル－３－エチル－１Ｈ－ピロール（１ｇ、１０．５ｍｍｏｌ）の乾燥CH_2Cl_2（１２０ｍｌ）溶液に、トリフルオロ酢酸（１１０μｌ）の乾燥CH_2Cl_2（５ｍｌ）溶液を、ゆっくり室温で添加した。氷浴で冷却しながら３時間撹拌した後に、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（０．９５ｇ、４．２ｍｍｏｌ）を添加し、１０分間撹拌した。溶液を室温でさらに１時間撹拌した。NEt_3（１０ｍｌ、７２ｍｍｏｌ）を添加し、その後BF_3・Et_2O（１２ｍｌ、８１ｍｍｏｌ）をゆっくり添加した。反応混合物を、室温で１０時間撹拌した後に、飽和Na_2CO_3水溶液（２×１００ｍｌ）で洗浄し、Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。褐色の油性残渣を、シリカカラムクロマトグラフィーによってヘキサン／CH_2Cl_2＝３：１で精製した。緑がかった蛍光を有する生成物画分を乾燥させて、橙色の固体を得た。収率：０．４８ｇ、１９．５％。^{1}Ｈ

NMR（$CDCl_3$，500MHz）：δ＝7.831（s，2H），6.042（s，2H），2.874（s，3H），2.581（s，6H），1.544（s，6H）．^{13}C NMR（$CDCl_3$，125MHz）：δ＝156.25，144.12，142.83，138.94，135.89，131.11，121.67，99.09，34.93，15.14，14.61．HRMS（ESI）（M^+、$C_{24}H_{27}BF_2I_2N_2$）：算出値647.0442；実測値、647.0432。

【0227】

側鎖アミン基を有するフルオレン－BODIPYポリマー540（PF5%540BODIPY4NH_2）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、撹拌棒を備えた50mLの乾燥3つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（DMF）の1：1混合物5.0mL中の372mg（1.35mmol）のビス（1，5－シクロオクタジエン）ニッケル（0）、150mg（1.35mmol）のシクロオクタジエン、および210mg（1.35mmol）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を60℃に加熱した。グローブボックス中、20mLの乾燥フラスコに、トルエンおよびDMFの1：1混合物4.0mL中の19.4mg（0.03mmol）のBODIPYモノマー1a、299.4mg（0.546mmol）の9，9－ジオクチル－2，7－ジブロモフルオレンおよび15.3mg（0.024mmol）のモノマー4aを入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を4日間還流させた。次に、ヨードベンゼン4滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を60℃でさらに12時間撹拌した。生成物をトルエン50mlで希釈し、15wt%のチオ硫酸ナトリウム水溶液（3×50mL）で洗浄した後、Milli－Q水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、MeOH100mlに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン50ml中で室温にて24時間撹拌し、濾過した。ポリマーを橙色の固体（120mg）として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをDCM（50mL）に溶解させ、TFA（1.5mL）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に10%NaOH水溶液で3回洗浄した。DCM相を分離し、約5mLまで濃縮し、次にメタノール（80mL）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：130mg、54.2%。^{1}H NMR（$CDCl_3$，500MHz）：δ＝7.90－7.75（m），7.53（m），7.42－7.43（m，6H），6.08（m，2H），2.64（s，6H），2.18（s，4H），1.63（s，6H），1.21（s，24H），0.88（s，6H）．^{13}C NMR（$CDCl_3$，125MHz）：δ＝151.87，140.57，140.07，126.21，121，53，120.02，55.40，40.46，31.86，30.1，29.78，29.3，23.99，22.66，14.15．Mn：57512、Mw：90491、PDI：1.573。

（実施例13）

狭帯域発光性ポリマーと化学的に架橋するための側鎖アミン基を有する2つの一般的な蛍光性ポリマーの合成

【0228】

本発明のこの実施例は、狭帯域発光性ポリマーと化学的に架橋することができる側鎖アミン基を有する一般的な蛍光性ポリマーを得るための方法を提供する。

【0229】

アミン基を有するPF10BT（PF10BT4NH_2）の合成。ポリマーを、パラジウム触媒型の鈴木カップリング反応によって、9，9－ジオクチルフルオレンおよび4，7－ジブロモベンゾ［c］－1，2，5－チアジアゾールから合成する。197.4mg

（０．３６ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン、２７９．２ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル、２９．４ｍｇ（０．１ｍｍｏｌ）の４，７－ジブロモベンゾ［ｃ］－１，２，５－チアジアゾール、２５．５ｍｇ（０．０４ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素、２滴のＡｌｉｑｕｏｔ　３３６、２ＭのNa_2CO_3水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌのフラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してN_2を４回補給し、$Pd(PPh_3)_4$（１～１．５ｍｏｌ％）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を１００℃に加熱し、N_2下で撹拌した。７０時間後、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびトルエン中フェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ１００℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２ＭのＨＣｌで洗浄した。沈殿物をアセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、真空オーブンで乾燥させて、暗黄色の固体を得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．５ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約１０ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：３２０ｍｇ、７９％。

【０２３０】

アミン基を有するＰＦ５ＴＢＴ（$PF5TBT4NH_2$）の合成。ポリマーを、パラジウム触媒型の鈴木カップリング反応によって、９，９－ジオクチルフルオレンおよび４，７－ビス（２－ブロモ－５－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾールから合成する。２２４．８ｍｇ（０．４１ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン、２７９．２ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル、２２．９ｍｇ（０．０５ｍｍｏｌ）の４，７－ビス（２－ブロモ－５－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール、２５．５ｍｇ（０．０４ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素、２滴のＡｌｉｑｕｏｔ　３３６、２ＭのNa_2CO_3水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌのフラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してN_2を４回補給し、$Pd(PPh_3)_4$（１～１．５ｍｏｌ％）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を１００℃に加熱し、N_2下で撹拌した。７０時間後、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびトルエン中フェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ１００℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２ＭのＨＣｌで洗浄した。沈殿物をアセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、真空オーブンで乾燥させて、暗黄色の固体を得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．５ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約１０ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：２９７ｍｇ、７１％。

（実施例１４）

ＢＯＤＩＰＹモノマー５ａ（図１２に示す）および側鎖アミン基を有する関連狭帯域発光性ポリマーの合成

【０２３１】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー５ａおよび側鎖アミン基を有する狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー５７０を得るための方法を提供する。

【０２３２】

ＢＯＤＯＰＹモノマー５ａの合成。４－メチル－３，５－ジヨードベンズアルデヒド（

０．６９ｇ、１．９ｍｍｏｌ）および２，３－テトラメチレンピロール（０．５ｇ、４．１ｍｍｏｌ）の乾燥CH_2Cl_2（１００ｍｌ）溶液に、トリフルオロ酢酸（９０μｌ）の乾燥CH_2Cl_2（５ｍｌ）溶液を室温でゆっくり添加した。氷浴で冷却しながら３時間撹拌した後に、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－１，４－ベンゾキノン（０．４２ｇ、２．０ｍｍｏｌ）を添加し、１０分間撹拌した。溶液を室温でさらに１時間撹拌した。NEt_3（５ｍｌ、３６ｍｍｏｌ）を添加し、その後BF_3・Et_2O（６ｍｌ、４０ｍｍｏｌ）をゆっくり添加した。反応混合物を、室温で１０時間撹拌した後に、飽和Na_2CO_3水溶液（２×５０ｍｌ）で洗浄し、Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。褐色の油性残渣を、シリカカラムクロマトグラフィーによってヘキサン／CH_2Cl_2＝３：１で精製した。緑がかった蛍光を有する生成物画分を乾燥させて、赤色の固体を得た。収率：１４６ｍｇ、１２％。

【０２３３】

アミン基を有するフルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマー５７０（ＰＦ５％５７０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下で、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物５．０ｍＬ中の３１６ｍｇ（１．１５ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、１２８ｍｇ（１．１５ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１７８ｍｇ（１．１５ｍｍｏｌ）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の３２．２ｍｇ（０．０２５ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー５ａ、２５０ｍｇ（０．４５５ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレンおよび１２．８ｍｇ（０．０２ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。次に、ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに１２時間撹拌した。生成物をトルエン５０ｍｌで希釈し、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×５０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、濾過した。ポリマーを赤色の固体として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．５ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約５ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：１１６ｍｇ、５８％。

（実施例１５）

ＢＯＤＩＰＹモノマー６ａ（図１２に示す）および側鎖アミン基を有する関連狭帯域発光性ポリマーの合成

【０２３４】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー５ａおよび側鎖アミン基を有する狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー６００を得るための方法を提供する。

【０２３５】

ＢＯＤＯＰＹモノマー６ａの合成。ｐ－トルアルデヒド（１２０ｍｇ、０．９６ｍｍｏｌ）、ＢＯＤＩＰＹモノマー４ａ（４００ｍｇ、０．６２ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（６０ｍｇ）、酢酸２ｍｌ、およびピペリジン（３ｍｌ）を、ベンゼン３０ｍｌに溶解させ、ディーン－スターク装置を使用することによって１０時間還流させた。混合物を室温に冷却し、溶媒を真空下で除去し、粗製生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラ

フィーによって酢酸エチル／ヘキサン１：７で溶出して精製した。粗製生成物を、クロロホルム／メタノールから再結晶して、生成物を金属的な光沢のある固体として得た。収率：７０ｍｇ、１５％。

【０２３６】

アミン基を有するフルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマー６００（ＰＦ５％６００ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物４．０ｍＬ中の２４８ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、９７ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１４０ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の１５．２ｍｇ（０．０２ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー６ａ、１９９．６ｍｇ（０．３６４ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレンおよび１０．２ｍｇ（０．０１６ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。次に、ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに１２時間撹拌した。生成物をトルエン５０ｍｌで希釈し、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×５０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、濾過した。ポリマーを赤色の固体として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．０ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約５ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：１０５ｍｇ、６５．６％。

（実施例１６）

狭帯域発光性ポリマーと化学的に架橋するための側鎖アミン基を有する蛍光性ポリマーの合成

【０２３７】

本発明のこの実施例は、狭帯域発光性ポリマーと化学的に架橋することができる側鎖アミン基を有する蛍光性ポリマーを得るための方法を提供する。

【０２３８】

アミン基を有するＰＦ４７ＢＳｅＤ（ＰＦ４７ＢＳｅＤ３ＮＨ$_2$）の合成。ポリマーを、パラジウム触媒型の鈴木カップリング反応によって、９，９－ジオクチルフルオレンおよび４，７－ジブロモベンゾ［ｃ］－１，２，５－セレナジアゾールから合成する。２２４．８ｍｇ（０．４１ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン、１３９．６ｍｇ（０．２５ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル、８０．１ｍｇ（０．２３５ｍｍｏｌ）の４，７－ジブロモベンゾ［ｃ］－１，２，５－セレナジアゾール、９．５７ｍｇ（０．０１５ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フルオレン、２滴のＡｌｉｑｕｏｔ　３３６、２ＭのＮａ$_2$ＣＯ$_3$水溶液１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを、５０ｍｌのフラスコに入れた。フラスコ中の気体を排気し、凍結融解法を使用してＮ$_2$を４回補給し、Ｐｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（１～１．５ｍｏｌ％）を添加した。フラスコをさらに４回脱気し、次に反応物を１００℃に加熱し、Ｎ$_2$下で撹拌した。７０時間後、トルエン中の、ブロモベンゼン０．２ｍｌおよびフェニルボロン酸１５ｍｇを添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物をそれぞれ１００℃でさらに２時間撹拌した。混合物全体をＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過し、０．２Ｍの

ＨＣｌで洗浄した。沈殿物をアセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、真空オーブンで乾燥させて、暗黄色の固体を得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．０ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約１０ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：１１４ｍｇ、７６％。

（実施例１７）

ＢＯＤＩＰＹモノマー７ａ（図１２に示す）および側鎖アミン基を有する関連狭帯域発光性ポリマーの合成

【０２３９】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー７ａおよび側鎖アミン基を有する狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマー６５５を得るための方法を提供する。

【０２４０】

ＢＯＤＯＰＹモノマー５ａの合成。ｐ－トルアルデヒド（１６８ｍｇ、１．４ｍｍｏｌ）、ＢＯＤＩＰＹモノマー１ａ（２００ｍｇ、０．３４ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（５０ｍｇ）、酢酸３ｍｌ、およびピペリジン（３ｍｌ）を、ベンゼン３０ｍｌに溶解させ、ディーン－スターク装置を使用することによって１０時間還流させた。混合物を室温に冷却し、溶媒を真空下で除去し、粗製生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって酢酸エチル／ヘキサン１：７で溶出して精製した。粗製生成物を、クロロホルム／メタノールから再結晶して、生成物を金属的な光沢のある固体として得た。収率：９９ｍｇ、３７％。

【０２４１】

アミン基を有するフルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマー６５５（ＰＦ５％６５５ＢＯＤＩＰＹ４NH_2）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物４．０ｍＬ中の２４８ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、９７ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１４０ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の１５．９ｍｇ（０．０２ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー７ａ、１９９．６ｍｇ（０．３６４ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレンおよび１０．２ｍｇ（０．０１６ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。次に、ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに１２時間撹拌した。生成物をトルエン５０ｍｌで希釈し、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×５０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、濾過した。ポリマーを赤色の固体として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．０ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約５ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：９７ｍｇ、６０．６％。

（実施例１８）

ＢＯＤＩＰＹモノマー８ａ（図１２に示す）および側鎖アミン基を有する関連狭帯域発

光性ポリマーの合成

【０２４２】

本発明のこの実施例は、狭帯域ＢＯＤＩＰＹモノマー８ａおよび側鎖アミン基を有する狭帯域発光性フルオレン－ＢＯＤＩＰＹコポリマーであるポリマーを得るための方法を提供する。

【０２４３】

ＢＯＤＩＰＹモノマー８ａの合成。ｐ－トルアルデヒド（３００ｍｇ、２．５ｍｍｏｌ）、ＢＯＤＩＰＹモノマー４ａ（４００ｍｇ、０．６２ｍｍｏｌ）、ｐ－トルエンスルホン酸（８０ｍｇ）、酢酸２ｍｌ、およびピペリジン（３ｍｌ）を、ベンゼン３５ｍｌに溶解させ、ディーン－スターク装置を使用することによって１０時間還流させた。混合物を室温に冷却し、溶媒を真空下で除去し、粗製生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって酢酸エチル／ヘキサン１：７で溶出して精製した。粗製生成物を、クロロホルム／メタノールから再結晶して、生成物を金属的な光沢のある固体として得た。収率：１８０ｍｇ、３３％。

【０２４４】

アミン基を有するフルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマー６７０（ＰＦ５％６７０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物４．０ｍＬ中の２４８ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、９７ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１４０ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の１７．６ｍｇ（０．０２ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー８ａ、１９９．６ｍｇ（０．３６４ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレンおよび１０．２ｍｇ（０．０１６ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。次に、ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに１２時間撹拌した。生成物をトルエン５０ｍｌで希釈し、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×５０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、濾過した。ポリマーを赤色の固体として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．０ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約５ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：１０９ｍｇ、６８．１％。

【０２４５】

アミン基を有するフルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマー６８０（ＰＦ５％６８０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$）の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、撹拌棒を備えた５０ｍＬの乾燥３つ口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の１：１混合物４．０ｍＬ中の２４８ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、９７ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のシクロオクタジエン、および１４０ｍｇ（０．９ｍｍｏｌ）のビピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を６０℃に加熱した。グローブボックス中、２０ｍＬの乾燥フラスコに、トルエンおよびＤＭＦの１：１混合物４．０ｍＬ中の１６．５ｍｇ（０．０２ｍｍｏｌ）のＢＯＤＩＰＹモノマー３ａ、１９９．６ｍｇ（０．３６４ｍｍｏｌ）の９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレンおよび１０．２ｍｇ（０．０１６ｍｍｏｌ）の２，７－ジブロモ－９，９－ビス

（３－（ｔｅｒｔ－ブチルヘキシルカルバメート）フッ素を入れ、次にそれらを先の触媒混合物に滴下添加した。この溶液が入っているフラスコを、箔で被覆して光から保護し、反応混合物を４日間還流させた。次に、ヨードベンゼン４滴を添加して、ポリマー鎖の末端をキャップし、反応物を６０℃でさらに１２時間撹拌した。生成物をトルエン５０ｍｌで希釈し、１５ｗｔ％のチオ硫酸ナトリウム水溶液（３×５０ｍＬ）で洗浄した後、Ｍｉｌｌｉ－Ｑ水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させて、残留ヨウ素をポリマーから除去した。ポリマー溶液から蒸発させ、ジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を濾過した後、濃縮したポリマーのジクロロメタン溶液を、ＭｅＯＨ１００ｍｌに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン５０ｍｌ中で室温にて２４時間撹拌し、濾過した。ポリマーを赤色の固体として得た。ポリマーからのアミン基の脱保護を、以下の手順の通りに終えた。ポリマーをＤＣＭ（５０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（１．０ｍＬ）を添加して、保護基を除去し、アミン基を生じさせた。混合物を、室温で一晩撹拌し（暗室中）、次に１０％ＮａＯＨ水溶液で３回洗浄した。ＤＣＭ相を分離し、約５ｍＬまで濃縮し、次にメタノール（８０ｍＬ）に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：１２２ｍｇ、７６．２％。

（実施例１９）

一般的な蛍光性ポリマーを狭帯域発光性ポリマーと化学的に架橋することによる狭帯域発光性ポリマードットの形成

【０２４６】

本発明のこの実施例は、一般的な蛍光性ポリマーを狭帯域フルオレン－ＢＯＤＩＰＹポリマーと化学的に架橋することによって狭帯域発光性ポリマードットを得るための方法を提供する。合成スキームを図３１に示す。

【０２４７】

ＰＦ５％５４０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2およびＰＦ１０ＢＴ４NH_2とＰＳＭＡの架橋反応。１ｍｇのＰＦ５％５４０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2および１ｍｇのＰＦ１０ＢＴ－４NH_2を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ａは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された５４０のＰｄｏｔの発光は、３９ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【０２４８】

ＰＦ５％５７０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2およびＰＦ４６ＢＴ４NH_2とＰＳＭＡの架橋反応。０．７ｍｇのＰＦ５％５７０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2および１．３ｍｇのＰＦ１０ＢＴ－４NH_2を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ｂは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された５７０のＰｄｏｔの発光は、３７ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【０２４９】

ＰＦ５％５９０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2およびＰＦ４６ＢＴ４NH_2とＰＳＭＡの架橋反応。０．８ｍｇのＰＦ５％５７０ＢＯＤＩＰＹ４NH_2および１．２ｍｇのＰＦ４６ＢＴ－４NH_2を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ａは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された５９０のＰｄｏｔの発光は、５５ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【０２５０】

ＰＦ５％６００ＢＯＤＩＰＹ４NH_2およびＰＦ４７ＢＳｅＤ４NH_2とＰＳＭＡの架

橋反応。０．８ｍｇのＰＦ５％６００ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$および１．２ｍｇのＰＦ４６ＢＴ－４ＮＨ$_2$を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ｃは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された６００のＰｄｏｔの発光は、３８ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【０２５１】

ＰＦ５％６５５ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$およびＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$とＰＳＭＡの架橋反応。０．４ｍｇのＰＦ５％６００ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$、０．２ｍｇのＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および１．４ｍｇのＰＦ４６ＢＴ－４ＮＨ$_2$を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ｄは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された６５５のＰｄｏｔの発光は、３６ｎｍのＦＷＨＭを示す。

【０２５２】

ＰＦ５％６８０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$、ＰＦ４６ＢＴ４ＮＨ$_2$およびＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$とＰＳＭＡの架橋反応。０．７ｍｇのＰＦ５％６８０ＢＯＤＩＰＹ４ＮＨ$_2$、０．３ｍｇのＰＦ５ＴＢＴ４ＮＨ$_2$および１．０ｍｇのＰＦ４６ＢＴ－４ＮＨ$_2$を、ＴＨＦ２ｍＬに溶解させ、次に０．５ＰＳＭＡ－８０００（３３％ＭＡ、６７％ＰＳ、Ｍｗ：８０００）を含むＴＨＦの１２５μＬ（４０００ｐｐｍ）を、先のＴＨＦ溶液に添加した。溶液を箔で被覆して光から保護し、室温で７２時間撹拌した。先の溶液１００～２００μＬをＴＨＦで４０～５０ｐｐｍまで希釈し、Ｐｄｏｔの調製のために使用した。図４２Ａは、得られた架橋されたＰｄｏｔの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。架橋された６８０のＰｄｏｔの発光は、４４ｎｍのＦＷＨＭを示す。

（実施例２０）

ほぼ４８８ｎｍの吸収ピークを有する狭帯域発光性Ｐｄｏｔの合成

【０２５３】

本発明のこの実施例は、ほぼ４８８ｎｍの吸収ピークを有する狭帯域発光性ポリマードットを得るための方法を提供する（図４３および４４Ａ～Ｃ）。

【０２５４】

化合物２の合成（図４３）。１００ｍＬのフラスコに、化合物１（４ｇ、８ｍｍｏｌ）、ＫＯＡｃ（４ｇ）およびＤＭＦ（６０ｍＬ）を添加した。混合物を２回脱気した後、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）$_2$Ｃｌ$_2$（３００ｍｇ）を添加した。次に、混合物を９０℃にして一晩加熱した。得られた暗色溶液を、室温に冷却した後に水に注ぎ入れ、ジクロロメタンで３回抽出した。有機相を水で洗浄し、無水Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、粗製生成物をシリカカラムによって精製して、無色液体を得た（２．７ｇ、６２％）。^{1}ＨＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ）：１０．０６（ｓ，１Ｈ），７．８６－７．８３（ｄ，４Ｈ），７．７９－７．７６（ｄ，２Ｈ），２．０６（ｔ，４Ｈ），１．４０（ｓ，１２Ｈ），１．２０－１．１５（ｍ，２４Ｈ），１．０１（ｔ，６Ｈ）．

化合物３の合成。４－ブロモ－７－（ブロモメチル）－［２，１，３］－ベンゾチアジアゾール（２．２ｇ、７．１ｍｍｏｌ）を、５０ｍＬのフラスコに添加した。トリエチルホスフェート（１５ｍＬ）を添加した後、溶液を４時間還流させた。次に、過剰のトリエチルホスフェートを真空下で除去して、粗製化合物３を得、それをさらなる精製なしに使用した。^{1}ＨＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ）：７．８４（ｄ，１Ｈ），７．５３（ｍ，１Ｈ），４．１０（ｑ，４Ｈ），３．７５（ｓ，１Ｈ），３．６８（ｓ，１Ｈ），１．２５－１．２０（ｔ，７Ｈ）．

【０２５５】
化合物４の合成（図４３）。ＴＨＦ（１０ｍＬ）中の化合物２（１．２ｇ、２．２ｍｍｏｌ）および３（１ｇ、２．７ｍｍｏｌ）を、窒素流の下で５０ｍＬの一口フラスコに入れた。メタノール（３ｍＬ）中のｔ－ＢｕＯＫを０℃で滴下添加した後、混合物を室温で一晩撹拌した。次に、溶液を水に注ぎ入れ、ジクロロメタンで２回抽出した。合わせた有機相を、無水Na_2SO_4で乾燥させた。溶媒を除去した後、粗製生成物をシリカカラムによって精製して、黄色の固体を得た（０．６ｇ、３８％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （$CDCl_3$, δ）：８．０９ （ｄ, １Ｈ）, ７．９０－７．８３ （ｍ, ２Ｈ）, ７．７８－７．７２ （ｍ, ３Ｈ）, ７．６８－７．６１ （ｍ, ４Ｈ）, ２．０５ （ｔ, ４Ｈ）, １．４２ （ｓ, １２Ｈ）, １．０６ （ｍ, ２４Ｈ）, ０．８１ （ｔ, ６Ｈ）.

【０２５６】
ＰＦＶＢＴの合成（図４３）。２５ｍＬのフラスコに、化合物４（１５０ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）を窒素下で添加した。トルエン（３ｍＬ）、Na_2CO_3水溶液（２ｍＬ、２Ｍ）およびＡ３３６（２滴）を結果的に添加した。溶液を２回脱気した後、$Pd(PPh_3)_4$（８ｍｇ）を添加した。次に、溶液を１２０℃にして４８時間加熱した。溶液を室温に冷却した後、メタノールに注ぎ入れた。得られた固体をトルエンに溶解させ、ショートカラムに通した。次に、濃縮した溶液をメタノールに注ぎ入れた。固体を濾過によって収集し、真空下で一晩かけて乾燥させた（９０ｍｇ、８２％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （$CDCl_3$, δ）：８．２３－７．６２ （ｍ, １０Ｈ）, ２．１４ （ｂｒ, ４Ｈ）, １．１５ （ｂｒ, ２４Ｈ）, ０．８２ （ｔ, ６Ｈ）.

【０２５７】
ポリマーＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹの合成（図４３）。ここでは、一例としてＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹ２と名付けられた２％ＢＯＤＩＰＹを有するＰＦＶＢＴポリマーを使用する。２５ｍＬのフラスコに、化合物４（２０３ｍｇ、０．２７ｍｍｏｌ）および化合物５（３．４ｍｇ、０．００５５ｍｏｌ）を窒素下で添加した。トルエン（４ｍＬ）、Na_2CO_3水溶液（２ｍＬ、２Ｍ）およびＡ３３６（２滴）を結果的に添加した。溶液を２回脱気した後、$Pd(PPh_3)_4$（１０ｍｇ）を添加した。次に、溶液を１２０℃にして４８時間加熱し、フェニルボロン酸（５０ｍｇ）を添加し、１２時間撹拌し、ブロモベンゼン（０．２ｍＬ）を添加し、１２時間撹拌した。溶液を室温に冷却した後、メタノールに注ぎ入れた。得られた固体をトルエンに溶解させ、ショートカラムに通した。次に、濃縮した溶液をメタノールに注ぎ入れた。固体を濾過によって収集し、真空下で一晩かけて乾燥させた（１１０ｍｇ、７４％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ （$CDCl_3$, δ）：８．１８－７．７２ （ｍ, １０Ｈ）, ２．１５ （ｂｒ, ４Ｈ）, １．１５ （ｂｒ, ２４Ｈ）, ０．８２ （ｂｒ, ６Ｈ）.

【０２５８】
ＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹのＰｄｏｔの調製および特徴付け（図４４Ａ～Ｃ）。ＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹ２のＰｄｏｔを、ナノ共沈殿法によって調製した。ポリマーブレンドＰＦＶＢＴ－ＢＯＤＩＰＹ（２００ｐｐｍ）およびＰＳＰＥＧまたはＰＳＭＡ（１００ｐｐｍ）のＴＨＦ（４ｍＬ）溶液を、超音波処理しながら水（１０ｍＬ）に素早く注入した。ＴＨＦをN_2流によって９５℃で蒸発させ、溶液を約８ｍＬまで濃縮し、その後０．２ミクロンフィルターを通して濾過した。調製したＰｄｏｔ水溶液を、さらに使用するために、冷蔵庫で保持した。バルク溶液中のＰｄｏｔの粒径およびゼータ電位を、動的光散乱（ＤＬＳ）（Ｍａｌｖｅｒｎ Ｚｅｔａｓｉｚｅｒ ＮａｎｏＳ）によって特徴付けた。ＵＶ－Ｖｉｓ吸収スペクトルを、ＤＵ ７２０走査分光光度計（Ｂｅｃｋｍａｎ Ｃｏｕｌｔｅｒ, Ｉｎｃ.、ＣＡ ＵＳＡ）で、１ｃｍの石英キュベットを使用して記録した。蛍光スペクトルを、市販のＰｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ蛍光光度計を使用して得た。蛍光量子収率を、ＣＣＤ積分球を備えたＨａｍａｍａｔｓｕフォトニック多チャネル分析器Ｃ１００２７を使用して測定した。

（実施例２１）

近赤外領域で発光するＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマー（図４６に示す）およびブレンドされた狭帯域発光性ポリマードットの合成

【０２５９】

本発明のこの実施例は、近赤外領域で発光するＢＯＤＩＰＹに基づく狭帯域発光性ポリマー（図４６）および狭帯域発光性ポリマードットを、いくつかのタイプの半導体ポリマーをブレンドすることによって得るための方法を提供する。

【０２６０】

モノマーＣの合成（図４７Ａ）。２，７－ジブロモフルオレン（１５ｍｍｏｌ、４．８６ｇ）、３－ブロモプロパン酸ｔｅｒｔ－ブチル（３３ｍｍｏｌ、６．８６ｇ）、水酸化ナトリウム溶液（４０％、３５ｍＬ）、およびBu_4NBr（１．５ｍｍｏｌ、０．４８ｇ）、トルエン（７０ｍＬ）の混合物を、８５℃で一晩撹拌した。有機相を分離し、水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を蒸発させた後、残渣をカラムクロマトグラフィー（ＤＣＭ）によって精製した。生成物を白色の固体として得た。収率：４．８１ｇ、８３％。^{1}ＨＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝７．４７－７．５４（ｍ，６Ｈ），２．３０（ｔ，４Ｈ），１．４７（ｔ，４Ｈ），１．３３（ｓ，１８Ｈ）．^{13}ＣＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：１７２．７１，１５０．４７，１３９．６０，１３１．５６，１２６．９９，１２２．５７，１２１．９３，８０．９７，５４．５８，３４．９２，３０．３６，２８．５２．

【０２６１】

ポリマーＰ１の合成（図４７Ａ）。１００ｍＬのフラスコに、モノマーＡ（０．９ｍｍｏｌ、４９３ｍｇ）、モノマーＢ（１．０２ｍｍｏｌ、５６９ｍｇ）、モノマーＣ（０．１ｍｍｏｌ、５８ｍｇ）、Bu_4NBr（１５ｍｇ）、トルエン（２０ｍＬ）、Na_2CO_3（２Ｍ、１０ｍＬ）を添加した。混合物を室温で撹拌し、フラスコから気体を抜き、再びN_2を入れ、これを、$Pd(PPh_3)_4$（０．０２ｍｍｏｌ、２３ｍｇ）を添加する前と添加した後に、４回反復した。反応物を９０℃で４８時間撹拌し、次にＴＨＦ（１ｍＬ）に溶解させたフェニルボロン酸（１００ｍｇ）を添加した。２時間後、ブロモベンゼン（１ｍＬ）を添加し、さらに3時間撹拌した。混合物をメタノール（２００ｍＬ）に注ぎ入れた。沈殿物を濾過し、メタノール、水およびアセトンで洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび無機塩を除去した。粗製生成物をＤＣＭ（１５ｍＬ）に溶解させ、０．２μｍ膜を通して濾過し、メタノール（１５０ｍＬ）中で再び沈殿させた。次に、粉末をアセトン（２００ｍＬ）中で一晩撹拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：５８０ｍｇ（７４％）。^{1}ＨＮＭＲ（５００ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ＝７．８４（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，２Ｈ），７．６３－７．７３（ｍ，４Ｈ），２．１２（広幅，４Ｈ），１．３２（ｓ，１Ｈ），１．１０－１．２５（ｍ，２０Ｈ），０．６８－０．９２（ｍ，１０Ｈ）．

ｔ－ブチルで保護されたポリマー（２００ｍｇ）をＤＣＭ（２０ｍＬ）に溶解させ、ＴＦＡ（３ｍＬ）を添加し、混合物を暗室中で室温で一晩撹拌し、次にメタノール（１５０ｍＬ）に注ぎ入れた。沈殿物を濾過によって収集し、メタノール、水およびアセトンで完全に洗浄し、次に真空中で乾燥させた。（^{1}ＨＮＭＲおよび^{13}ＣＮＭＲ）。

【０２６２】

ポリマーＰ２の合成（図４７Ｂ）。Ｐ２を、モノマーである２，７－ジブロモ－９，９－ビス（３－（ｔｅｒｔ－ブチルプロパノエート））フルオレン（Ａ）、９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジボロン酸ビス（１，３－プロパンジオール）エステル（Ｂ）、４，７－ジブロモベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（Ｄ）を鈴木カップリングにより異なるモノマー供給比で共重合することによって合成した。ここでは、一例としてＰＦＢＴ－Ｃ２を使用する。１００ｍＬのフラスコに、モノマーＡ（０．１８ｍｍｏｌ、１０４．８ｍｇ）、Ｂ（０．８２ｍｍｏｌ、２３５．９ｍｇ）、Ｃ（１ｍｍｏｌ、５５８．４ｍｇ）を、トルエン（３０ｍＬ）に溶解させ、Bu_4NBr（０．０４ｍｍｏｌ、１２．５ｍｇ）およびNa_2CO_3（２Ｍ、１２ｍＬ）を添加した。$Pd(PPh_3)_4$

（０．０３５ｍｍｏｌ、４０ｍｇ）を添加する前と添加した後に、混合物を脱気し、N_2を補給した（４回反復した）。反応物を９０℃で４０時間撹拌し、ＴＨＦ（１ｍＬ）に溶解させたフェニルボロン酸（１００ｍｇ）を添加した。２時間後、ブロモベンゼン（１ｍＬ）を添加し、さらに３時間撹拌した。混合物をメタノール（２００ｍＬ）に注ぎ入れた。沈殿物を濾過し、メタノール、水およびアセトンで洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび無機塩を除去した。粗製生成物をＤＣＭ（１５ｍＬ）に溶解させ、０．２μｍ膜を通して濾過し、メタノール（１５０ｍＬ）中で再び沈殿させた。次に、粉末をアセトン（２００ｍＬ）中で一晩撹拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：４１２ｍｇ（７０％）。^{1}ＨＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．９０－８．２０（ｍ，８Ｈ），２．００－２．３０（広幅，４Ｈ），１．３２（ｓ，０．８６Ｈ），１．０８－１．２６（ｍ，２０Ｈ），０．９６（広幅，４Ｈ），０．８１（ｔ，ｄ＝６Ｈｚ，６Ｈ）．保護しているｔｅｒｔ－ブチルエステル基をＴＦＡによって室温で除去した。トリフルオロ酢酸（３ｍＬ）を、ポリマー（２００ｍｇ）のＤＣＭ（６０ｍＬ）溶液に添加し、一晩撹拌した。有機層を水で洗浄し（１００×３）、次にＮａＯＨ溶液（１０％、３０ｍＬ）と共に１０分間撹拌した。次に、混合物を酢酸で酸性にした。ＤＣＭ相を水で洗浄し、１０ｍＬまで濃縮し、メタノール（１００ｍＬ）中で沈殿させた。最終的な粉末を濾過によって収集し、アセトンで洗浄し、真空中で乾燥させた。

【０２６３】

ポリマーＰ３の合成（図４７Ｃ）。１００ｍＬのフラスコに、モノマーＡ（０．７ｍｍｏｌ、３８４ｍｇ）、モノマーＢ（１．０２ｍｍｏｌ、５６９ｍｇ）、モノマーＥ（０．３ｍｍｏｌ、１３４ｍｇ）、Bu_4NBr（１５ｍｇ）、トルエン（２０ｍＬ）、Na_2CO_3（２Ｍ、１０ｍＬ）を添加した。混合物を室温で撹拌し、フラスコから気体を抜き、再びN_2を入れ、これを、$Pd(PPh_3)_4$（０．０２ｍｍｏｌ、２３ｍｇ）を添加する前と添加した後に、それぞれ４回反復した。反応物を９０℃で４８時間撹拌し、次にＴＨＦ（１ｍＬ）に溶解させたフェニルボロン酸（１００ｍｇ）を添加した。２時間後、ブロモベンゼン（１ｍＬ）を添加し、さらに３時間撹拌した。混合物をメタノール（２００ｍＬ）に注ぎ入れた。沈殿物を濾過し、メタノール、水およびアセトンで洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび無機塩を除去した。粗製生成物をＤＣＭ（１５ｍＬ）に溶解させ、０．２μｍ膜を通して濾過し、メタノール（１５０ｍＬ）中で再び沈殿させた。次に、粉末をアセトン（２００ｍＬ）中で一晩撹拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：５３２ｍｇ（７１％）。^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．８４（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ），７．５３－７．６２（広幅，４Ｈ），７．４８（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，０．２８Ｈ），７．３６－７．４３（広幅，１．０７Ｈ），２．１２（広幅，４Ｈ），１．１０－１．２２（ｍ，２０Ｈ），０．７６－０．８９（ｍ，１０Ｈ）．

【０２６４】

ポリマーＰ４の合成（図４７Ｄ）。１００ｍＬのフラスコに、モノマーＢ（０．１２２ｍｍｏｌ、７１．７ｍｇ）、モノマーＦ（０．０２２ｍｍｏｌ、２１ｍｇ）、モノマーＧ（０．１ｍｍｏｌ、６４．２ｍｇ）、トルエン（４ｍＬ）、Na_2CO_3（２Ｍ、３ｍＬ）、エタノール（０．７ｍＬ）を添加した。混合物を室温で撹拌し、フラスコから気体を抜き、再びN_2を入れ、これを、$Pd(PPh_3)_4$（０．００４ｍｍｏｌ、４．６ｍｇ）を添加する前と添加した後に、それぞれ４回反復した。反応物を８３℃で３０時間撹拌し、次にＴＨＦ（０．５ｍＬ）に溶解させたフェニルボロン酸（２０ｍｇ）を添加した。２時間後、ブロモベンゼン（０．５ｍＬ）を添加し、さらに２時間撹拌した。混合物をメタノール（１００ｍＬ）に注ぎ入れた。沈殿物を濾過し、メタノール、水およびアセトンで洗浄して、モノマー、小オリゴマーおよび無機塩を除去した。粗製生成物をＤＣＭ（５ｍＬ）に溶解させ、０．２μｍ膜を通して濾過し、メタノール（６０ｍＬ）中で再び沈殿させた。粉末を濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：２５２ｍｇ（７７％）。^{1}ＨＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：７．５５－７．９５（ｍ，６．

６６Ｈ），４．０６（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，０．３１Ｈ），２．０９（広幅，３．６５Ｈ），１．８５（ｍ，０．３２Ｈ），１．４－０．６（ｍ，３０Ｈ）．

【０２６５】

Ｐｄｏｔの調製、特徴付けおよび生体適用（図４８～５２）。半導体ポリマードットを、共沈法によって調製した。すべてのポリマーを、それぞれ無水ＴＨＦに溶解させて、１ｍｇ／ｍＬのＴＨＦ溶液を形成し、次に重量比５０：５０：７０：８としてポリマーＰ１、Ｐ２、Ｐ３、Ｐ４（４－ＮＩＲのＰｄｏｔについて）のＴＨＦ溶液を混合し、重量比１００：５０：６としてポリマーＰ２、Ｐ３、Ｐ４（３－ＮＩＲのＰｄｏｔについて）のＴＨＦ溶液を混合した。次に、混合溶液０．２ｍＬを無水ＴＨＦ１．８ｍＬに添加し、それをさらに、超音波処理しながらＤＩＨ$_2$Ｏ１０ｍＬに直接注入した。ＴＨＦを室温でＮ$_2$流によって除去した。これらの２種類のＰｄｏｔ（４－ＮＩＲのＰｄｏｔおよび３－ＮＩＲのＰｄｏｔ）の３つのポリマーの大きさは、動的光散乱によって１５．７ｎｍと特徴付けられた。図４８Ａは、４－ＮＩＲのＰｄｏｔ（Ｐ１／Ｐ２／Ｐ３／Ｐ４）のＴＥＭ画像である。図４８Ｂは、狭帯域発光性４－ＮＩＲのＰｄｏｔ（Ｐ１／Ｐ２／Ｐ３／Ｐ４）の粒径分布を示す。図４８Ｃは、３－ＮＩＲ（Ｐ２／Ｐ３／Ｐ４）ＰｄｏｔのＴＥＭ画像を示す。図４８Ｄは、狭帯域発光性３－ＮＩＲ（Ｐ２／Ｐ３／Ｐ４）Ｐｄｏｔの粒径分布を示す。データは、動的光散乱によって測定した。図４９は、４－ＮＩＲのＰｄｏｔの吸収スペクトル（実線）、３－ＮＩＲのＰｄｏｔの吸収スペクトル（破線）、ならびに狭帯域発光帯（ＦＷＨＭ＝５５ｎｍ）を有する４－ＮＩＲのＰｄｏｔの蛍光スペクトル（点線、$\lambda_{励起}$＝３８０ｎｍ）および３－ＮＩＲのＰｄｏｔの蛍光スペクトル（破線－点線、$\lambda_{励起}$＝４５０ｎｍ）を示す。図５０Ａは、Ｑｄｏｔ７０５の単一粒子の蛍光画像である。図５０Ｂは、－ＮＩＲのＰｄｏｔの単一粒子の蛍光画像である。図５０Ｃは、Ｑｄｏｔ７０５の対応する強度分布のヒストグラムを示す。図５０Ｄは、３－ＮＩＲのＰｄｏｔの対応する強度分布のヒストグラムを示す。Ｑｄｏｔ７０５および３－ＮＩＲのそれぞれ数千個のＰｄｏｔ粒子の単一粒子の輝度の分布曲線から、３－ＮＩＲのＰｄｏｔがＱｄｏｔ　７０５よりも３倍輝度が高かったことが分かる。図５１Ａは、４－ＮＩＲのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７細胞の強度分布のフローサイトメトリー測定値を示す（負の標識化、点線；正の標識化、実線）。図５１Ｂは、３－ＮＩＲのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７細胞の強度分布のフローサイトメトリー測定値を示す（負の標識化、点線；正の標識化、実線）。すべての負および正の標識化を、同一の実験条件下で完了し、測定したが、負の標識化においては、ビオチン化一次抗体は存在しなかった。図５２は、３－ＮＩＲのＰｄｏｔ－ストレプトアビジンで標識されたＭＣＦ－７乳癌細胞の蛍光画像を示す。同じ条件下であるが、ビオチン化一次抗体の非存在下で実施した負の標識化は、蛍光信号を示さない。左から右：核染色Ｈｏｅｃｈｓｔ　３４５８０からの青色蛍光；３－ＮＩＲ－ＳＡプローブからの赤色蛍光画像；Ｎｏｍａｒｓｋｉ（ＤＩＣ）画像；および組み合わせた蛍光画像。スケールバー：２０μｍ。

（実施例２２）

ＦＷＨＭが１０ｎｍ未満である帯域幅発光を有する狭帯域発光性ランタニドポリマードット

【０２６６】

この実施例では、紫色発光性ポリマーを供与体として含み、赤色発光性ユーロピウム錯体を受容体として含むポリマードットと共に、Ｅｕ錯体／ＰＶＫのＰｄｏｔに基づく、時間分解蛍光生体画像化の適用を記載する。以下にさらに記載する通り、ユーロピウム錯体をポリマーと一体化させ、縮合して、ＦＷＨＭが約１０ｎｍ未満である発光を呈するポリマードットを形成した。

【０２６７】

図５３は、本発明の例示的なポリマードットを生成するために使用した、例示的なポリマーおよびランタニド錯体を示す。例示的なユーロピウム錯体は、Ｅｕ１５ＦおよびＥｕＤＮＭを含んだ。ポリマーとして、例えば、ポリビニル－Ｎ－カルバゾール（ＰＶＫ）、

ＣＯＯＨ末端を有するポリエチレングリコールと共役したポリスチレンポリマー（ＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨ）、およびポリスチレン（ＰＳ）を含んだ。様々なポリマーの長さを、図５３に示す通りｍおよびｎによって表示することができる。繰り返し単位の数、すなわちｍおよびｎは、任意の所望の長さであってよい。例えば、ＰＶＫでは、ｎは５～１０，０００の範囲をとることができ、ＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨでは、ｍは１０～１０００の範囲をとることができ、ｎは１～１００の範囲をとることができ、ＰＳでは、ｎは５～１０，０００の範囲をとることができる。この実施例では、ＰＶＫは、平均Ｍｗ＝７５，０００、多分散度＝２を有する。ＰＳ－ＰＥＧ－ＣＯＯＨは、主鎖のＭｗ＝８，５００、グラフト鎖のＭｗ＝１，２００、およびすべての鎖のＭｗ＝２１，７００、多分散度＝１．２５を有する。ＰＳは、平均Ｍｗ＝４１，０００を有する。

【０２６８】

図５４は、ＰＶＫおよびＥｕ錯体を含有するポリマードットを作製する例示的な調製方法を示す。

【０２６９】

Ｅｕ１５Ｆ／ポリマーのＰｄｏｔの分光学的およびＴＥＭによる特徴付けを実施した。図５５Ａは、ＰＶＫの発光スペクトルが、Ｅｕ１５Ｆの吸収スペクトルと重なったことを示している。このスペクトルの重なりによって、ＰＶＫ供与体から受容体であるＥｕ１５Ｆへの蛍光エネルギー移動が可能になる。Ｅｕ１５Ｆ（６０ｗｔ％）／ＰＶＫのＰｄｏｔの平均粒径は、高分解能ＴＥＭによって測定すると約１６ｎｍであった（図５５Ｂ）。Ｅｕ１５Ｆ（異なる比）／ＰＶＫのＰｄｏｔの量子収率を測定し、非蛍光性ポリマーポリスチレンにおけるＥｕ１５Ｆの量子収率、すなわちＥｕ１５Ｆ（異なる比）／ＰＳナノ粒子の量子収率と比較した。量子収率曲線に示されている通り（図５５Ｃ）、これらの粒子の自己消光は、Ｅｕ１５Ｆの比率が６０％を超えると生じた。

【０２７０】

図５６は、蛍光共鳴エネルギー移動（ＦＲＥＴ）が、共役ポリマーＰＶＫとＥｕ１５Ｆ錯体の間で存在していたことを示している。発光スペクトルに示されている通り（図５７）、６１２ｎｍ（Ｅｕに特徴的な発光）におけるＥｕ１５Ｆ錯体の狭帯域発光ピーク強度は、Ｅｕ１５Ｆの比率が高くなると増大した。示された通り、ＰＶＫの発光強度（３５５ｎｍ～５００ｎｍ）は、Ｅｕ１５Ｆの比率が０％から６０％まで増大すると低下した。Ｅｕ１５Ｆの発光強度（５７５ｎｍ～６２５ｎｍ）は増大した。いかなる特定の理論にも拘泥するものではないが、この変化は、ＰＶＫからＥｕ１５Ｆへのエネルギー移動に起因する可能性が高い。発光スペクトルは、Ｅｕ１５Ｆ（６０ｗｔ％）／ＰＶＫのＰｄｏｔの発光スペクトルのＦＷＨＭは、約１０ｎｍ未満であることを示している。

【０２７１】

Ｅｕからの蛍光発光強度は、ＰＳと比較して、共役ポリマーＰＶＫの吸収断面積が大きいことによって、少なくともある程度増強された。図５７は、様々なＥｕ１５Ｆの比率（例えば、２０％～８０％Ｅｕ１５Ｆ）で、３４２ｎｍで励起したときのＥｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子とＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔとの間の発光強度の比較を示す。図５７に示されている通り、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの発光強度は、Ｅｕ１５Ｆの比率が６０ｗｔ％に達する前では、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子の発光強度よりも高かった。Ｅｕ１５Ｆの比率が２０％～９０％の範囲である場合に、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子の量子収率がＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの量子収率よりも高かったことを考慮すると（図５５）、発光強度が増強されたという結果によって、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの吸収断面積が、Ｅｕ１５Ｆ－ＰＳナノ粒子の吸収断面積よりも大きかったことが実証された。Ｅｕ１５Ｆの比率が高くなると、自己消光も生じ始めた。Ｅｕ１５Ｆの比率が高くなると、自己消光効果がますます優勢になった。例えば、比率が８０％に達すると、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＳナノ粒子の発光輝度の増強に対するＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの発光輝度の増強は、１まで低下した。

【０２７２】

ＥｕＤＮＭ／ポリマーのＰｄｏｔの分光学的およびＴＥＭによる特徴付けも実施した。

図５８Ａは、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子、ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔ、および純粋なＰＶＫのＰｄｏｔの吸収スペクトル、ならびにＰＶＫのＰｄｏｔの発光スペクトルを示す図である。図５８Ｂは、ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔのＴＥＭ画像である。図５８Ｃは、ＥｕＤＮＭ／ＰＳのナノ粒子およびＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの量子収率対ＥｕＤＮＭ錯体の比率を示す図である。この実施例では、ＰＶＫの発光スペクトルは、Ｅｕ１５Ｆの吸収スペクトルよりもＥｕＤＮＭの吸収スペクトルと良好に重なることを示す。したがって、ＰＶＫからＥｕＤＮＭ錯体へのより効率的なエネルギー移動があり得る。調製したＰｄｏｔの平均粒径（直径）は、高分解能ＴＥＭによって測定すると、約１７ｎｍであった。ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫの量子収率を測定し、非蛍光性ポリスチレンナノ粒子のＥｕＤＮＭの量子収率と比較した。量子収率曲線に示されている通り、ＥｕＤＮＭの比率が５０％を超えた場合に、自己消光に起因する量子収率の低下が起きた。ＰＳの分子量は、共役ポリマーＰＶＫの分子量に近くなるように選択された。

【０２７３】

図５９は、様々なＥｕＤＮＭ錯体の比率での、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子とＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔの間の発光強度の比較を示す図である。図５９に示されている通り、ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔの発光強度は、ＥｕＤＮＭの比率が２０％～８０％である場合には、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子の発光強度よりも大きかった。この実施例では、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子に対するＥｕＤＮＭ／ＰＶＫの輝度増強は、それらの量子収率の増強よりもはるかに大きかった。これらの結果によって、ＥｕＤＮＭ／ＰＶＫのＰｄｏｔの吸収断面積が、ＥｕＤＮＭ／ＰＳナノ粒子の吸収断面積よりも大きかったことが実証された。

【０２７４】

この実施例はまた、フローサイトメトリーおよび時間分解蛍光画像化のためにＥｕ／ＰＶＫのＰｄｏｔを適用することを含む。図６０のスキームは、Ｅｕ／ＰＶＫのＰｄｏｔのバイオコンジュゲーションおよび細胞表面の標識化手順を示す。下の曲線は、Ｅｕ／ＰＶＫのＰｄｏｔで標識されたＭＣＦ－７細胞の強度分布のフローサイトメトリー測定値を示している（負の標識化、左の線；正の標識化、右の線）。負の標識化ではビオチン化抗体は存在しなかったことを除き、すべての負および正の標識化実験を同一条件下で完了し、測定した。ランタニドＰｄｏｔは、その寿命が長いことを考えると、信号積分時間が非常に短いフローサイトメトリーの適用時に優れた信号対雑音比を生じることに留意されたい。時間分解された（ｔｉｍｅ－ｇａｔｅｄ）蛍光画像を収集するために、高速光学チョッパーを、Ｎｉｋｏｎ　Ｔ－２０００倒立顕微鏡の中間像面に置いた。１つの集光レンズを、光学チョッパーとＥＭＣＣＤカメラの中間に置いた。光学チョッパーとＥＭＣＣＤの間の距離は、集光レンズの焦点距離の４倍であった。ＵＶ　ＬＥＤ（３６５ｎｍ）を、照明光源として使用した。光学チョッパーおよびＵＶ　ＬＥＤを、自作の同期装置によって同期した。Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔおよび市販の赤色蛍光発光ナノ粒子Ｒ３００の時間分解された蛍光画像は、図６１に示されている。Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの蛍光寿命を測定すると、約５００μｓであったが、市販のＲ３００ナノ粒子の蛍光寿命は、約１ｎｓであった。画像から分かる通り、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔは、２００μｓの遅延（励起と信号収集の間の時間）後も、多くの光子を放出した。しかし、市販のＲ３００ナノ粒子は、２００μｓの遅延後には、もはや光子を放出しなかった。実験条件は、以下の通りである。時間遅延、約２００μｓ；励起ＬＥＤ波長、３６５ｎｍ；発光収集フィルター、５４５～６２５ｎｍ；対物レンズの倍率、２０×；Ｎ．Ａ．、０．６５；ＥＭＣＣＤ：ｐｈｏｔｏｎｍａｘ；曝露時間、２００ｍｓ；画像の大きさ、１６μｍ×１６μｍ。

【０２７５】

Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔの長い寿命は、市販のＲ３００ナノ粒子とは、それらの蛍光寿命の差異を利用することによって区別され得る。蛍光発光スペクトルに示されている通り（図６２Ａ）、両方の粒子が赤色蛍光を発光する。２つのタイプの粒子は、スペクトルの重なりに起因して、バンドパスフィルターを単に使用するだけでは区別されなかっ

た（図６２Ｂ）。しかし、２つのタイプの粒子は、それらの寿命の差異を利用することによって容易に区別することができた。通常の蛍光画像に示されている通り（図６２Ｂ）、両方の粒子が光子を放出した。励起と信号収集の間に時間遅延がある場合には、粒子のいくつかだけが、光子を放出した（図６２Ｃ）。さらに、これらの粒子はＥｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔであった。したがって、重なり合う発光スペクトルを有する２つの異なるタイプの粒子は、それらの寿命における差異を利用することによって容易に区別された。

【０２７６】

図６３に示されている通り、Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔを、生存細胞の画像化に適用した。Ｅｕ１５Ｆ／ＰＶＫのＰｄｏｔを、ＭＣＦ－７細胞で一晩インキュベートした。画像化するために顕微鏡ステージ上に置く前に、細胞を、パラホルムアルデヒドで１０分間固定し、次に１×ＰＢＳ緩衝溶液で３回洗浄した。実験条件は以下の通りであった。時間遅延：２００μｓ；励起ＬＥＤ波長：３６５ｎｍ；発光収集フィルター：５００ｎｍロングパスフィルター；対物レンズの倍率：２０×；Ｎ．Ａ．：０．６５；曝露時間：２００ｍｓ（ｐｈｏｔｏｎｍａｘ製のＥＭＣＣＤ）；画像の大きさ：８５μｍ×６４μｍ。通常の蛍光画像では、背景強度レベルは、細胞の自己蛍光に起因して通常は高いが（左上の画像）、時間分解された蛍光画像では、背景強度レベルは著しく低下した（右上の画像）。結果として、信号／雑音比を改善することができた。

【図１－１】

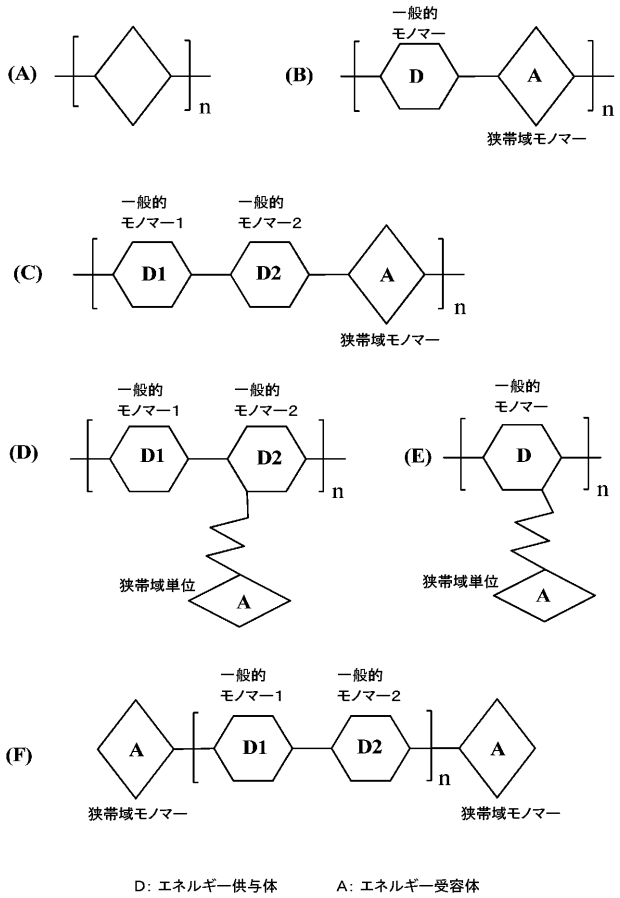


FIG. 1

【図１－２】

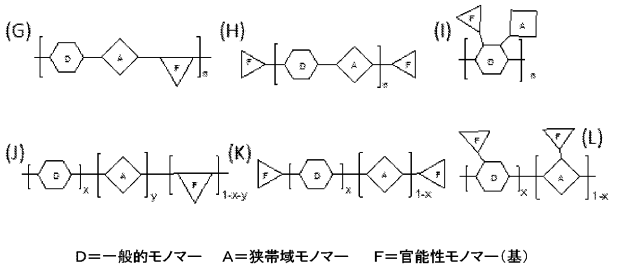


FIG. 1 続き

【図２Ａ】

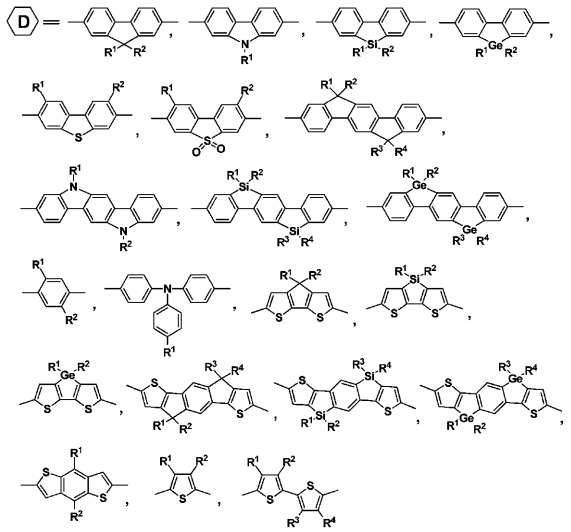


FIG. 2A

【図２Ｂ】

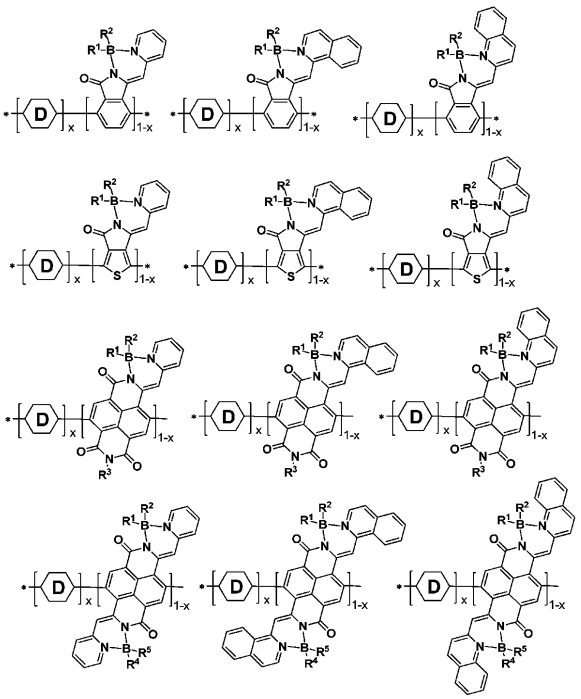


FIG. 2B

【図２Ｃ】

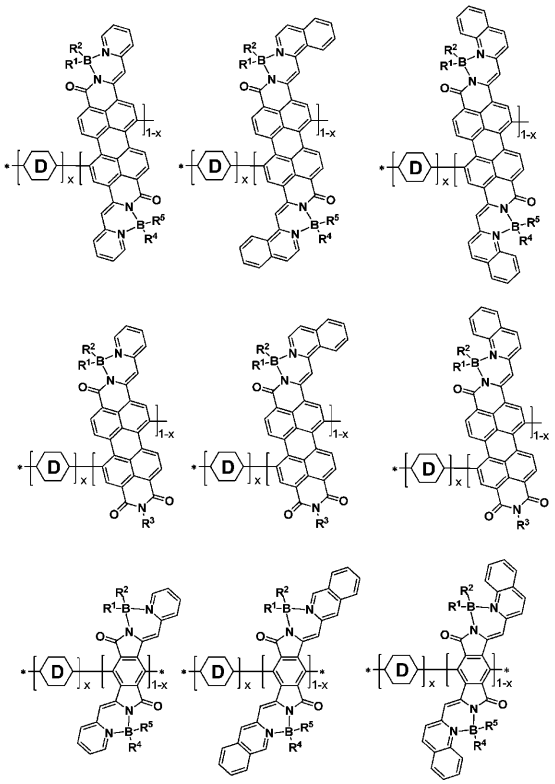


FIG. 2C

【図２Ｄ】

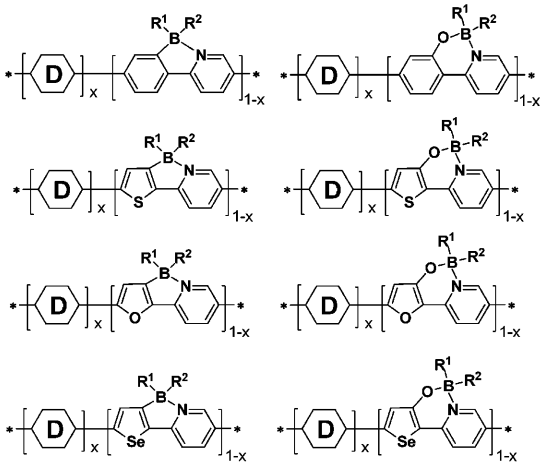


FIG. 2D

【図２Ｅ】

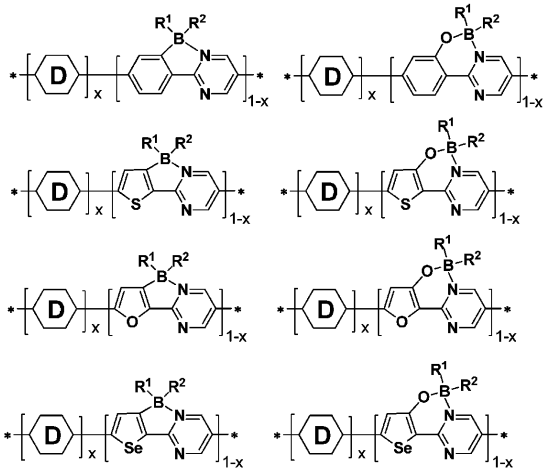


FIG. 2E

【図２Ｆ】

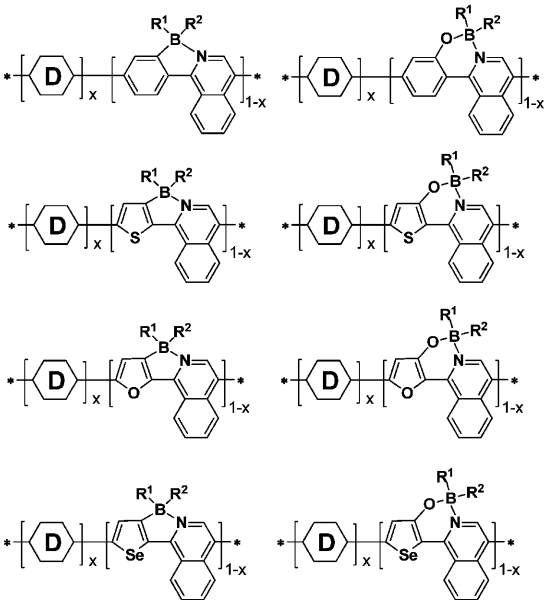


FIG. 2F

【図２Ｇ】

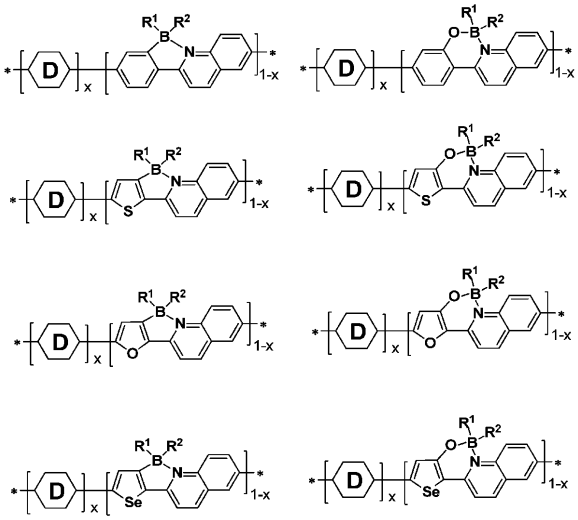


FIG. 2G

【図２Ｈ】

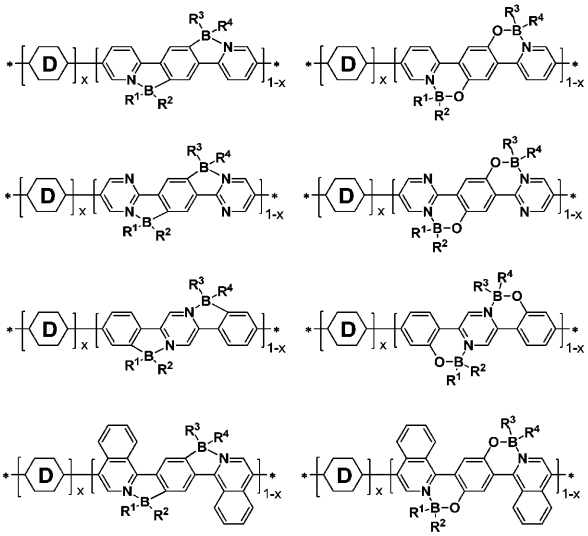


FIG. 2H

【図２Ｉ】

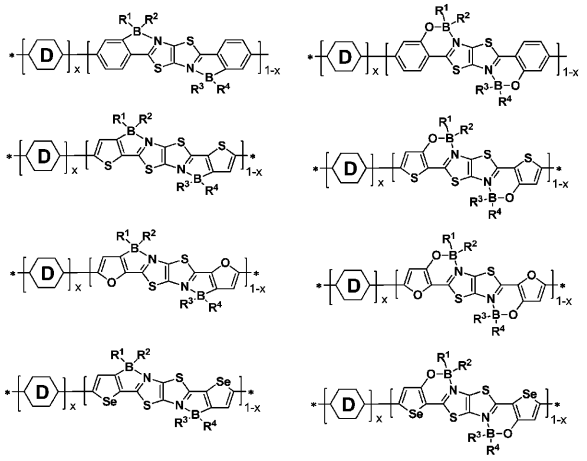


FIG. 2I

【図２Ｊ】

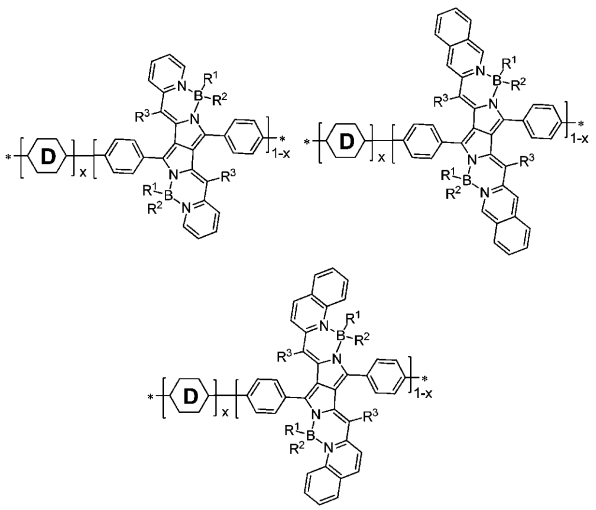


FIG. 2J

【図２Ｋ】

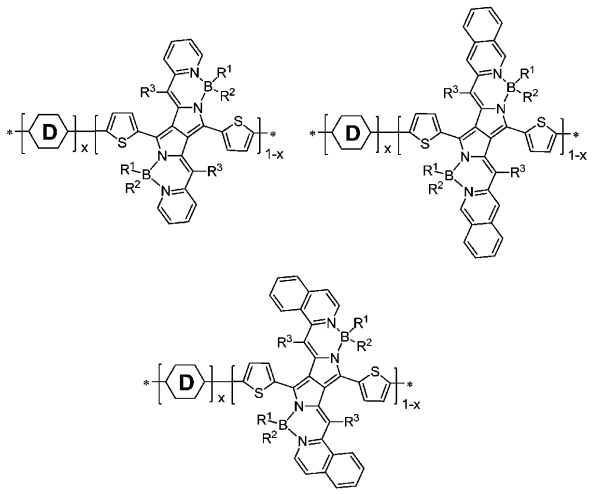


FIG. 2K

【図２Ｌ】

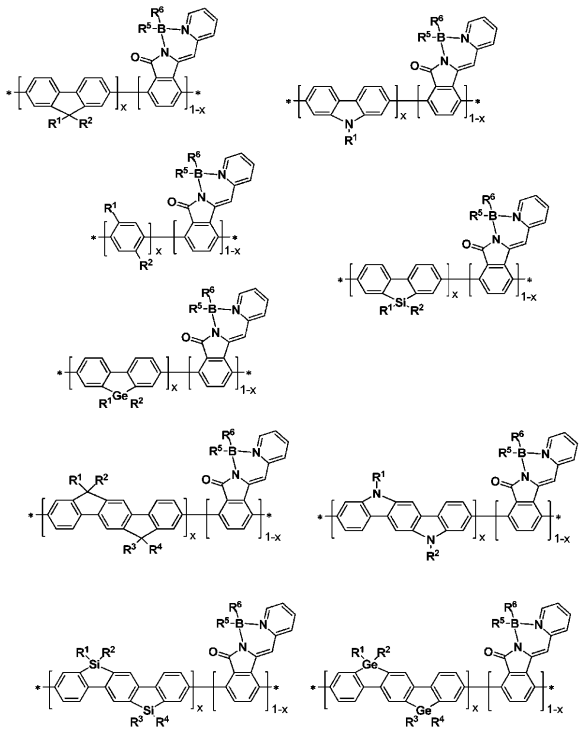


FIG. 2L

【図２Ｍ】

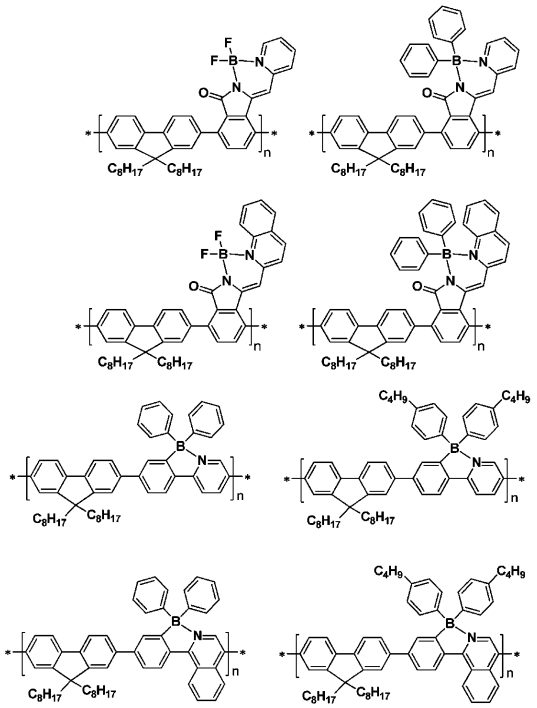


FIG. 2M

【図２Ｎ】

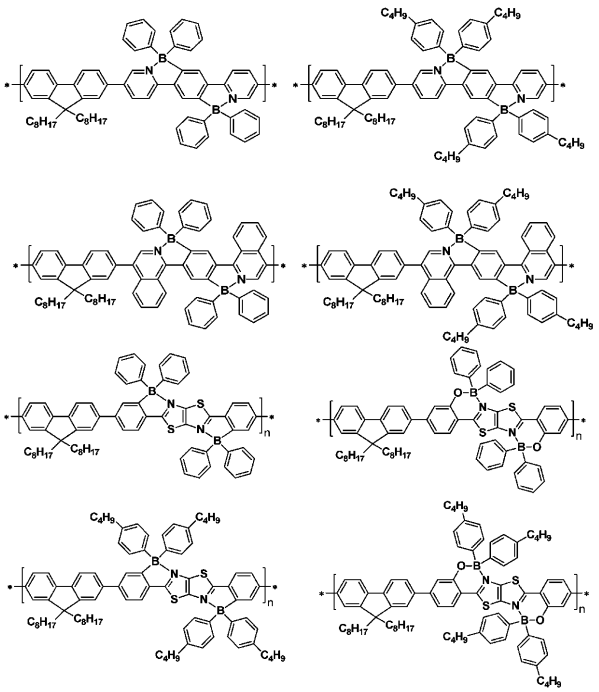


FIG. 2N

【図３Ａ】

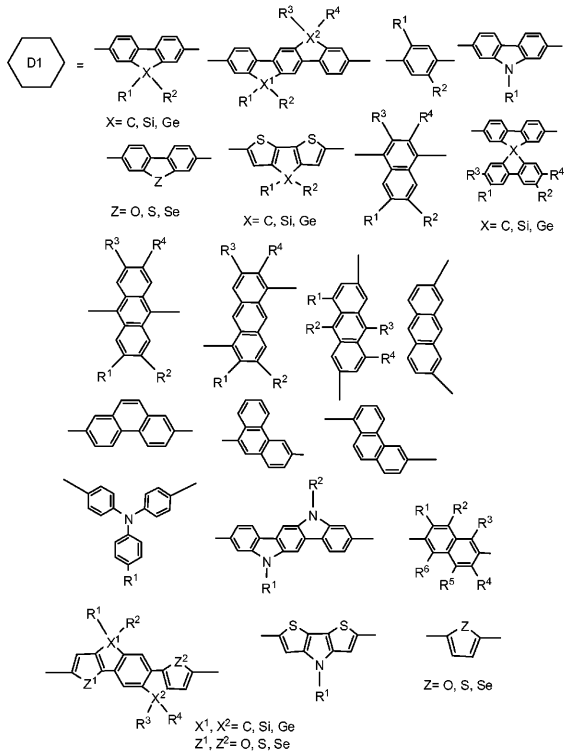


FIG. 3A

【図３Ｂ】

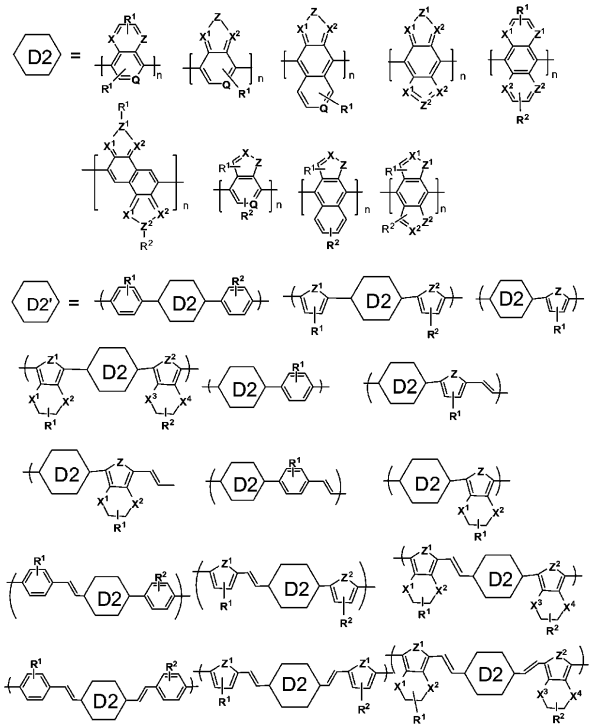


FIG. 3B

【図３Ｃ】

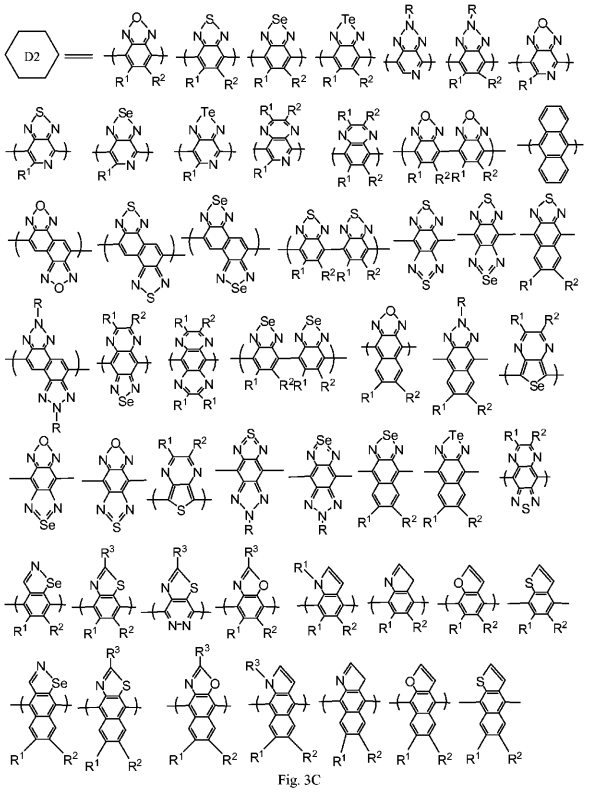


Fig. 3C

【図３Ｄ】

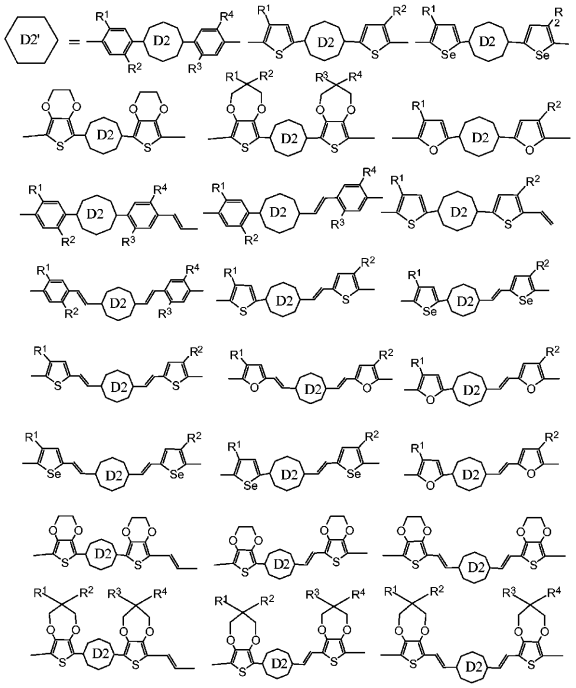


Fig. 3D

【図３Ｅ】

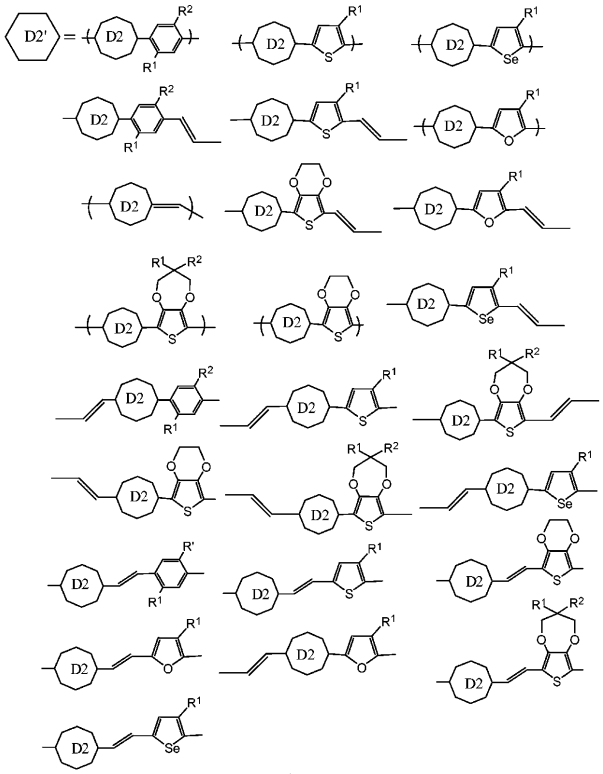


Fig. 3E

【図４Ａ】

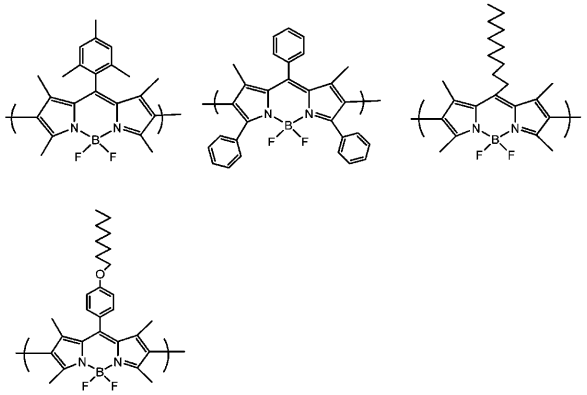


FIG. 4A

【図４Ｂ】

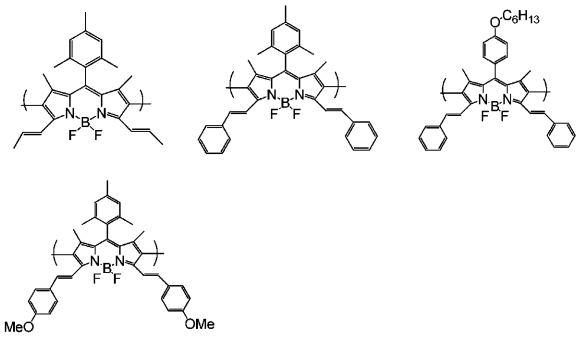


FIG. 4B

【図４Ｃ】

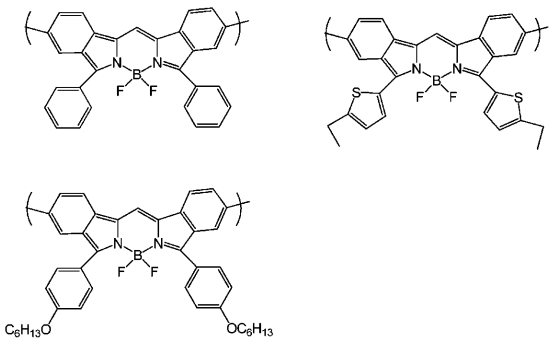


FIG. 4C

【図４Ｄ】

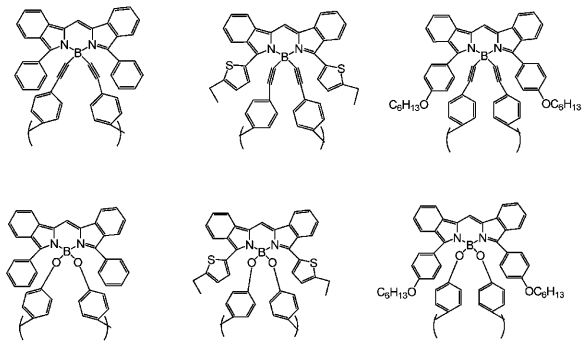


FIG. 4D

【図４Ｅ】

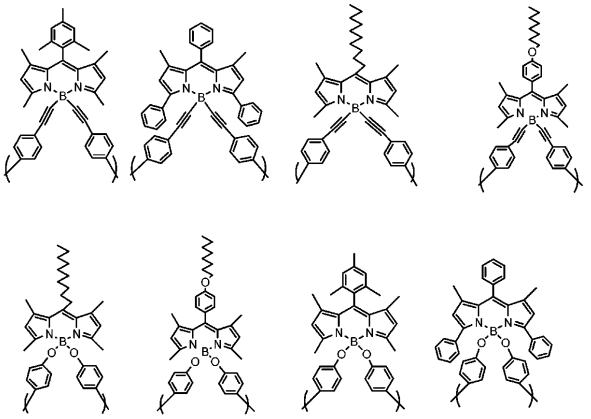


FIG. 4E

【図４Ｆ】

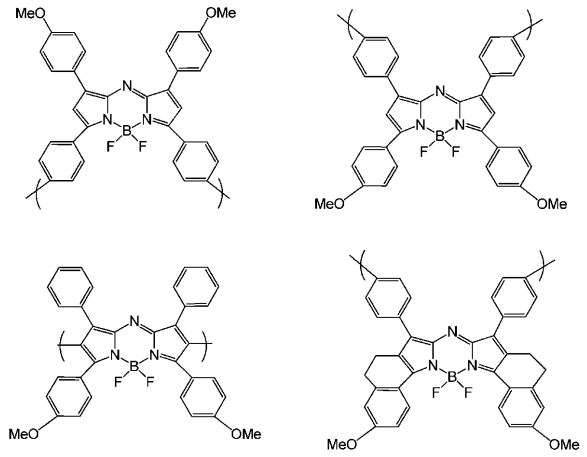


FIG. 4F

【図４Ｇ】

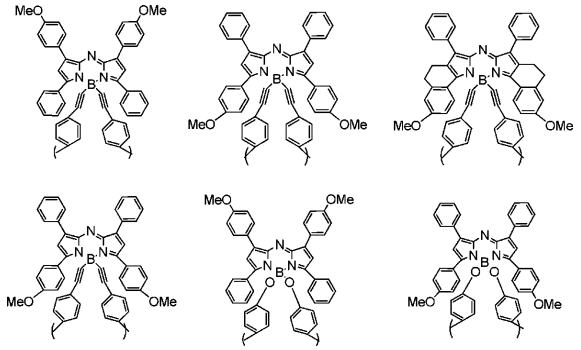


FIG. 4G

【図４Ｈ】

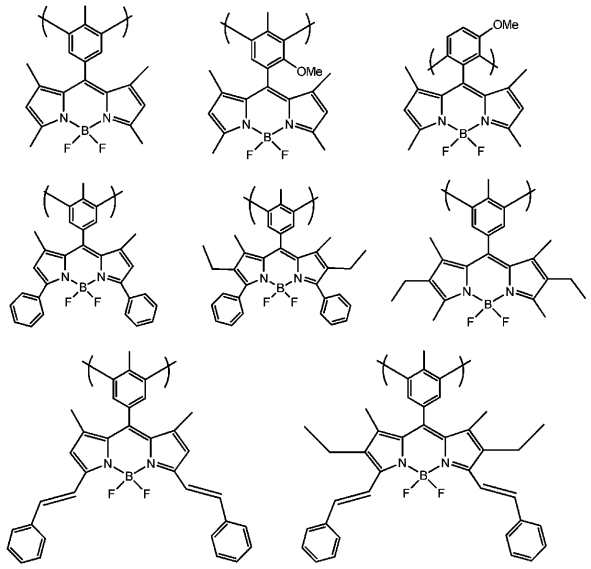


FIG. 4H

【図５】

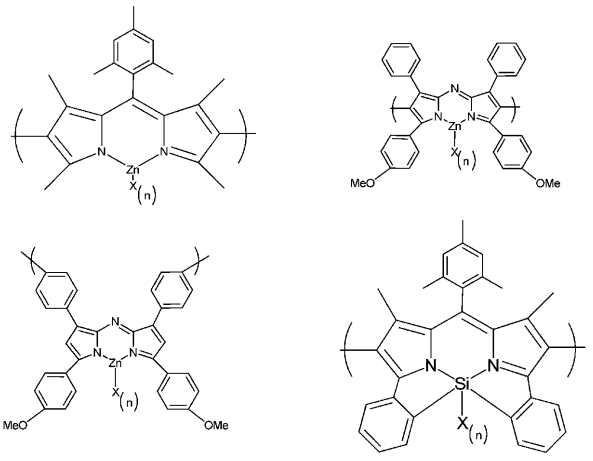


FIG. 5

【図６Ａ】

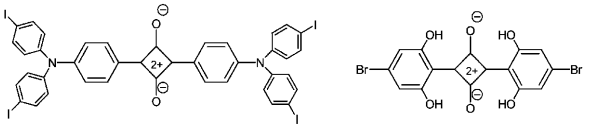


FIG. 6A

【図６Ｂ】

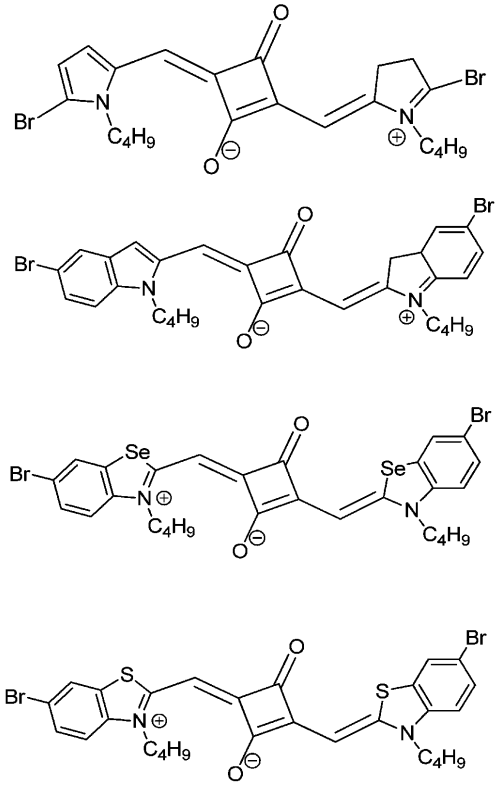


FIG. 6B

【図６Ｃ】

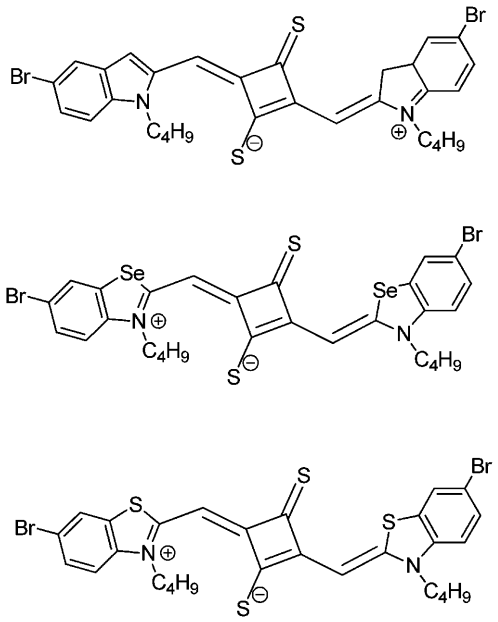


FIG. 6C

【図６Ｄ】

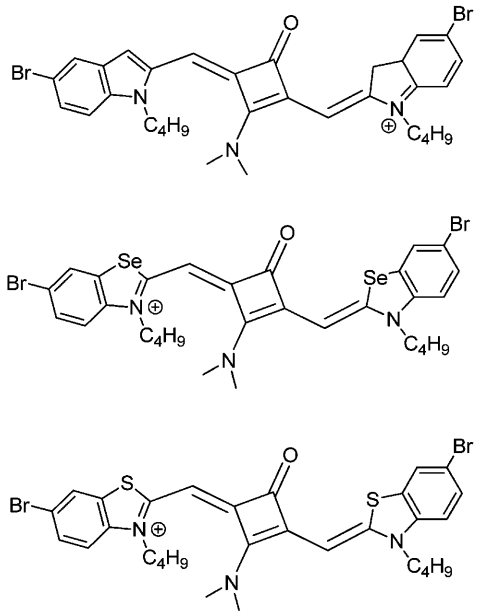


FIG. 6D

【図６Ｅ】

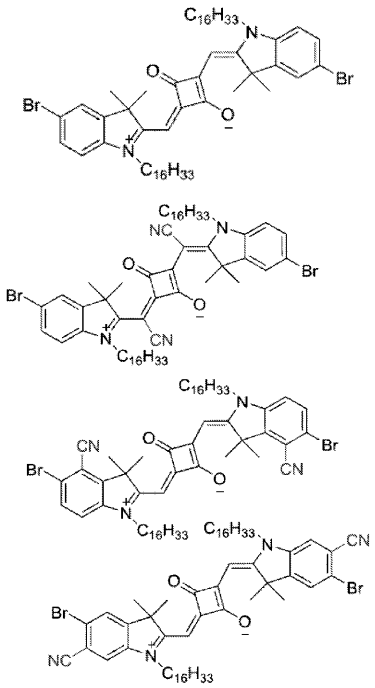


FIG. 6E

【図７Ａ】

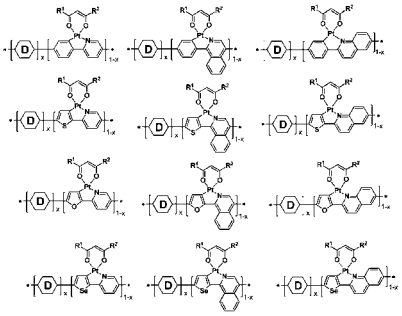


FIG. 7A

【図７Ｂ】

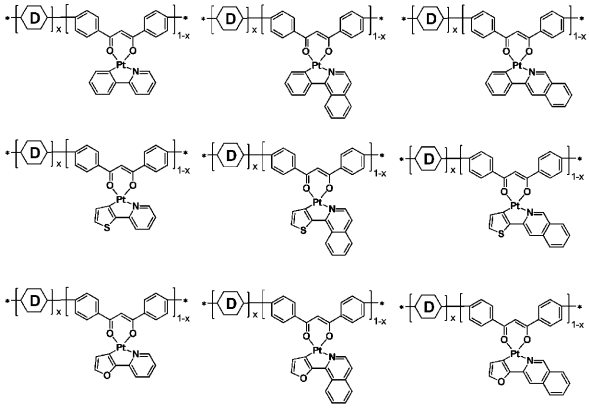


FIG. 7B

【図７Ｃ】

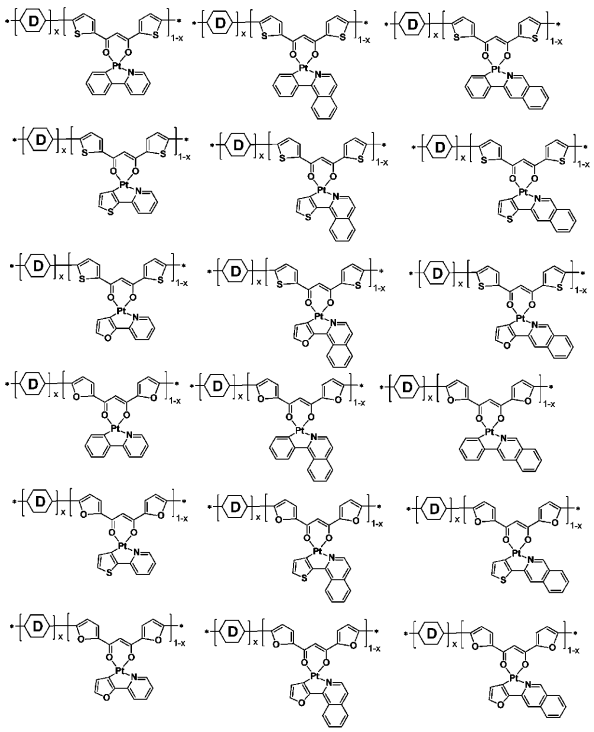


FIG. 7C

【図８】

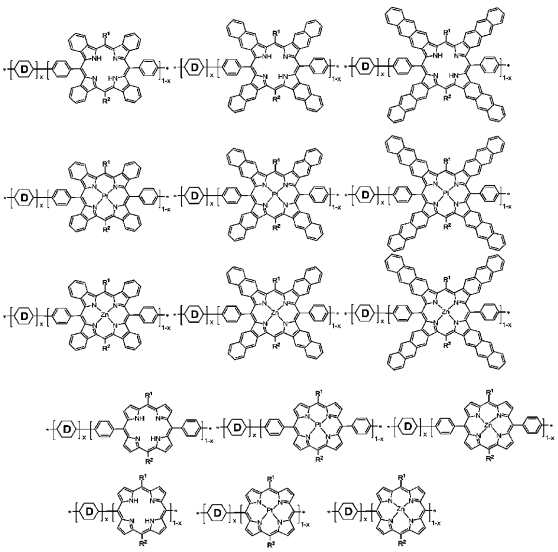


FIG. 8

【図９】

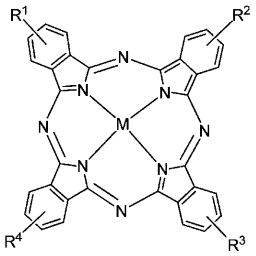
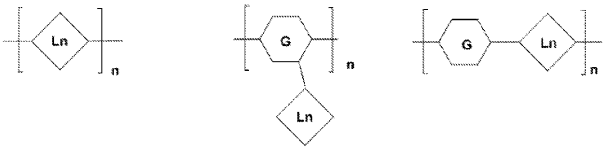


FIG. 9

【図１０Ａ】



G：一般的モノマー　　Ln：ランタニド錯体

FIG. 10A

【図１０Ｂ】

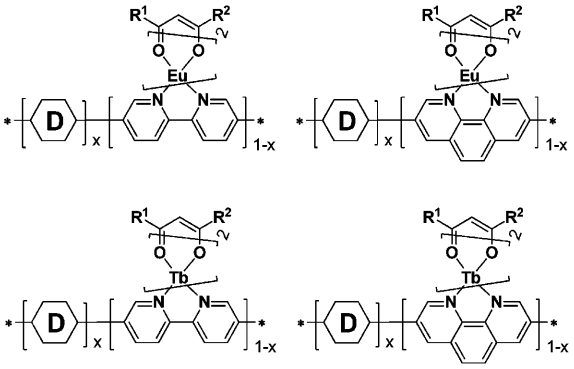


FIG. 10B

【図１０Ｃ】

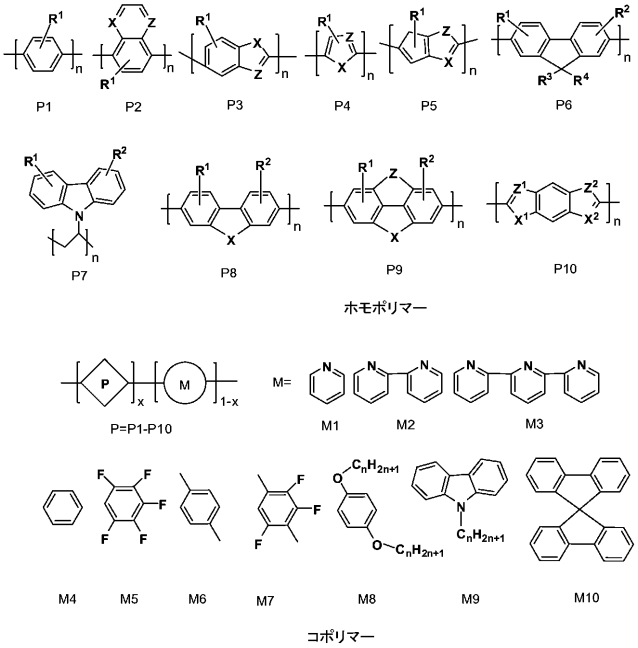


FIG. 10C

【図１０Ｄ】

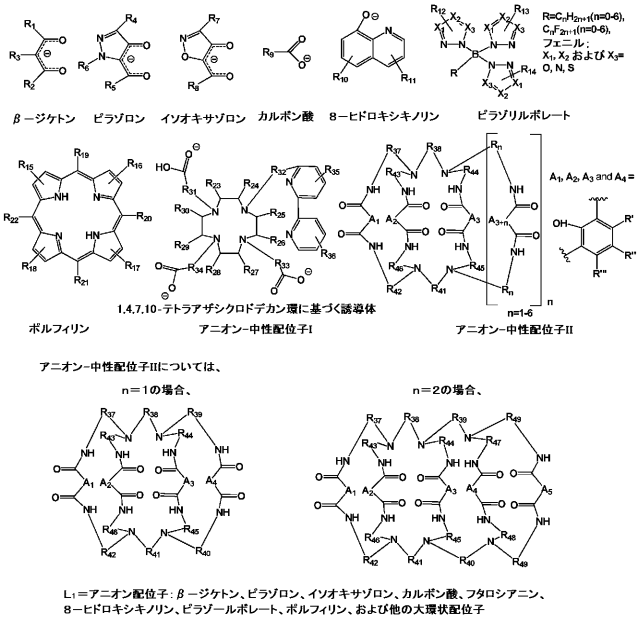


FIG. 10D

【図１０Ｅ】

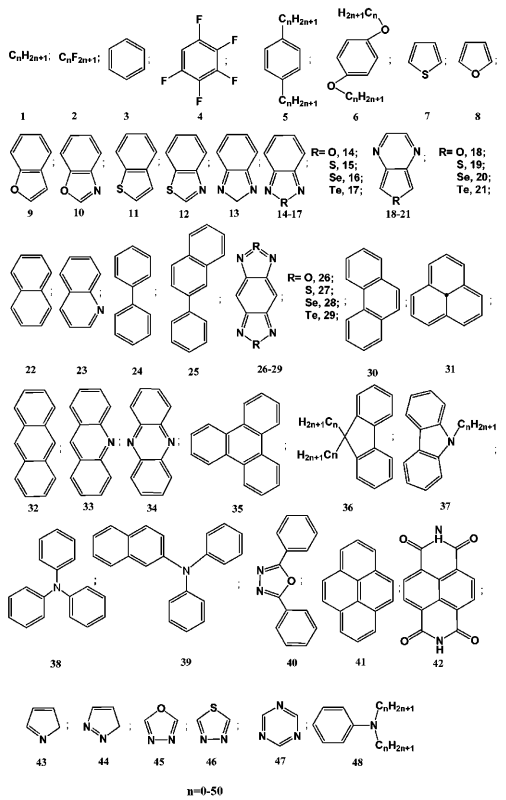
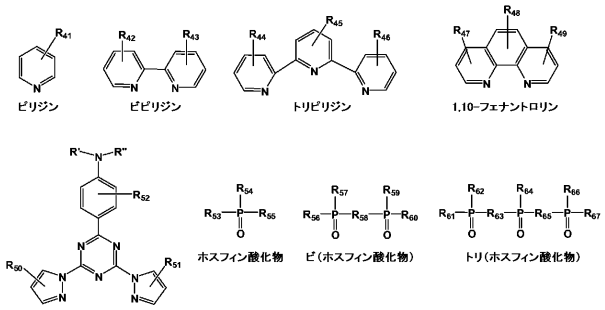


FIG. 10E

【図１０Ｆ】



L_2＝中性配位子

I: N含有配位子: ランタニド金属イオンに配位できるN原子を含有する、ピリジン、ビピリジン、トリピリジンおよび1,10-フェナントロリンに基づく誘導体

II: N含有配位子: ホスフィン酸化物

FIG. 10F

【図１０Ｇ】

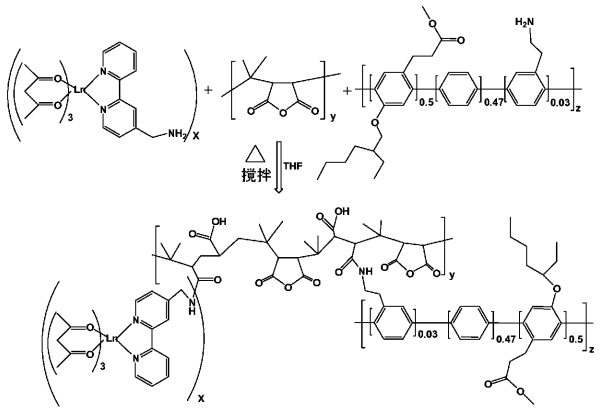


FIG. 10G

【図１０Ｈ】

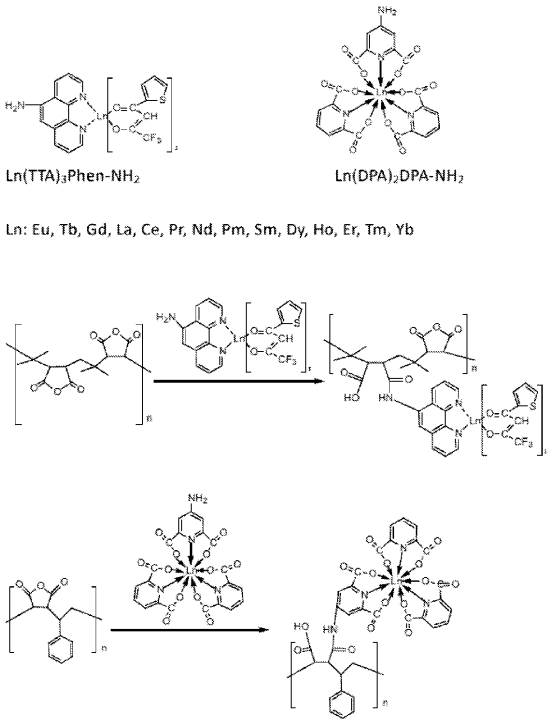


FIG. 10H

【図１１Ａ】

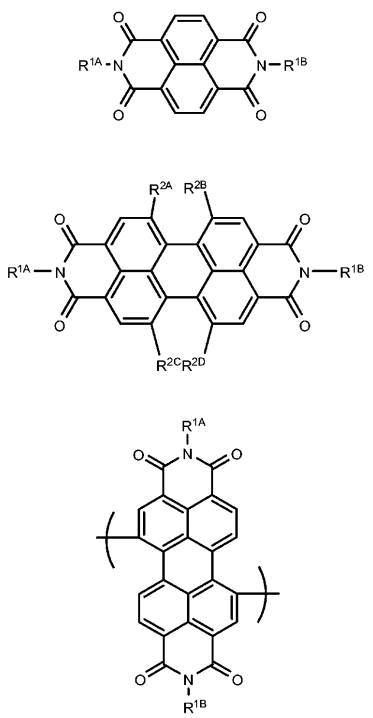


FIG. 11A

【図１１Ｂ】

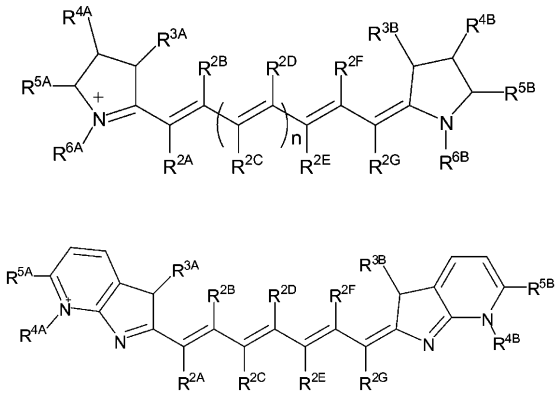


FIG. 11B

【図１１Ｃ】

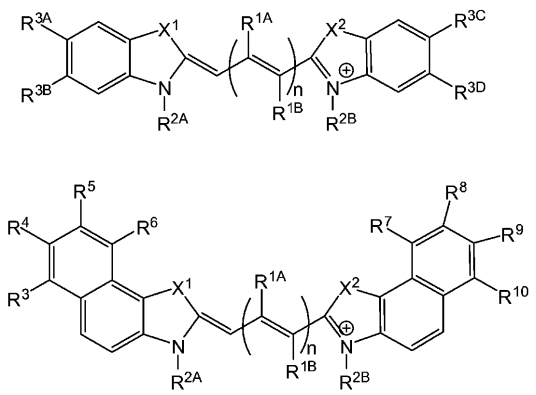


FIG. 11C

【図１１Ｄ】

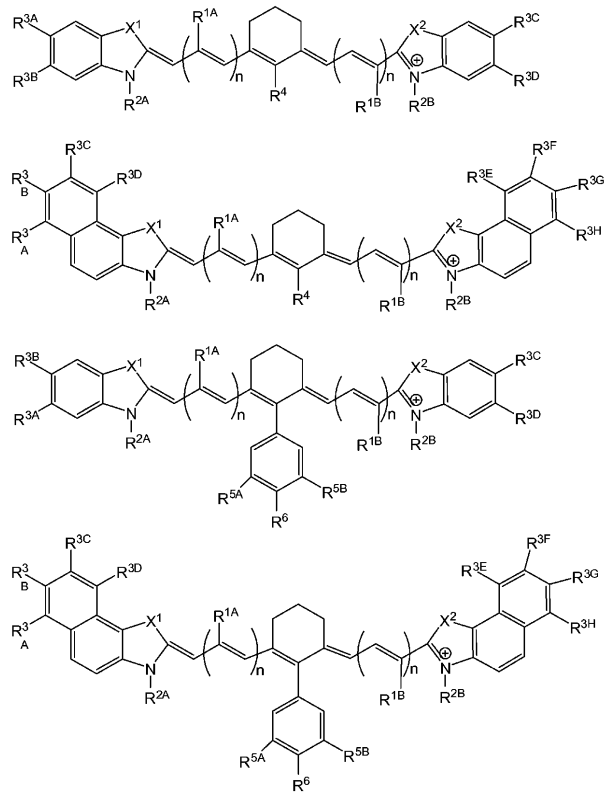


FIG. 11D

【図１２Ａ】

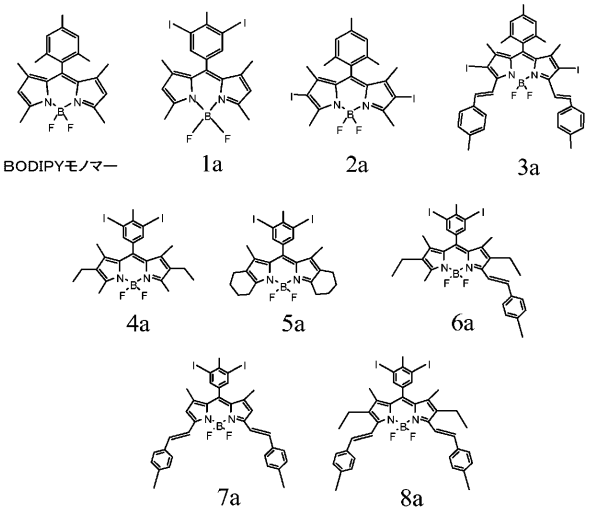
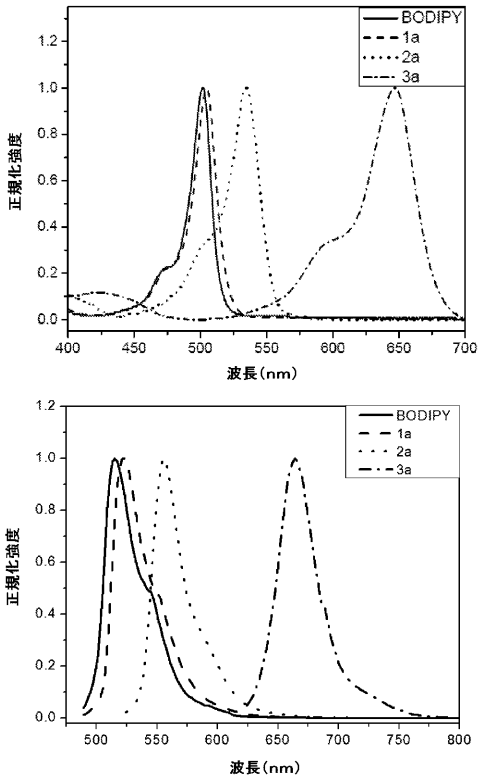


FIG. 12A

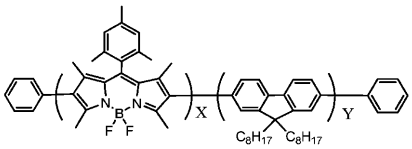
【図１２Ｂ】



	λ吸収max (nm)	λ発光max (nm)	φ
BODIPYモノマー	502	510	0.98
1a	504.5	516	0.56
2a	534.5	548	0.026
3a	646.5	662	0.215

FIG. 12B

【図１３Ａ】



X/(X+Y)= 2: 100
X/(X+Y)= 5: 100
X/(X+Y)= 10:100
X/(X+Y)= 25: 100
X/(X+Y)= 50: 100

FIG. 13A

【図１３Ｂ】

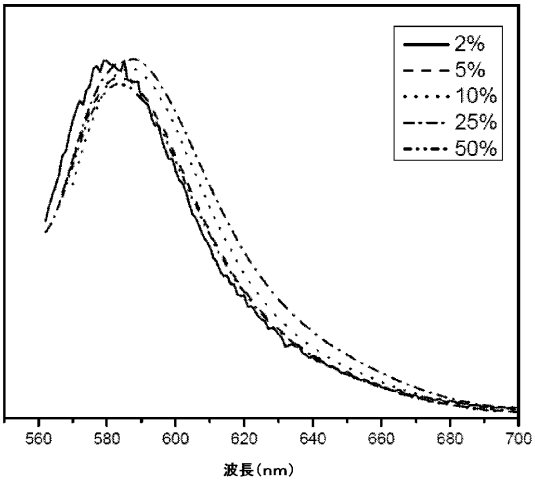


FIG. 13B

【図１３Ｃ】

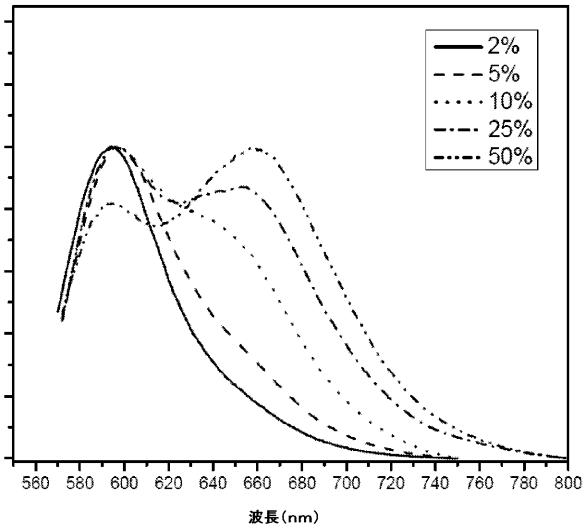
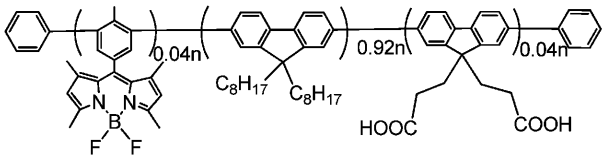


FIG. 13C

【図１４Ａ】



ポリマー510

FIG. 14A

【図１４Ｂ】

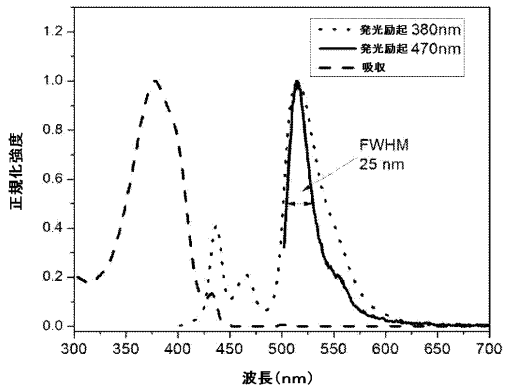


FIG. 14B

【図１５Ａ】

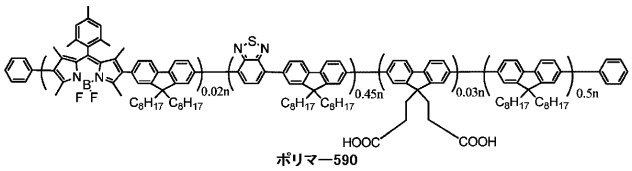


FIG. 15A

【図１５Ｂ】

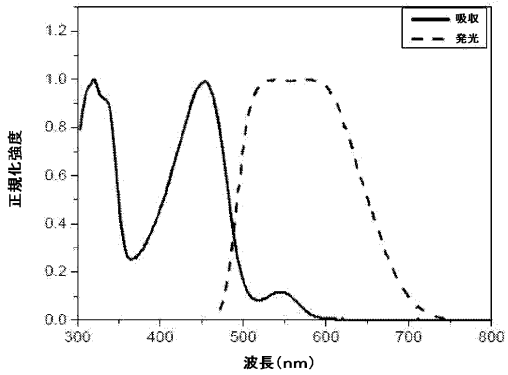


FIG. 15B

【図１５Ｃ】

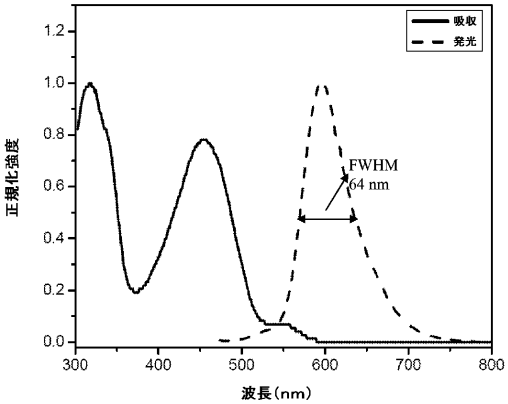


FIG. 15C

【図１６Ａ】

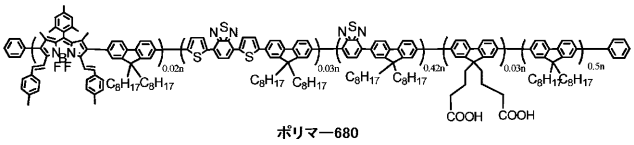


FIG. 16A

【図１６Ｂ】

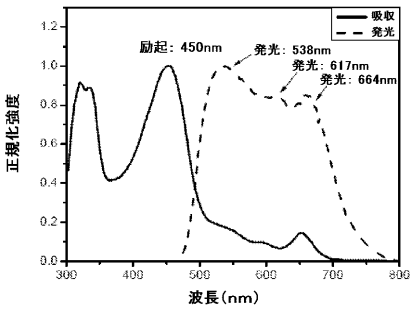


FIG. 16B

【図１６Ｃ】

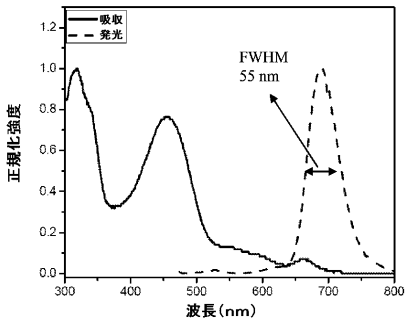


FIG. 16C

【図１７】

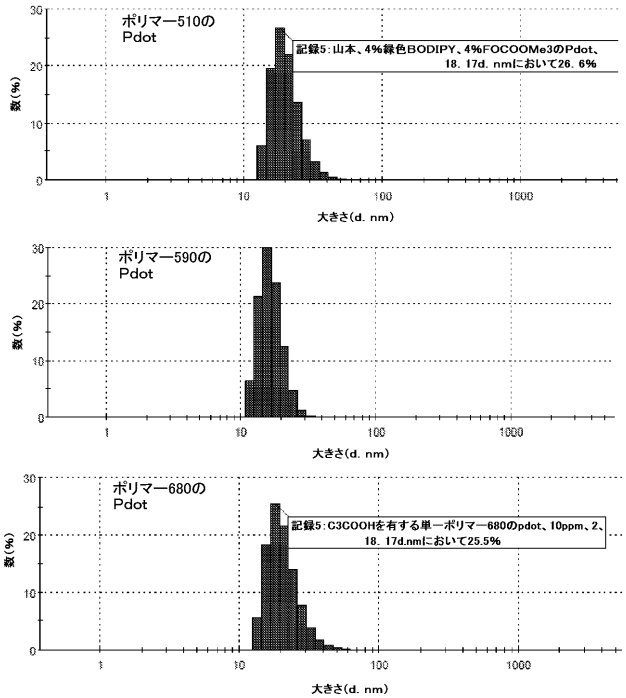


FIG. 17

【図１８】

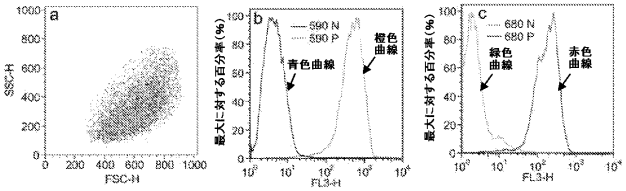


FIG. 18

【図１９Ａ】

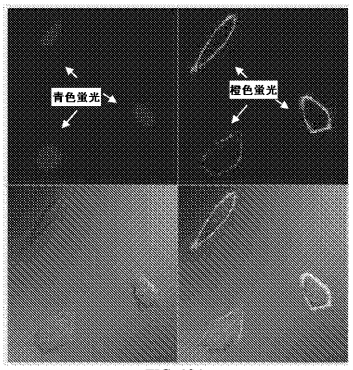


FIG. 19A

【図１９Ｂ】

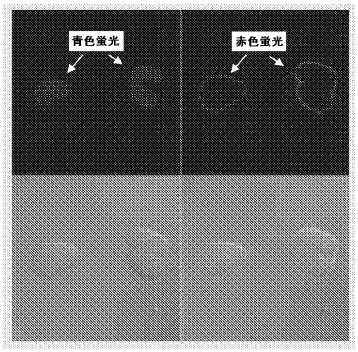


FIG. 19B

【図２０】

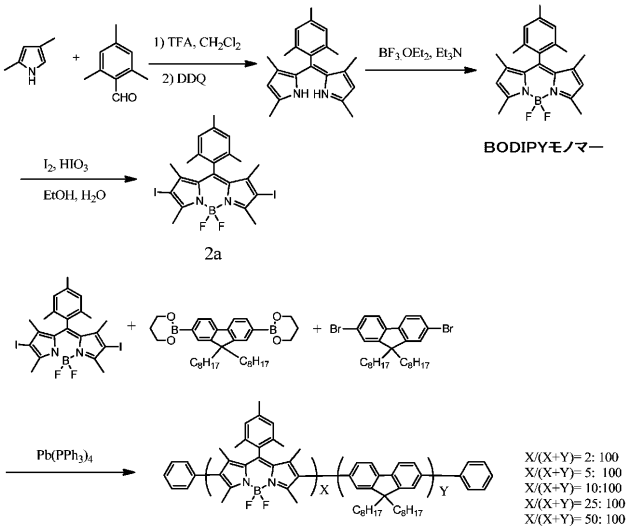


FIG. 20

【図２１】

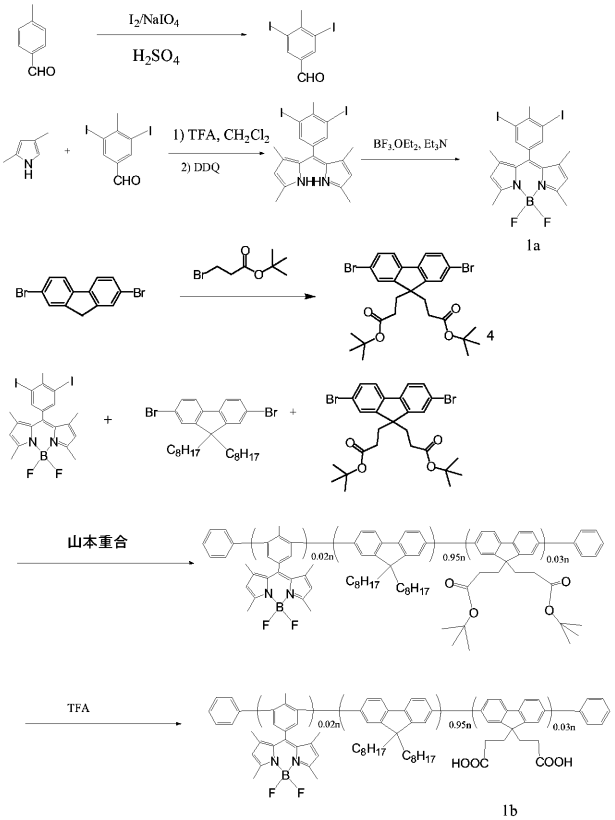


FIG. 21

【図２２】

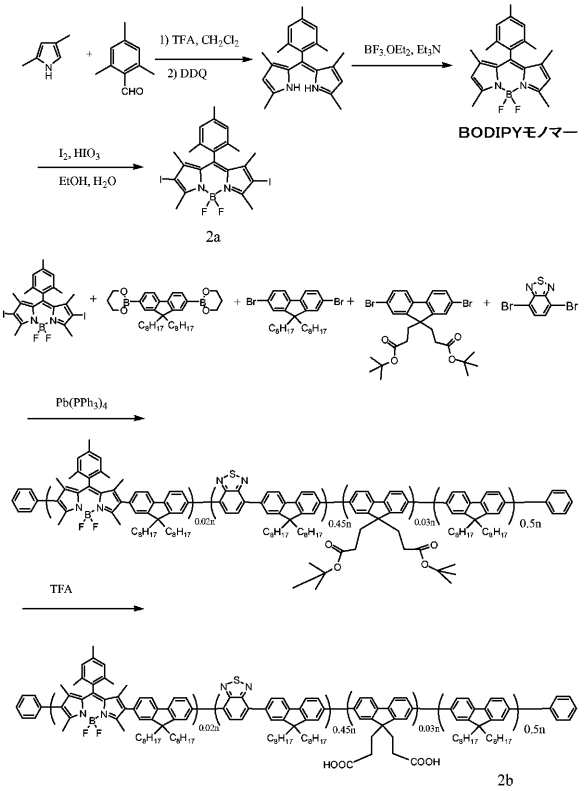


FIG. 22

【図２３】

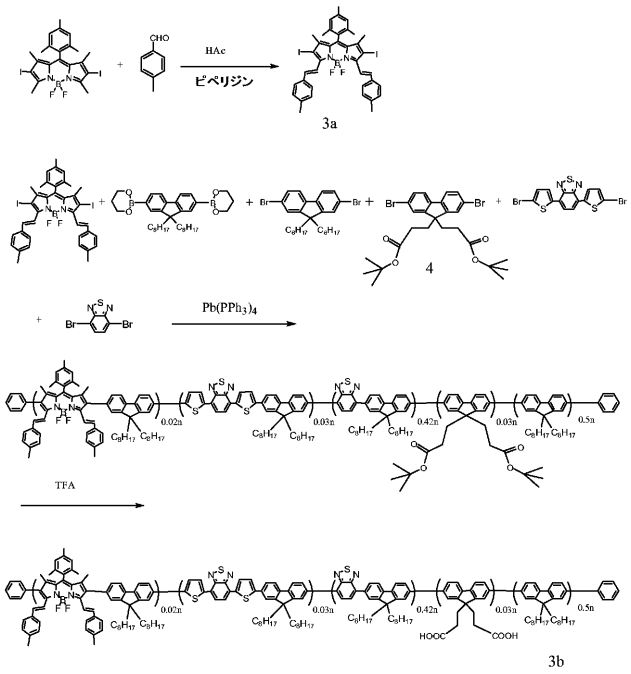


FIG. 23

【図２４Ａ】

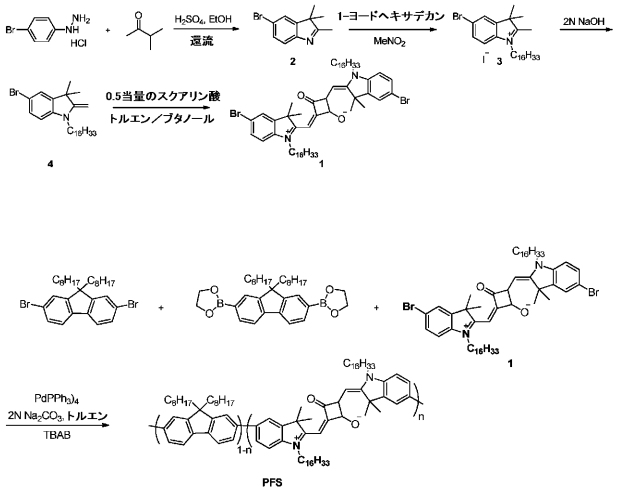


FIG. 24A

【図２４Ｂ】

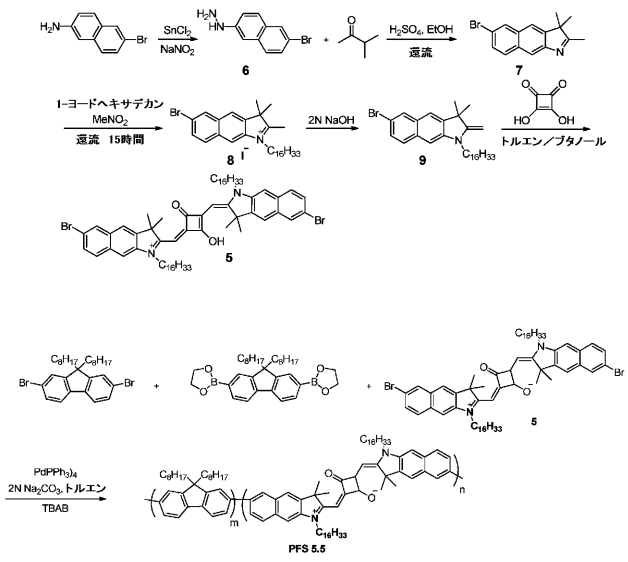


FIG. 24B

【図２４Ｃ】

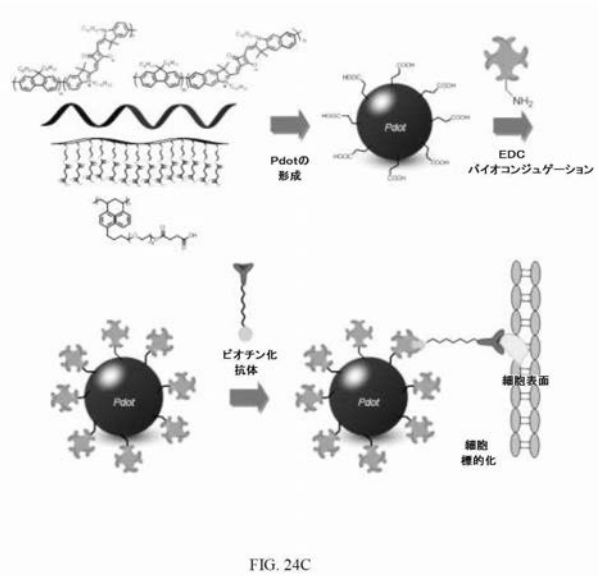


FIG. 24C

【図２５Ａ】

	吸収	発光 (405 nm)	発光 (675 nm)	量子収率 (405 nm)	量子収率 (675 nm)	粒径 (nm)
4%(2%)*	675 nm	693 nm	693 nm	24	23	約40
19%(25%)*	675 nm	702 nm	702 nm	0.3	0.7	約50

FIG. 25A

【図２５Ｂ】

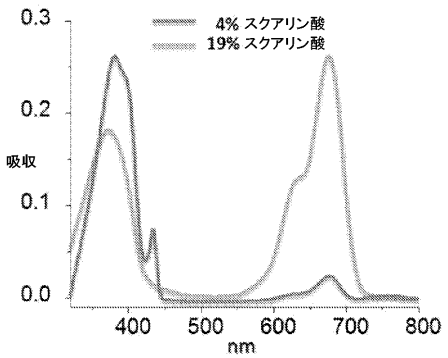


FIG. 25B

【図２５Ｃ】

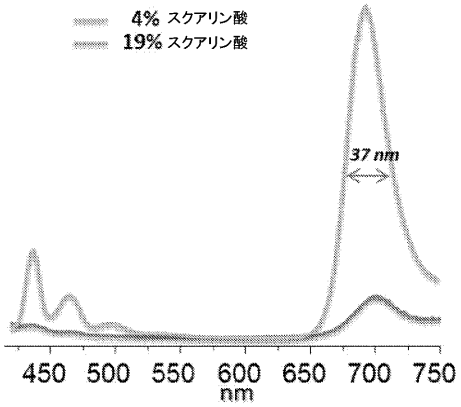


FIG. 25C

【図２５Ｄ】

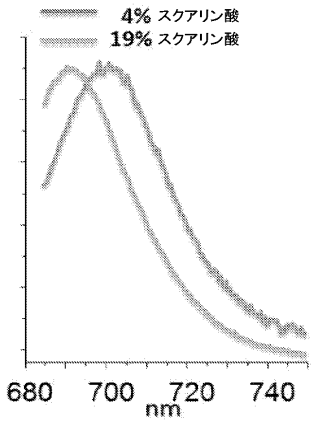


FIG. 25D

【図２５Ｅ】

PFSのPdot

比率 (%)[a]	吸収 (nm)	発光 (nm)	量子収率 (%)[b]	粒径 (nm)
1.5	675	693	30	19
3	675	696	7.9	18
7	675	700	2.1	21
9.4	675	701	1.8	13
19	675	702	0.4	16

PFS5.5のPdot

比率 (%)[a]	吸収 (nm)	発光 (nm)	量子収率 (%)[b]	粒径 (nm)
1.5	695	711	17	19
5	695	715	3.4	12
10	695	722	1	16

FIG. 25E

【図２５Ｆ】

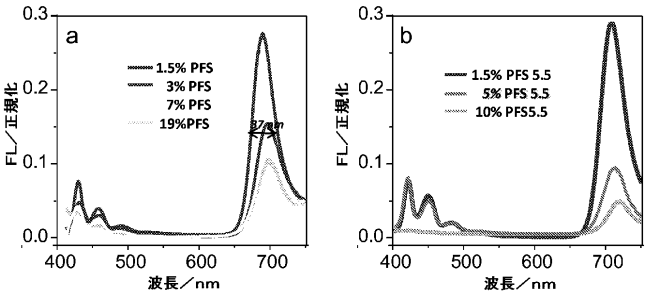


FIG. 25F

【図２５Ｇ】

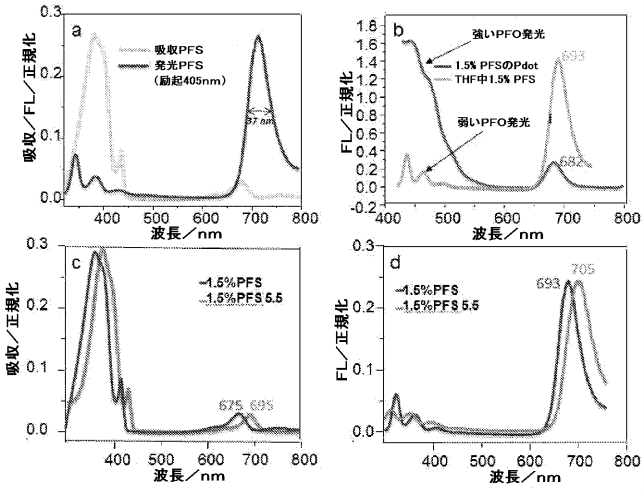


FIG. 25G

【図２５Ｈ】

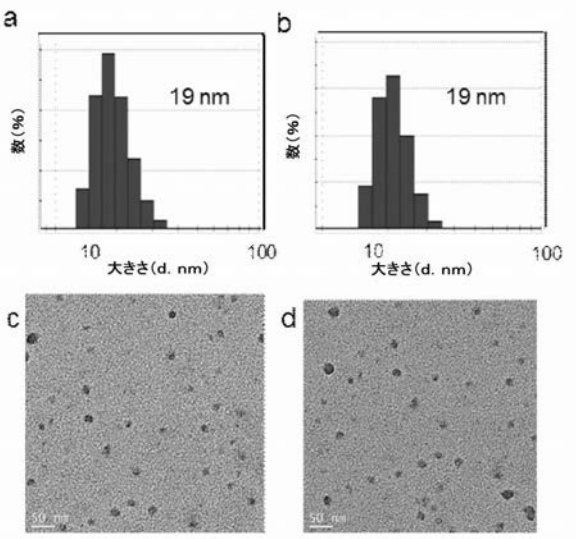


FIG. 25H

【図２５Ｉ】

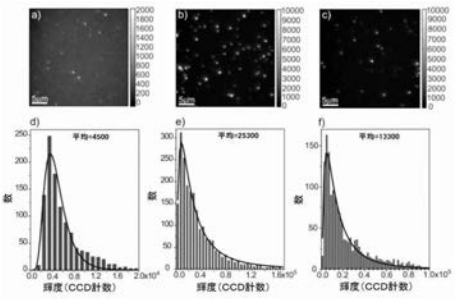


FIG. 25I

【図２５Ｊ】

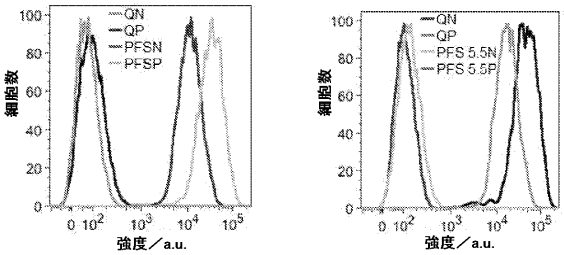


FIG. 25J

【図２５Ｋ】

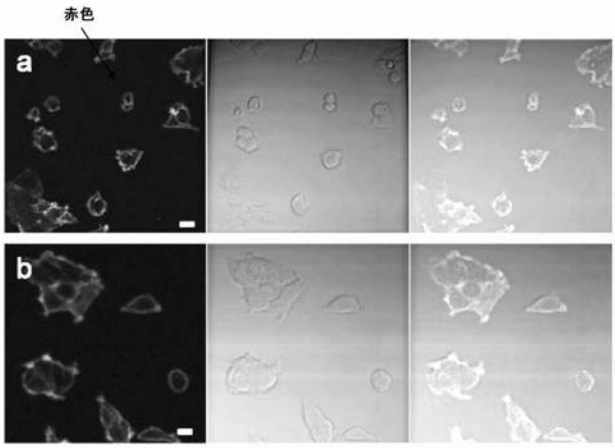


FIG. 25K

【図２６】

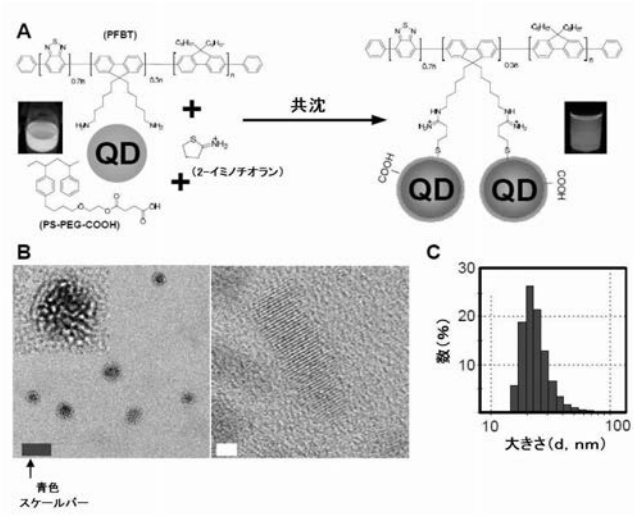


FIG. 26

【図２７】

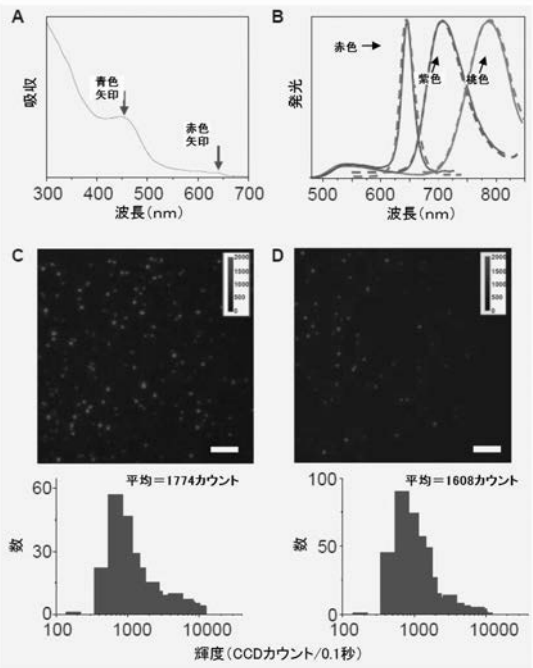


FIG. 27

【図２８】

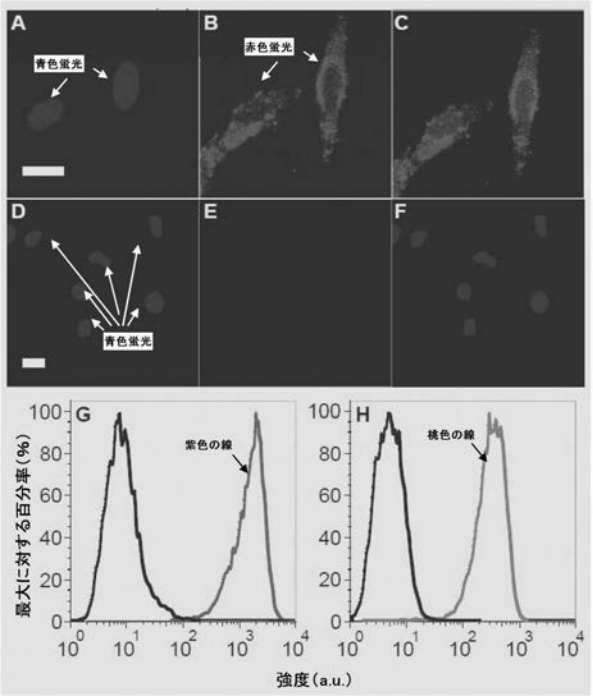


FIG. 28

【図２９Ａ】

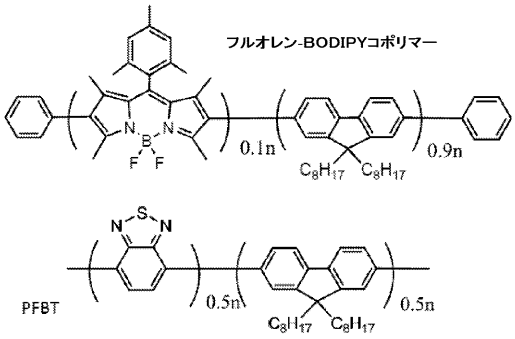


FIG. 29A

【図２９Ｂ】

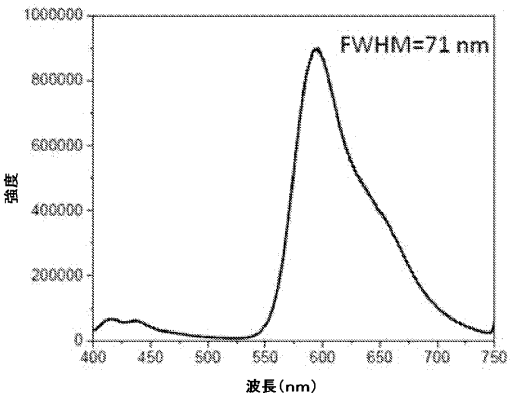


FIG. 29B

【図２９Ｃ】

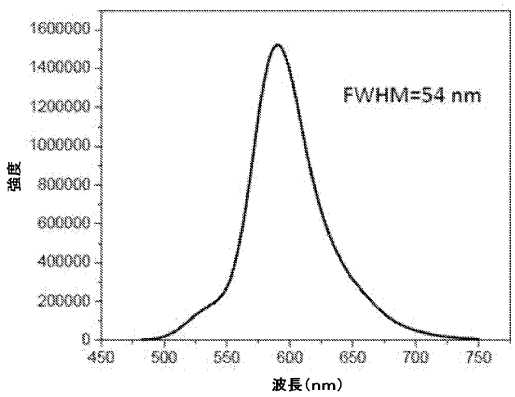


FIG. 29C

【図２９Ｄ】

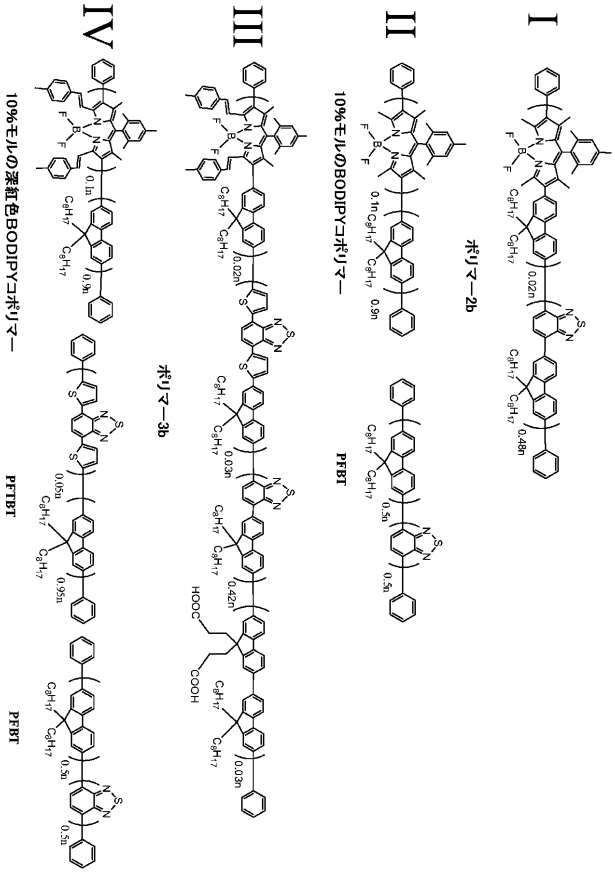


FIG. 29D

【図２９Ｅ】

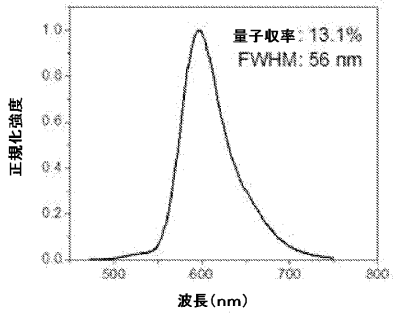


FIG. 29E

【図２９Ｆ】

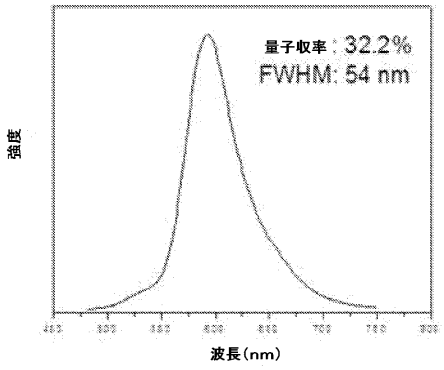


FIG. 29F

【図２９Ｇ】

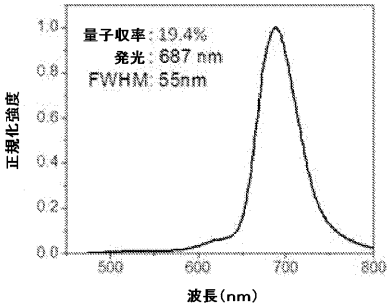


FIG. 29G

【図２９Ｈ】

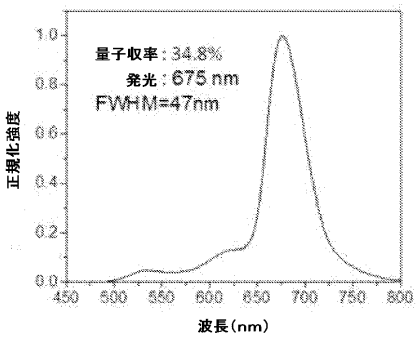


FIG. 29H

【図３０Ａ】

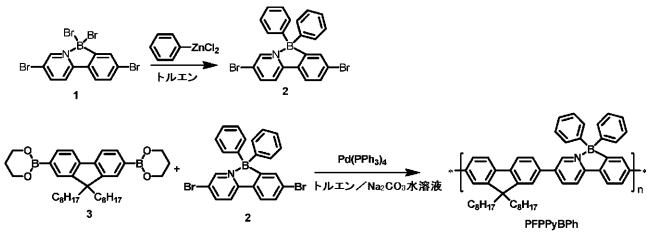


FIG. 30A

【図３０Ｂ】

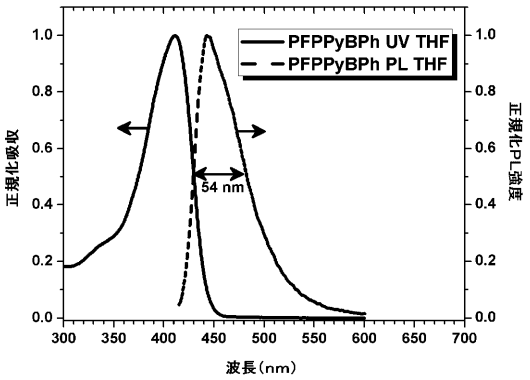


FIG. 30B

【図３０Ｃ】

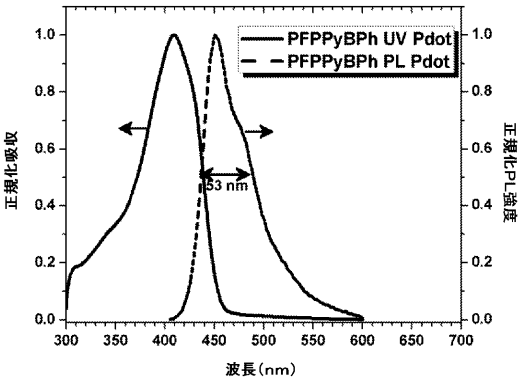
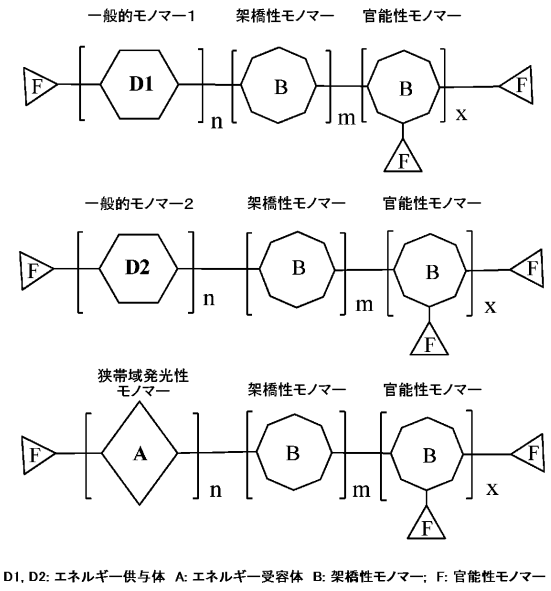


FIG. 30C

【図３１Ａ】



D1, D2: エネルギー供与体 A: エネルギー受容体 B: 架橋性モノマー; F: 官能性モノマー

FIG. 31A

【図３１Ｂ】

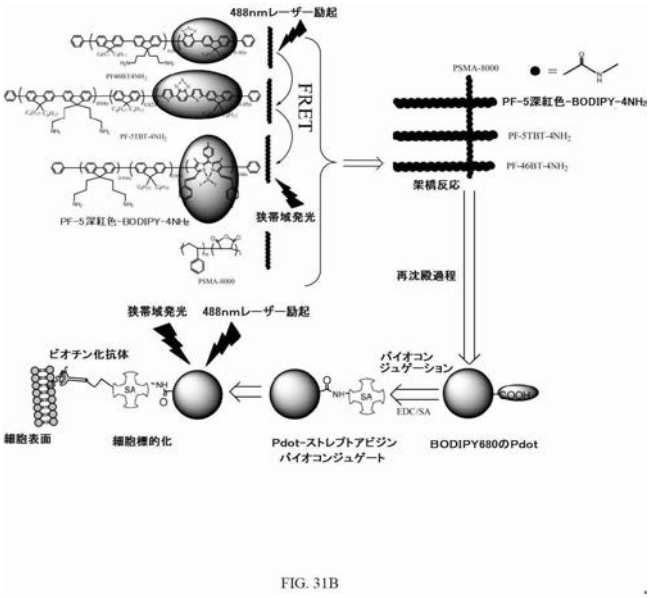


FIG. 31B

【図３２】

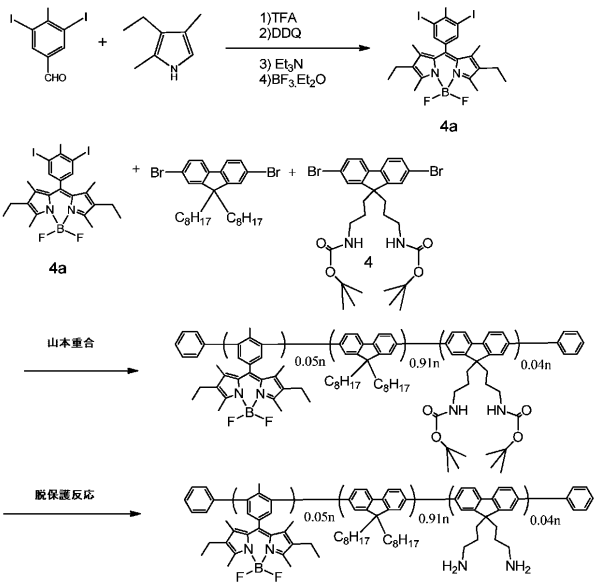


FIG. 32

【図３３】

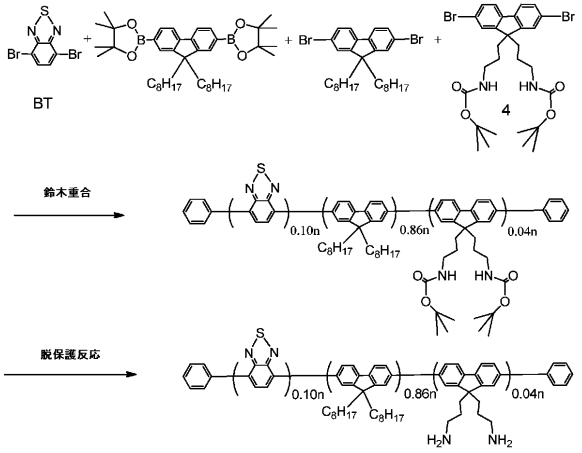


FIG. 33

【図３４】

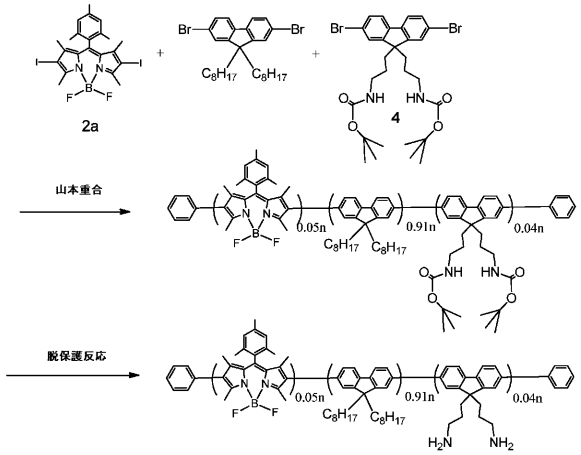


FIG. 34

【図３５】

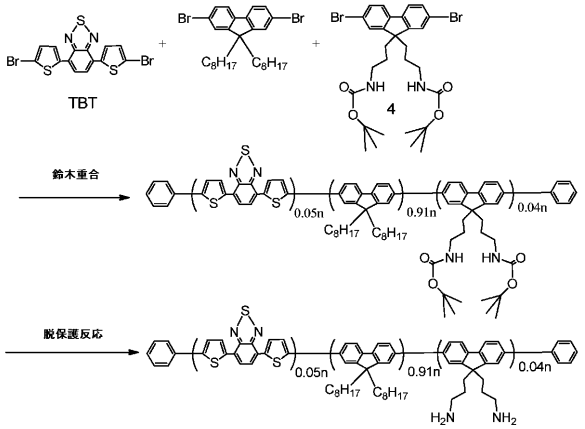


FIG. 35

【図３６】

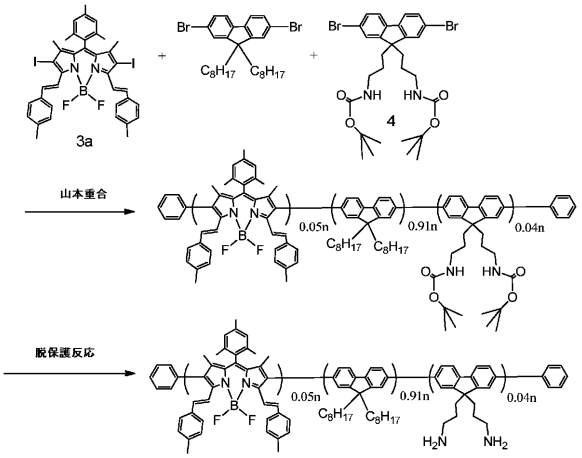


FIG. 36

【図３７】

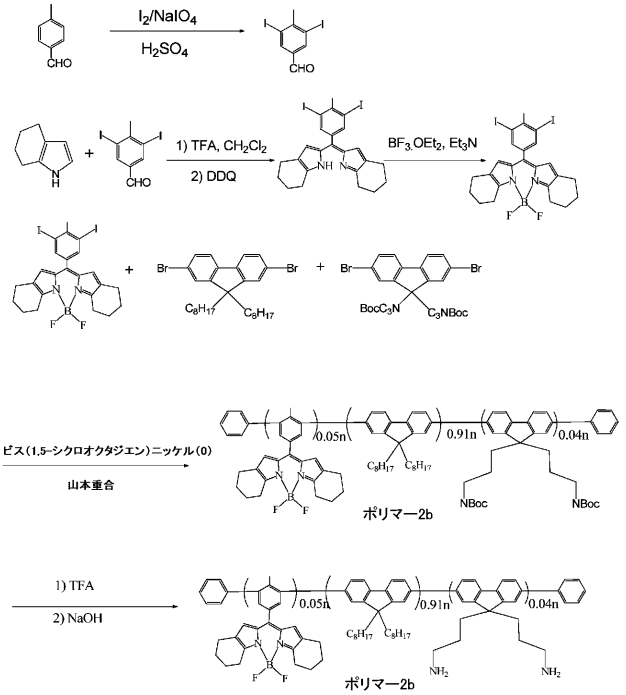


FIG. 37

【図３８】

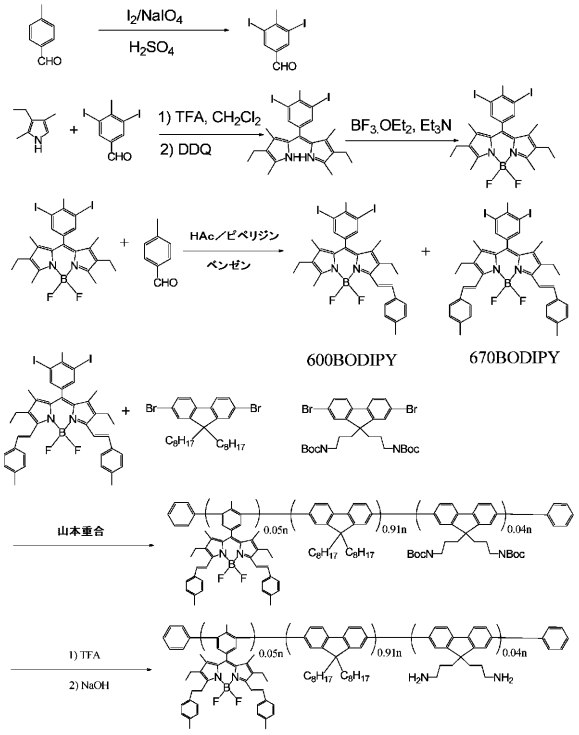


FIG. 38

【図３９】

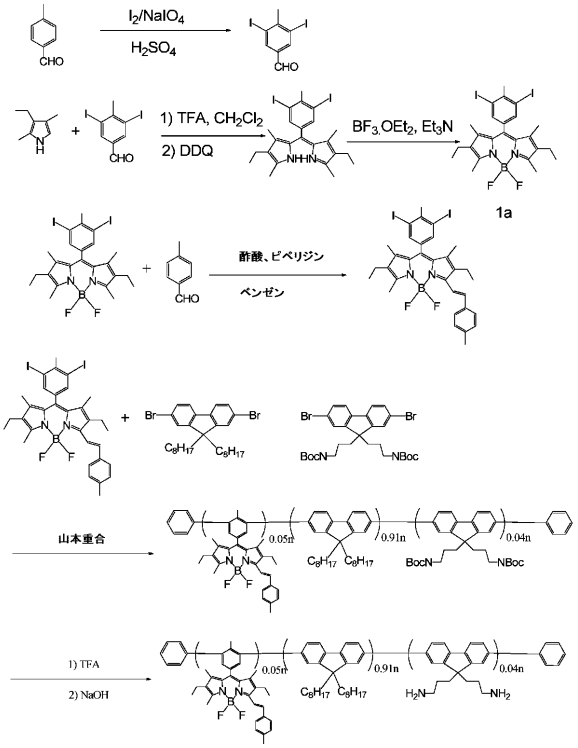


FIG. 39

【図４０】

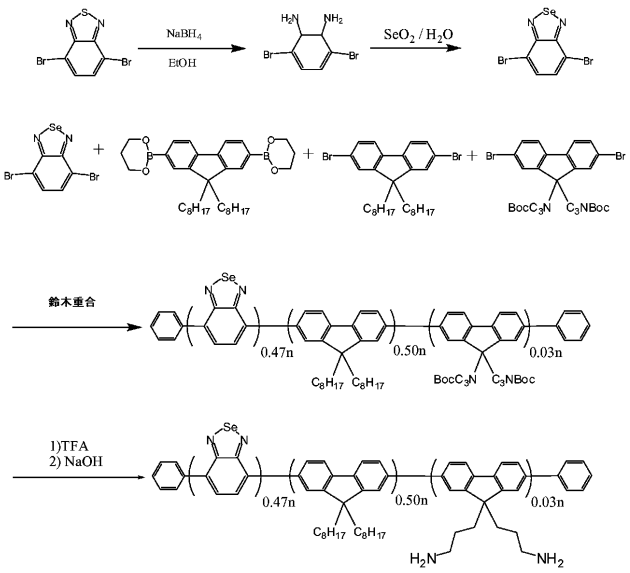


FIG. 40

【図４１Ａ】

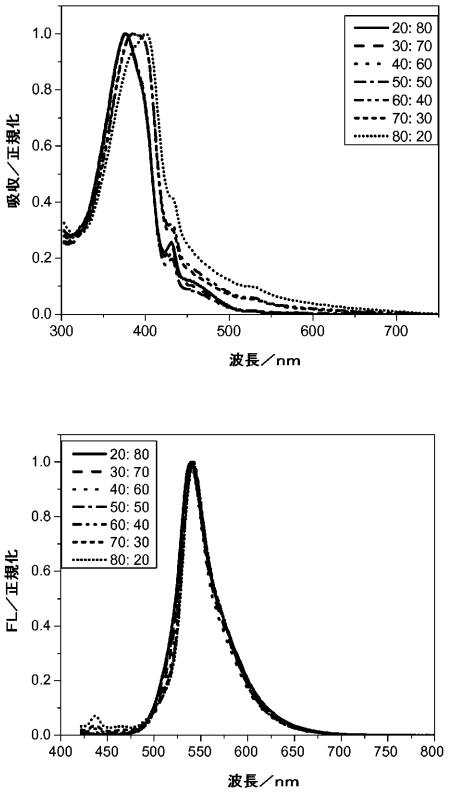


FIG. 41A

【図４１Ｂ】

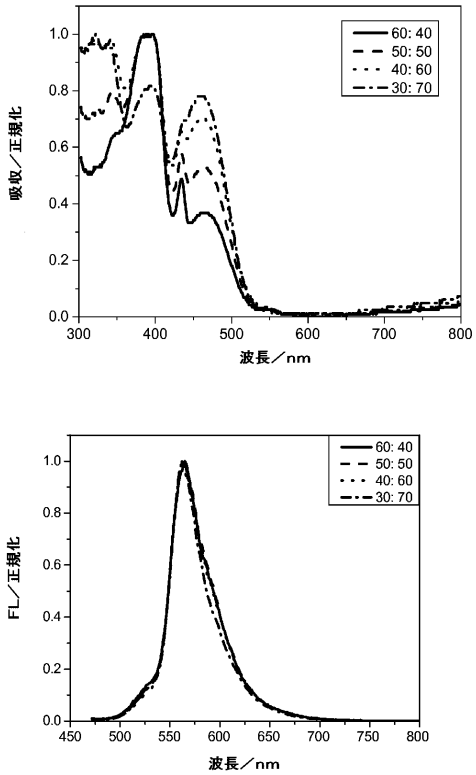


FIG. 41B

【図４１Ｃ】

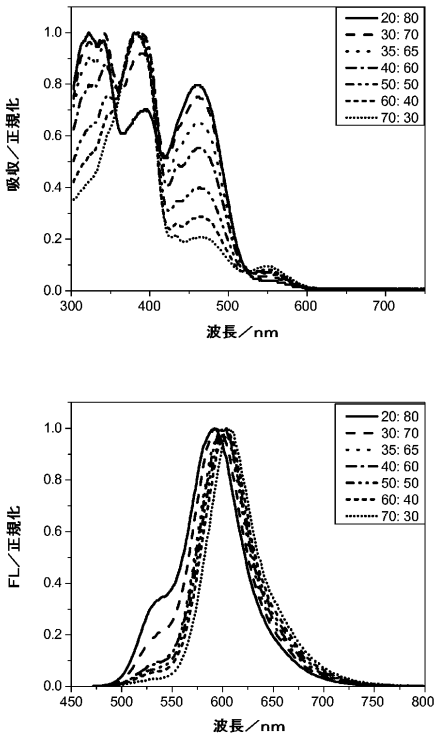


FIG. 41C

【図４１Ｄ】

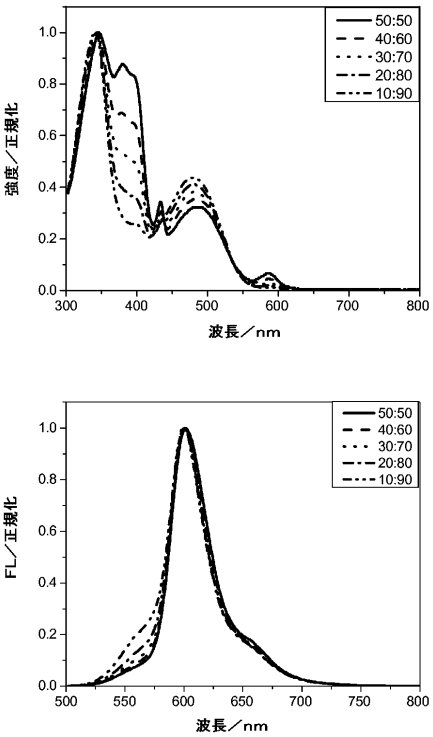


FIG. 41D

【図４１Ｅ】

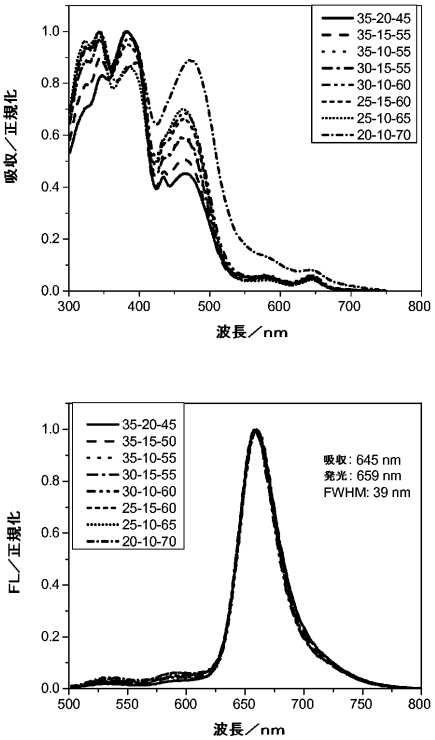


FIG. 41E

【図４１Ｆ】

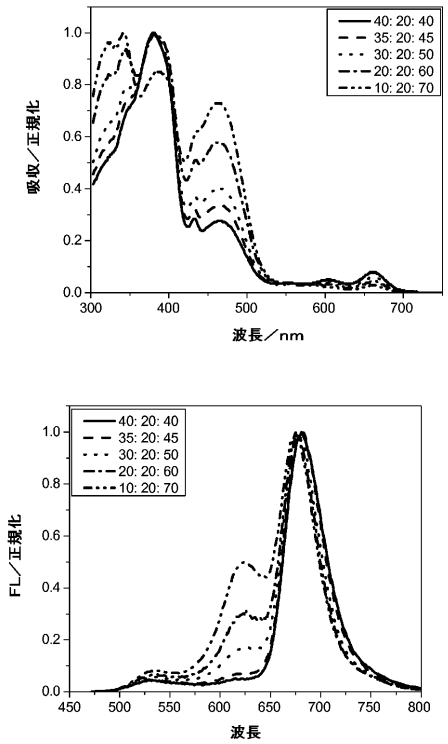


FIG. 41F

【図４２Ａ】

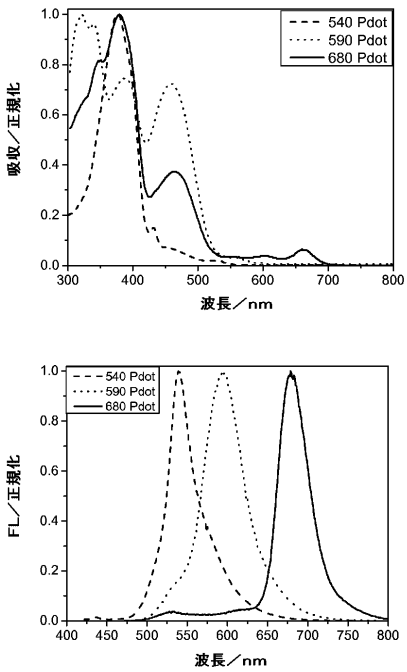


FIG. 42A

【図４２Ｂ】

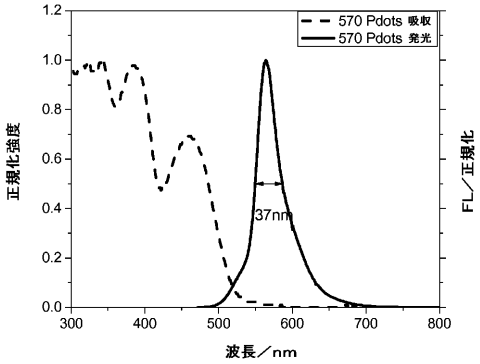


FIG. 42B

【図４２Ｃ】

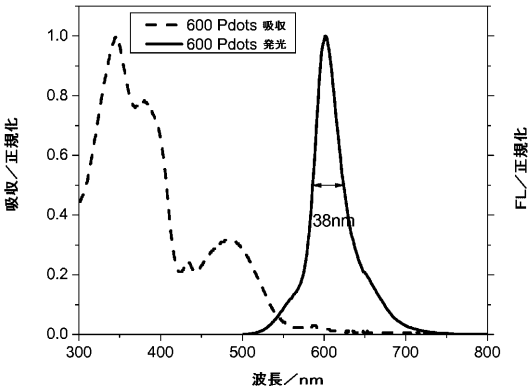


FIG. 42C

【図４２Ｄ】

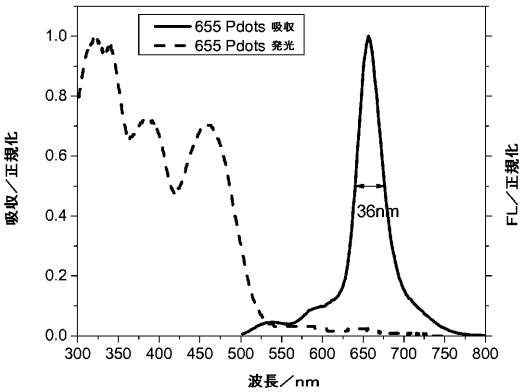


FIG. 42D

【図４３】

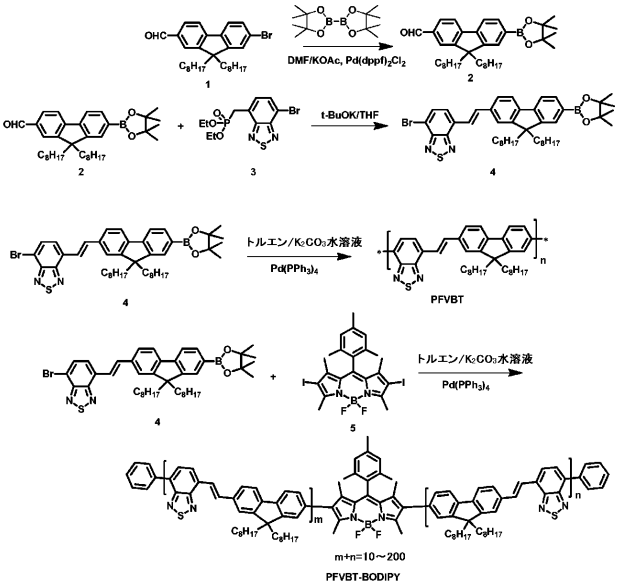


FIG. 43

【図４４Ａ】

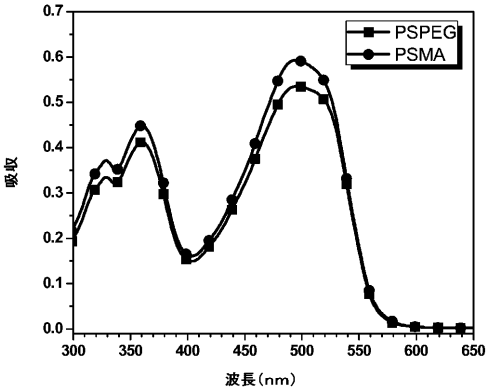


FIG. 44A

【図４４Ｂ】

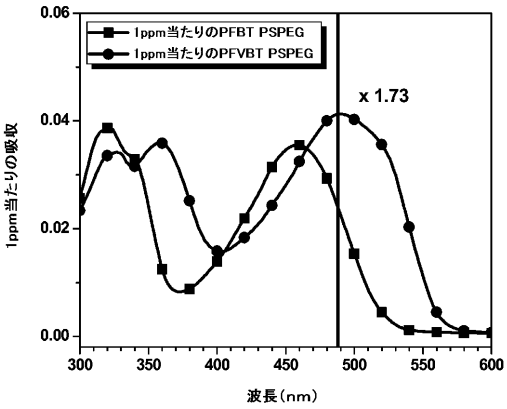


FIG. 44B

【図４４Ｃ】

	UVピーク (nm)	PLピーク (nm)	量子収率(%) 488で励起	DLS (nm)
PSPEG Pdot	492	599	10	17
PSMA Pdot	493	596	15	19

FIG. 44C

【図４５Ａ１】

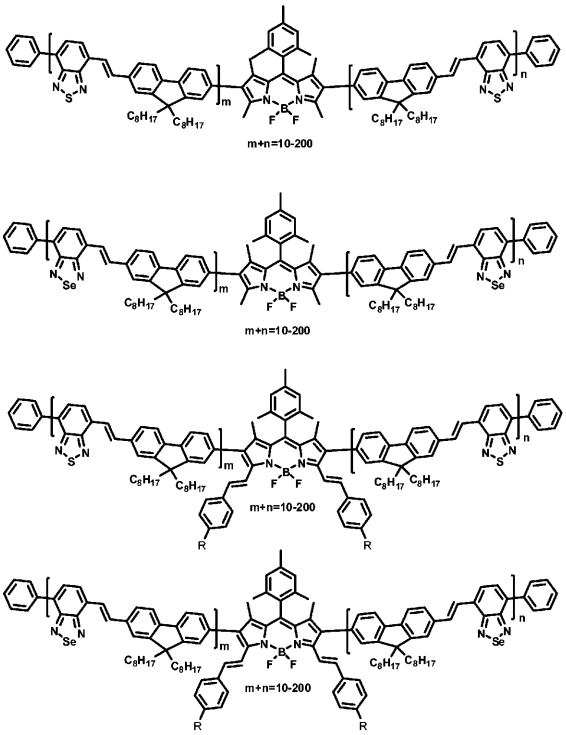


FIG. 45A

【図４５Ａ２】

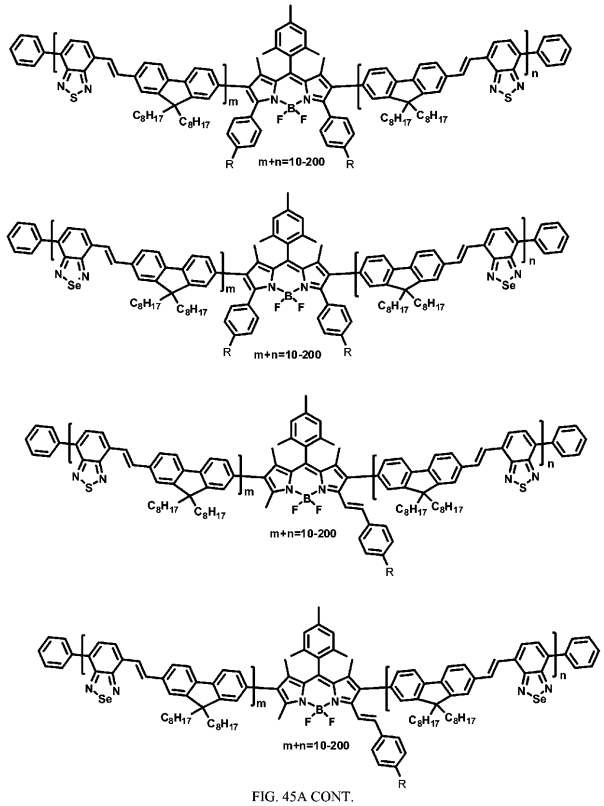


FIG. 45A CONT.

【図４５Ｂ１】

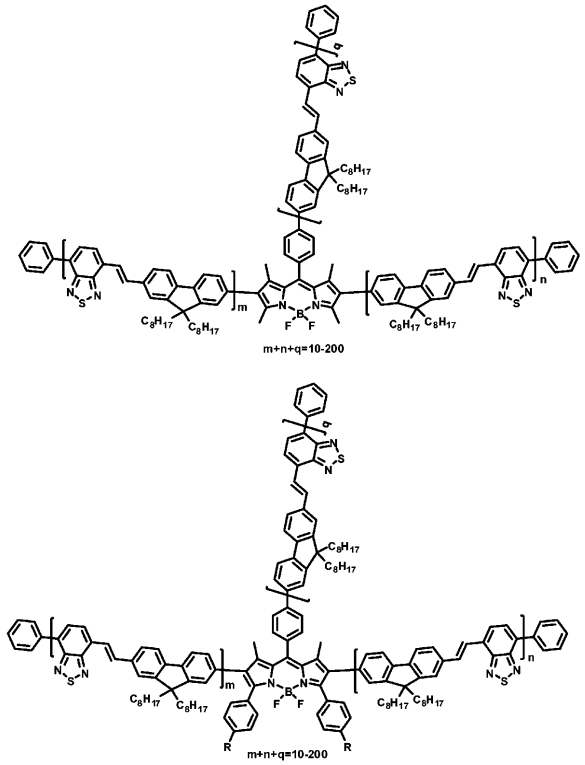


FIG. 45B

【図４５Ｂ２】

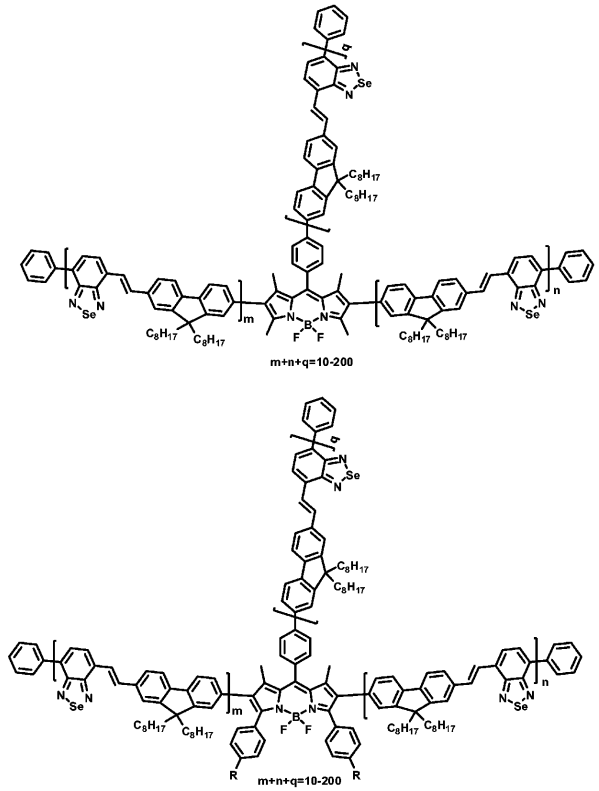


FIG. 45B CONT.

【図４５Ｃ１】

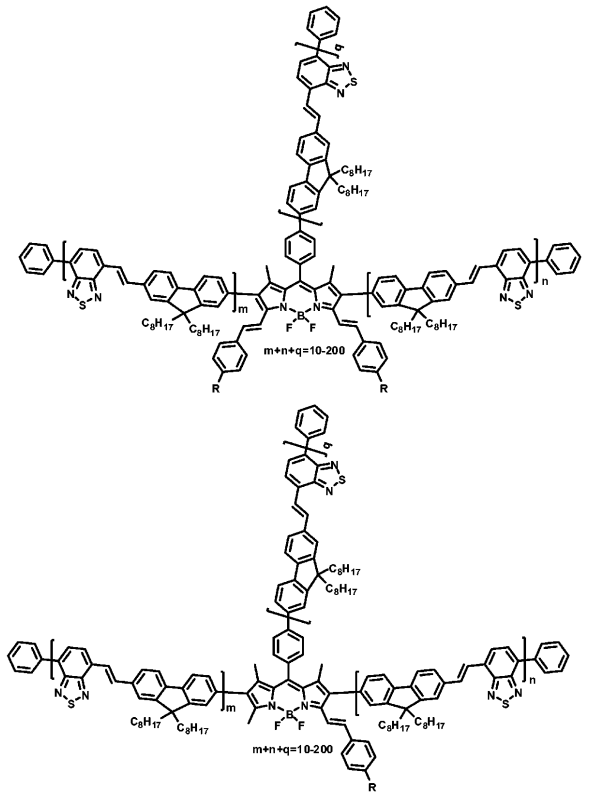


FIG. 45C

【図４５Ｃ２】

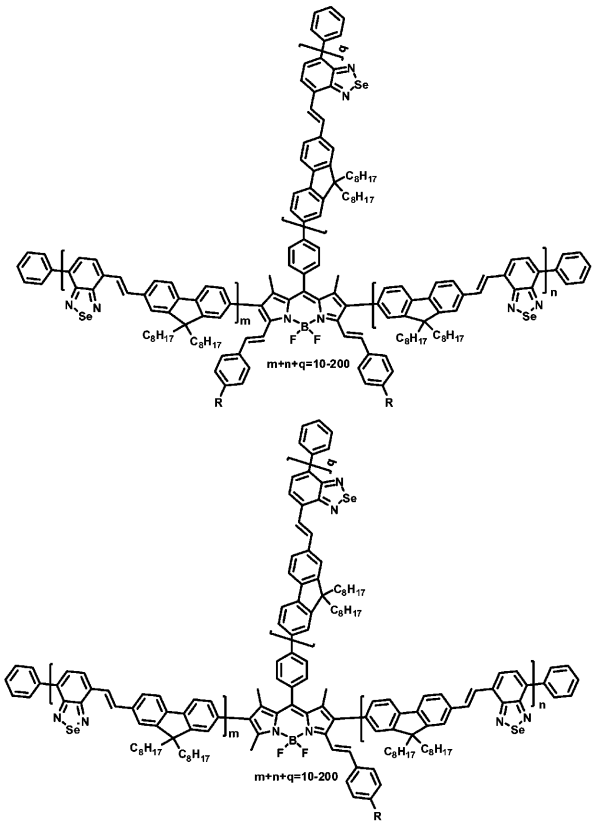


FIG. 45C CONT.

【図４６】

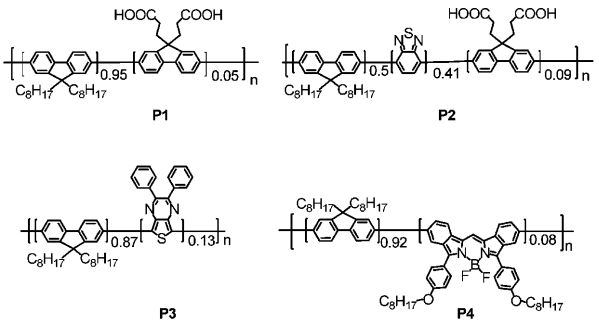


FIG. 46

【図４７Ａ】

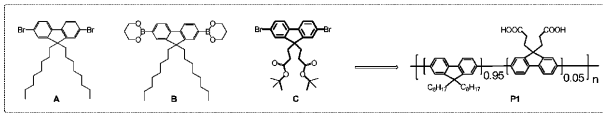


FIG. 47A

【図４７Ｂ】

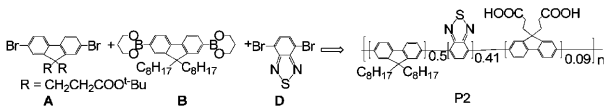


FIG. 47B

【図４７Ｃ】

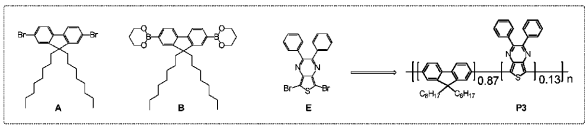


FIG. 47C

【図４７Ｄ】

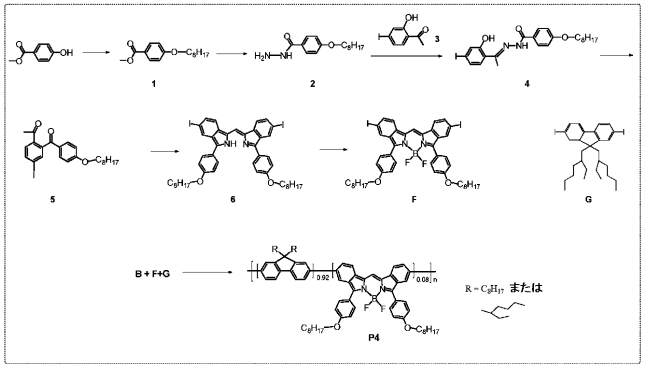


FIG. 47D

【図４８】

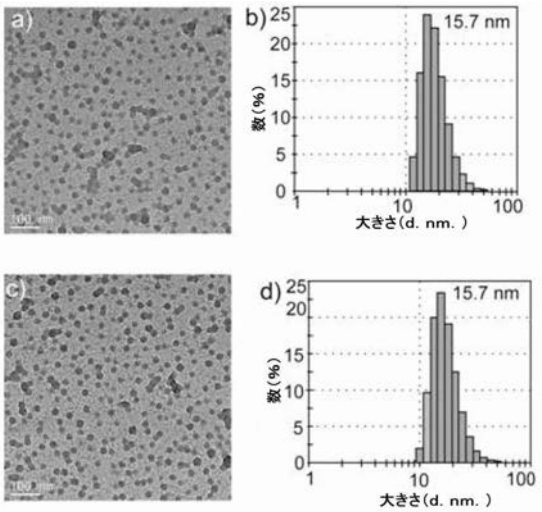


FIG.48

【図４９】

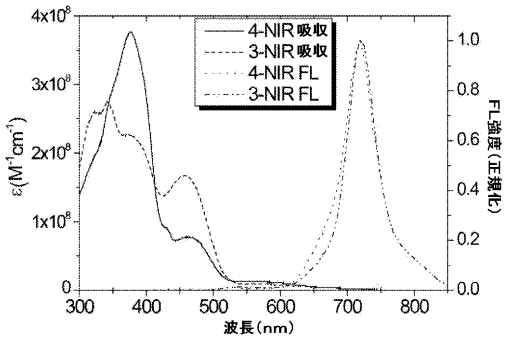


FIG. 49

【図５０】

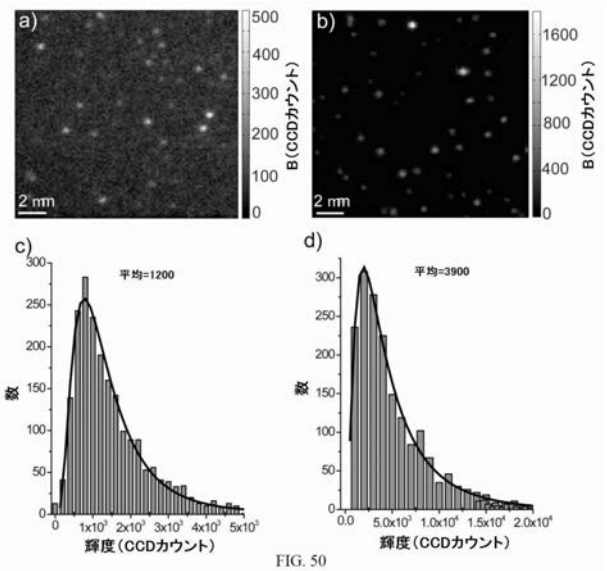


FIG. 50

【図５１】

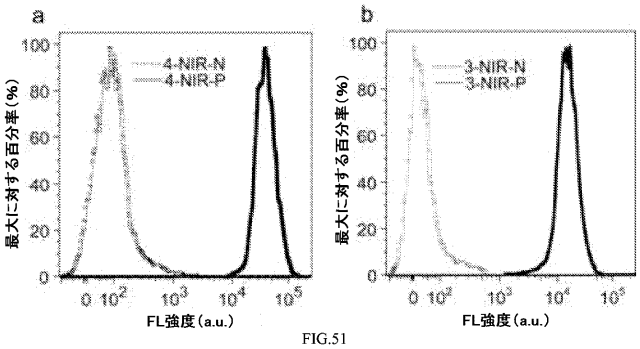


FIG.51

【図５２】

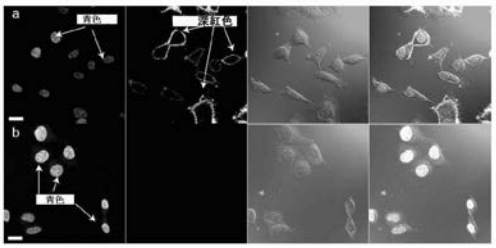


FIG.52

【図５３】

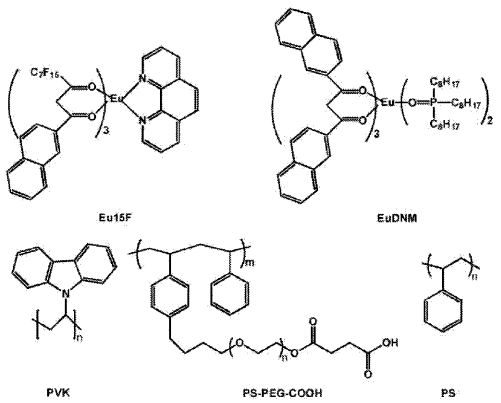


FIG. 53

【図５４】

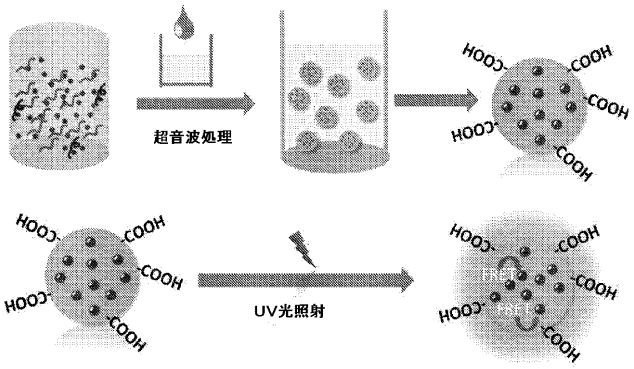


FIG. 54

【図５５】

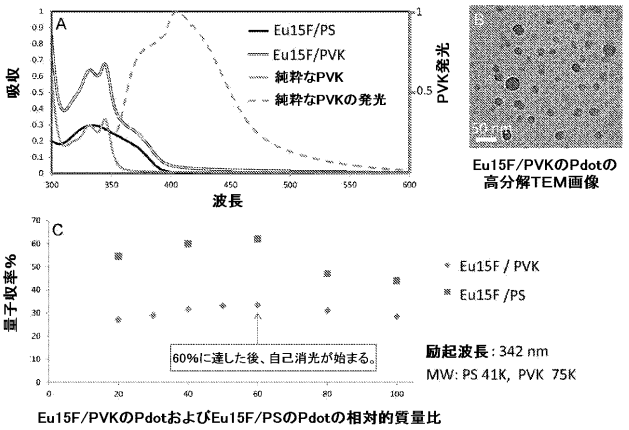


FIG. 55

【図５６】

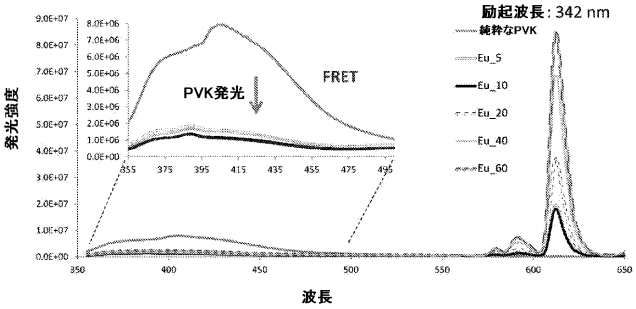


FIG. 56

【図５７】

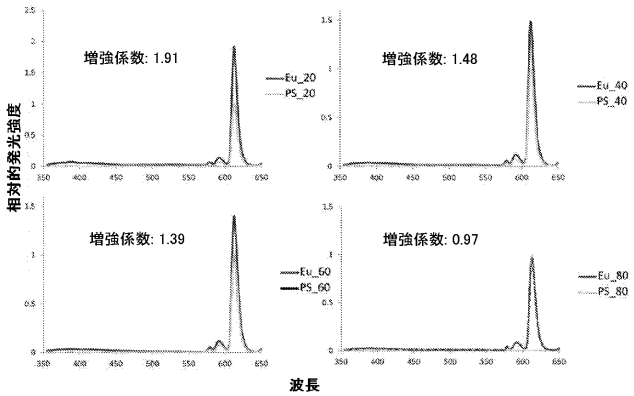


FIG. 57

【図５８】

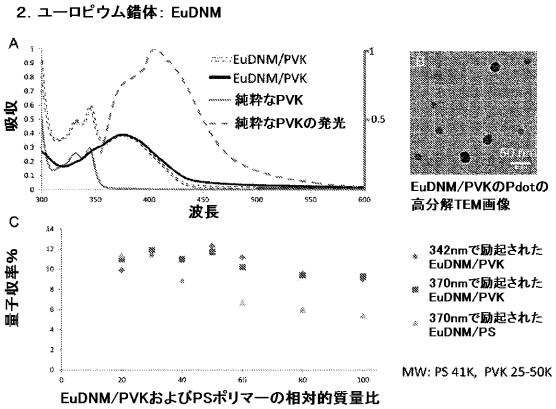


FIG. 58

【図５９】

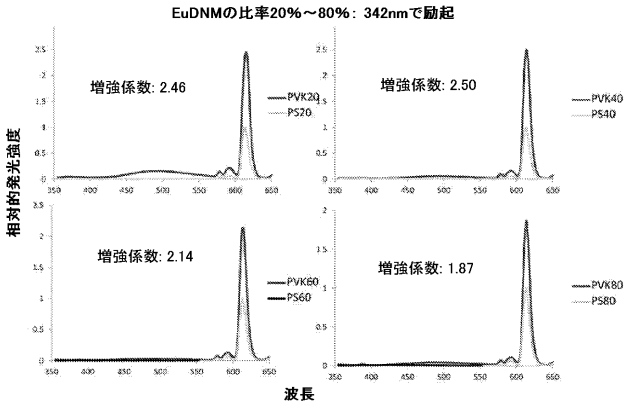


FIG. 59

【図６０】

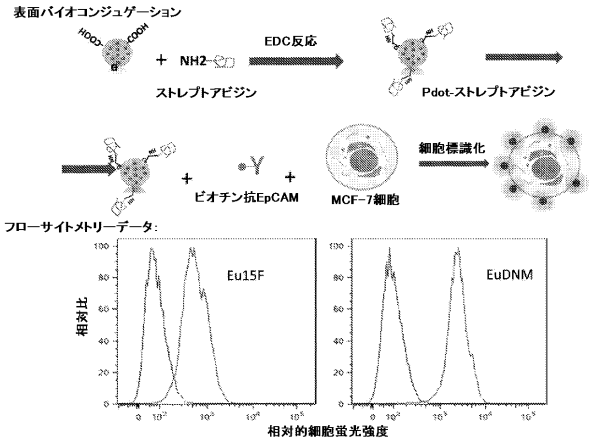


FIG. 60

【図６１】

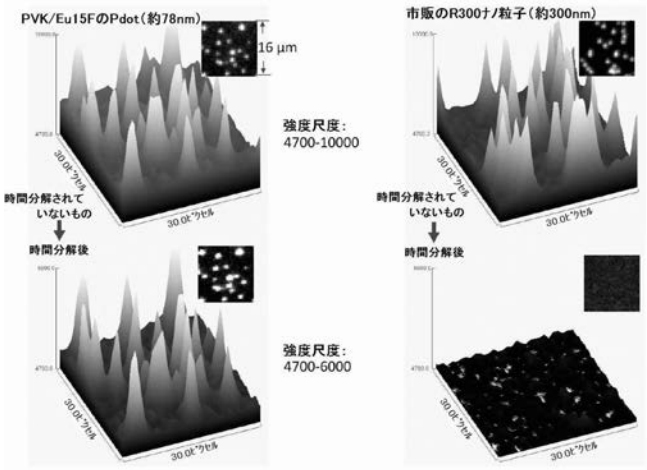


FIG. 61

【図６２】

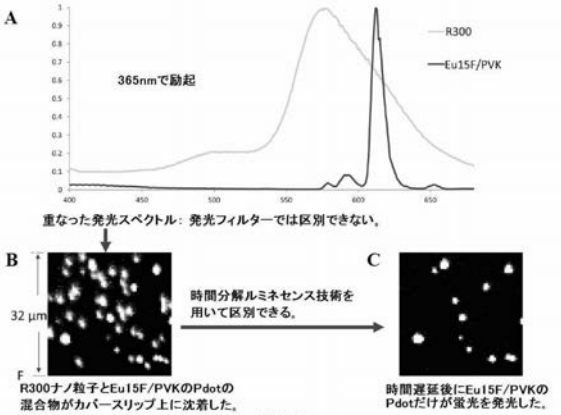


FIG. 62

【図６３】

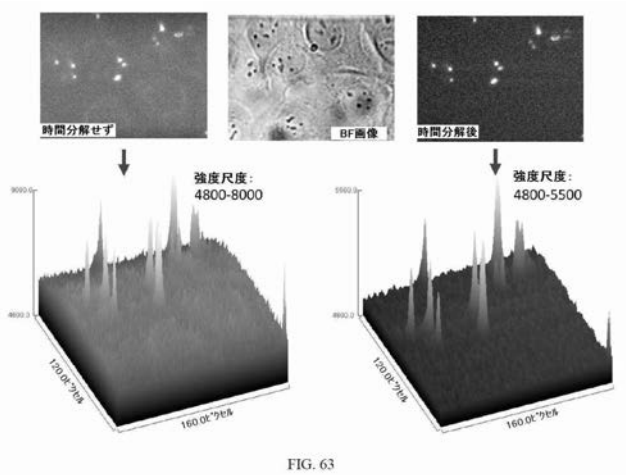


FIG. 63

フロントページの続き

(74)代理人 100181641
弁理士 石川 大輔
(74)代理人 230113332
弁護士 山本 健策
(72)発明者 ダニエル ティー. チウ
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１１５, シアトル, ４０ティーエイチ アベニュー エヌイー ７００９
(72)発明者 ウー チャンフェン
中華人民共和国 １３００１２ チャンチュン, チアンジン ストリート ２２５５
(72)発明者 ロン ユー
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１１５, シアトル, エヌイー ８８ティーエイチ ストリート ３２２０
(72)発明者 ジャン ヨン
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１２５, シアトル, エヌイー １２３アールディー ストリート ３１１８, アパートメント ３６
(72)発明者 ウー イーチェ
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１２５, シアトル, ２８ティーエイチ アベニュー エヌイー １２３１６, アパートメント ４１５
(72)発明者 チャン ヤン－シアン
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１１５, シアトル, １０ティーエイチ ピーアイ エヌイー １２０１２, ディー２０１
(72)発明者 ジャン シュアンジュン
スウェーデン国 エス－５８３３４ リンコピング, トロスカレガタン １０．１１０
(72)発明者 ユー ジアンボ
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１０５, シアトル, １６ティーエイチ アベニュー エヌイー ４５５０, アパートメント １５
(72)発明者 スン ウェイ
アメリカ合衆国 ワシントン ９８１０５, シアトル, ２２エヌディー アベニュー エヌイー ４７６０, アパートメント ６

Ｆターム(参考) 2G043 AA01 BA16 DA02 EA01
4J032 BA02 BA12 BB01 BB03 CA03 CA12 CG03