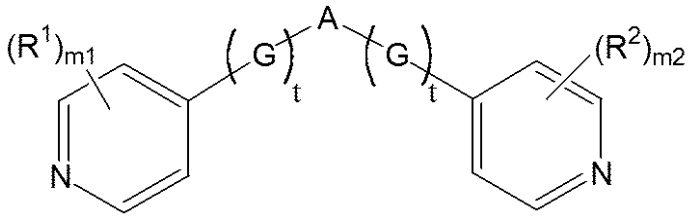
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第１区分
【発行日】平成27年5月7日(2015.5.7)

【公開番号】特開2013-184855(P2013-184855A)
【公開日】平成25年9月19日(2013.9.19)
【年通号数】公開・登録公報2013-051
【出願番号】特願2012-51403(P2012-51403)
【国際特許分類】
Ｃ０１Ｂ　33/18　(2006.01)
Ｃ０７Ｆ　7/18　(2006.01)
Ｃ０７Ｆ　15/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０１Ｂ　33/18　Ｚ
Ｃ０７Ｆ　7/18　Ｔ
Ｃ０７Ｆ　15/00　Ｃ

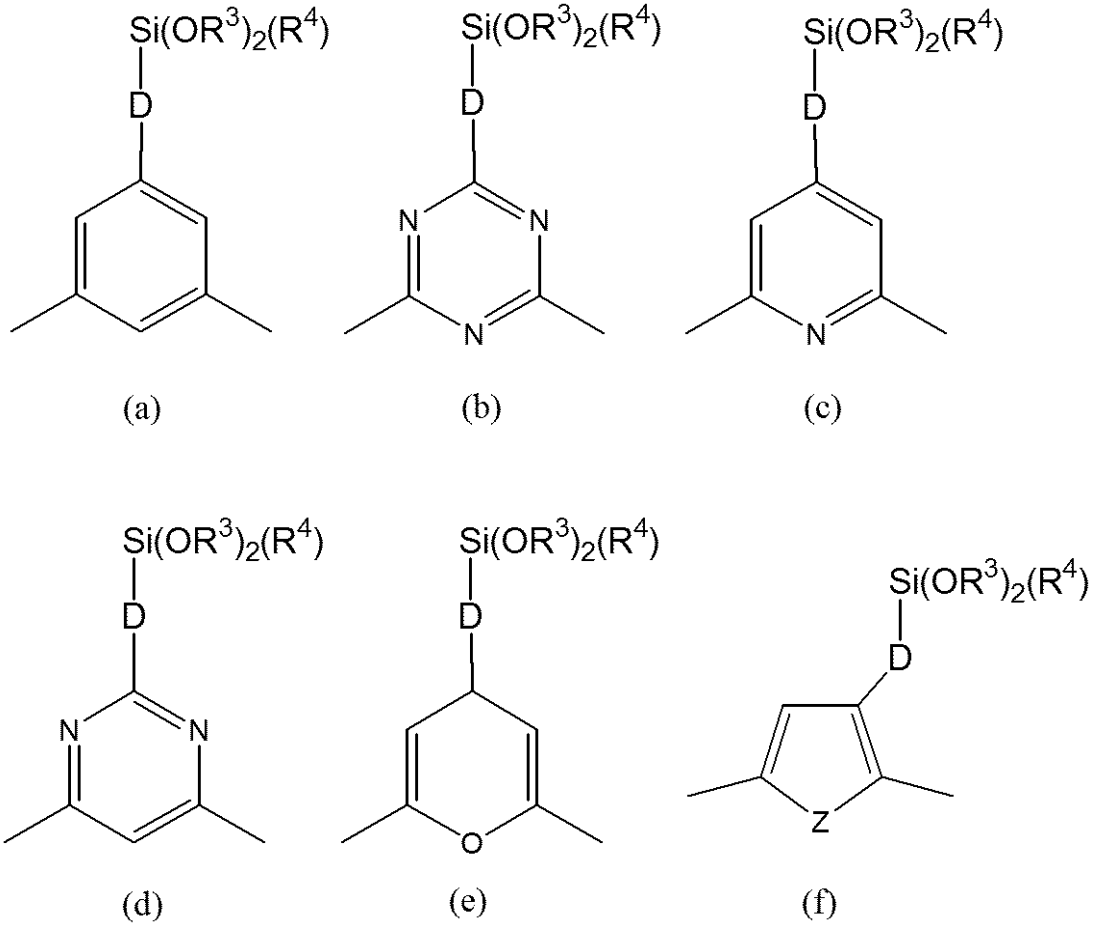
【手続補正書】
【提出日】平成27年3月20日(2015.3.20)
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
中空を有するシリカナノ粒子の該中空内に、ｎ個（ｎは６～６０の整数を表す。）の、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｃｄ、Ｏｓ、Ｉｒ及びＰｔからなる群から選ばれる一種の遷移金属原子Ｍと、２ｎ個の二座有機配位子とから自己組織的に形成された遷移金属錯体が内包されていることを特徴する、遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。
【請求項２】
ｎ個（ｎは６～６０の整数を表す。）の、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｃｄ、Ｏｓ、Ｉｒ及びＰｔからなる群から選ばれる一種の遷移金属原子Ｍと、２ｎ個の、下記式（Ｉ）
【化１】



(I)

{式中、R^1、R^2はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、シアノ基又はニトロ基を表す。
ｍ１、ｍ２はそれぞれ独立して、０～４の整数を表す。ｍ１、ｍ２が２以上のとき、R^1同士、R^2同士はそれぞれ同一であっても、相異なっていてもよい。
Ａは、下記式（ａ）～（ｆ）

【化２】



〔Ｒ^{3}は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表し、Ｒ^{4}は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルコキシ基を表し、Ｄは連結基を表し、Ｚは、酸素原子、硫黄原子、ＮＲ^{8}（Ｒ^{8}は、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表す。）〕のいずれかを表す。

Ｇは、エチニレン基又はｐ－フェニレン基を表し、ｔは０～６の整数を表す。ｔが２以上のとき、複数のＧ同士は同一であっても相異なっていてもよい。}

で表される二座有機配位子とから、自己組織的に形成された遷移金属錯体に、式：Ｓｉ（ＯＲ^{5}）$_{4}$（Ｒ^{5}は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表す。）で示されるテトラアルコキシシラン、又は式：Ｓｉ（ＯＲ^{6}）$_{3}$（Ｒ^{7}）（式中、Ｒ^{6}は置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を表し、Ｒ^{7}は、置換基を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。）で示されるアルコキシシランを、前記遷移金属錯体に対して、１，０００～３０，０００当量加えてゾルゲル反応を行い、前記遷移金属錯体の外周部にケイ素酸化物層を形成することで得られたものであることを特徴とする、請求項１に記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項３】

前記ｎが、６、１２、２４、３０又は６０であることを特徴する、請求項１又は２に記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

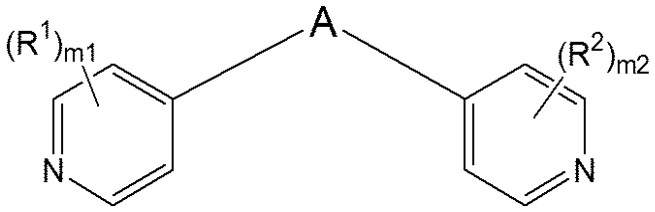
【請求項４】

前記遷移金属原子Ｍが、Ｐｄ又はＰｔである請求項１～３のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項５】

前記遷移金属錯体が、前記二座有機配位子として、下記式（Ｉ－１ａ）

【化３】



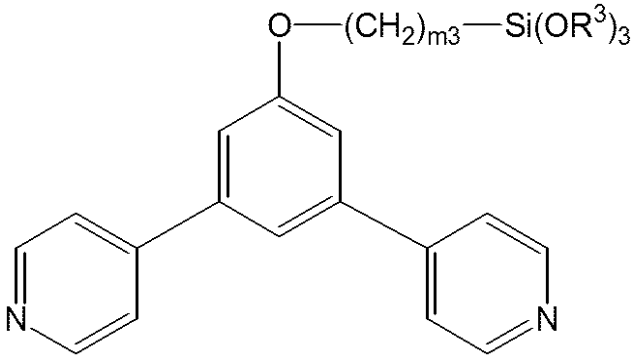
(I-1a)

（式中、Ａ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、ｍ１、ｍ２は前記と同じ意味を表す。）で示される化合物を用いて得られたものであることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項６】

前記遷移金属錯体が、前記二座有機配位子として、下記式（Ｉ－１ａ１）

【化４】



(I-1a1)

（式中、Ｒ^{3}は前記と同じ意味を表し、ｍ３は１～６の整数を表す。）で示される化合物を用いて得られたものである、請求項１～４のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項７】

前記シリカナノ粒子の粒子径が、４～５０ｎｍである請求項１～６のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項８】

前記シリカナノ粒子のケイ素酸化物層の厚みが、１～２５ｎｍである請求項１～７のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子。

【請求項９】

中空を有するシリカナノ粒子の該中空内に、遷移金属酸化物のクラスター〔（ＭＯ$_{x}$）$_{n}$、Ｍは、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｃｄ、Ｏｓ、Ｉｒ及びＰｔからなる群から選ばれる一種を表し、ｎは６～６０の整数を表し、ｘは、Ｍの原子価の１/２を表す。〕が内包されていることを特徴とする、遷移金属酸化物クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１０】

前記ｎが、６、１２、２４、３０又は６０であることを特徴する、請求項９に記載の遷移金属酸化物クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１１】

前記遷移金属原子Ｍが、Ｐｄ又はＰｔである請求項９又は１０に記載の遷移金属酸化物クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１２】

請求項１～８のいずれかに記載の遷移金属錯体内包シリカナノ粒子を、酸化的雰囲気下で焼成して得られたものである、請求項９～１１のいずれかに記載の遷移金属酸化物クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１３】

中空を有するシリカナノ粒子の該中空内に、遷移金属のナノクラスター（Ｍ$_{n}$、Ｍは、

Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｃｄ、Ｏｓ、Ｉｒ及びＰｔからなる群から選ばれる一種を表し、ｎは６～６０の整数を表す。）が内包されていることを特徴とする、遷移金属クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１４】

前記ｎが、６、１２、２４、３０又は６０であることを特徴する、請求項１２に記載の遷移金属クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１５】

前記遷移金属原子Ｍが、Ｐｄ又はＰｔである請求項１３又は１４に記載の遷移金属クラスター内包シリカナノ粒子。

【請求項１６】

請求項９～１２に記載の遷移金属酸化物クラスター内包シリカナノ粒子の、中空内に存在する遷移金属酸化物を還元することにより得られたものである、請求項１３～１５のいずれかに記載の遷移金属クラスター内包シリカナノ粒子。