

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6141872号
(P6141872)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G	61/10 (2006.01)	CO8G	61/10
A61K	49/00 (2006.01)	A61K	49/00 A
GO1N	21/64 (2006.01)	GO1N	21/64 F
CO9K	11/06 (2006.01)	CO9K	11/06 660
GO1N	33/58 (2006.01)	CO9K	11/06 680

請求項の数 33 (全 169 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-550455 (P2014-550455)	(73) 特許権者	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
(86) (22) 出願日	平成24年12月27日(2012.12.27)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(65) 公表番号	特表2015-512955 (P2015-512955A)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(43) 公表日	平成27年4月30日(2015.4.30)	(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/071767		
(87) 国際公開番号	W02013/101902		
(87) 国際公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)		
審査請求日	平成27年12月25日(2015.12.25)		
(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	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	米国 (US)		

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

縮合発色団ポリマー内に組み込まれた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、70nm未満の半値全幅(FWHM)を有する発光スペクトルを有し、前記狭帯域モノマーがBODIPY誘導体である、ポリマードット。

【請求項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、請求項1に記載のポリマードット。

【請求項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、請求項1に記載のポリマードット。

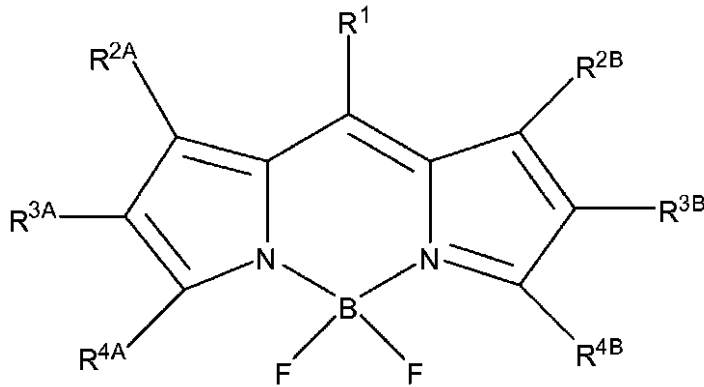
【請求項4】

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、請求項1または3に記載のポリマードット。

【請求項5】

前記BODIPY誘導体が、次式

【化40】



10

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における結合によって前記発色団ポリマーの骨格、末端または側鎖に組み込まれる、請求項1に記載のポリマードット。

【請求項6】

20

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、請求項3に記載のポリマードット。

【請求項7】

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、請求項1に記載のポリマードット。

【請求項8】

30

前記官能基が、生体分子にコンジュゲートしている、請求項7に記載のポリマードット。

【請求項9】

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、請求項8に記載のポリマードット。

【請求項10】

前記官能基が、親水性官能基である、請求項7に記載のポリマードット。

【請求項11】

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、請求項10に記載のポリマードット。

40

【請求項12】

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ポリマーをさらに含み、前記ポリマーが、共役ポリマーまたは半導体ポリマーである、請求項1に記載のポリマードット。

【請求項13】

前記発色団ポリマーが、共役ポリマーまたは半導体ポリマーである、請求項1に記載のポリマードット。

50

【請求項 14】

前記狭帯域モノマーは、前記発色団ポリマーの骨格または側鎖に結合している、請求項 1 に記載のポリマードット。

【請求項 15】

70 nm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30 %未満、20 %未満、10 %未満、5 %未満、または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、請求項 1 または 3 に記載のポリマードット。

【請求項 16】

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

10

【請求項 17】

ベータ相二次構造を含む二次構造を含まない、請求項 1 または 3 に記載のポリマードット。

【請求項 18】

前記 FWHM が、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である、請求項 1 または 3 に記載のポリマードット。

【請求項 19】

前記縮合発色団ポリマーが、10 %超、20 %超、30 %超、40 %超、50 %超、70 %超、または90 %超の量子収率を含む、請求項 1 または 3 に記載のポリマードット。

20

【請求項 20】

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、引き伸ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、そして、70 nm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、70 nm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。

【請求項 21】

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、引き伸ばしたコイル型であり、狭帯域モノマーを含み、そして、70 nm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、

30

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、70 nm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。

【請求項 22】

70 nm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、請求項 20 または 21 に記載の方法。

40

【請求項 23】

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、1未満：1、0.8未満：1、0.6未満：1、0.5未満：1、0.4未満：1、0.3未満：1、0.2未満：1、0.1未満：1、0.08未満：1、0.06未満：1、0.04未満：1、または0.02未満：1である、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 24】

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、請求項 20 または 21 に記載の方法。

50

【請求項 25】

前記混合ステップが、ナノ粒子沈殿を含む、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 26】

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、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 27】

前記エマルション法が、ミニエマルション法である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記混和性溶媒が、水を含む、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 29】

前記狭帯域モノマーは、前記発色団ポリマーの骨格または側鎖に結合している、請求項 20 または 21 に記載の方法。

10

【請求項 30】

前記縮合発色団ポリマーが、10% 超、20% 超、30% 超、40% 超、50% 超、70% 超、または 90% 超の量子収率を含む、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 31】

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、70 nm 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、70 nm 未満の半値全幅 (FWHM) を有する発光スペクトルを有する、方法。

20

【請求項 32】

前記 FWHM が、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または 20 nm 未満である、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

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、請求項 31 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【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。

40

【背景技術】

【0003】

(背景)

近年の、バイオコンジュゲーション (bioc conjugation) 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

50

ば、無機半導体量子ドット (Q dot) 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)。

10

【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 (P dot) が、Q dot 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 P dot 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、P dot 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。

20

しかし、現在の P dot 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 P dot 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 P dot 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 P dot を設計し、開発する必要がある。

30

【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

40

【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

50

【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。

10

【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。

20

【0008】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Pdott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Pdottはまた、発色団(chromophoric)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Pdottは、狭帯域発光をもたらす無機材料でドーブ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Pdott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Pdott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。

30

【0009】

いくつかの実施形態では、狭帯域発光性Pdott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Pdott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Pdott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。

40

【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Pdott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】

50

いくつかの実施形態では、P d o t 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P d o t 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P d o t の発光FWHMは、70 nm未満である。特定の実施形態では、FWHMは、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である。

【0012】

いくつかの実施形態では、P d o t 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 - 3 a , 4 a - ジアザ - s - イングセン、B O D I P Y) 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。B O D I P Y 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、アリアル誘導体、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、B O D I P Y 拡張系およびB O D I P Y 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。B O D I P Y に基づくモノマーは、最終的なP d o t 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P d o t の発光FWHMは、70 nm未満である。特定の実施形態では、FWHMは、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である。

【0013】

いくつかの実施形態では、P d o t 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、アリアル誘導体、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P d o t 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P d o t の発光FWHMは、70 nm未満である。特定の実施形態では、FWHMは、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である。

【0014】

いくつかの実施形態では、P d o t 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、アリアル誘導体、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、N a、L i、Z n、M g、F e、M n、C o、N i、C u、I n、S i、G a、A l、P t、P d、R u、R h、R e、O s、I r、A g、およびA uなどの任意の金属であってよい。金属錯体は、最終的なP d o t 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P d o t の発光FWHMは、70 nm未満である。特定の実施形態では、FWHMは、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である。

【0015】

いくつかの実施形態では、P d o t 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

10

20

30

40

50

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。

10

【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、30nm未満、または20nm未満である。

20

【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。

30

【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。

40

【0019】

50

いくつかの実施形態では、P d o t 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 P d o t 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ず。先の P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または20 nm 未満である。

10

【0020】

いくつかの実施形態では、P d o t 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 P d o t 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ず。先の P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または20 nm 未満である。

20

【0021】

いくつかの実施形態では、P d o t 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 P d o t 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ず。先の P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または20 nm 未満である。

30

【0022】

いくつかの実施形態では、P d o t 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 P d o t 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ず。先の P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または20 nm 未満である。

40

【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 P d o t は、狭帯域発光性 P d o t と、その P d o t 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

50

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。

10

(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。

20

(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)

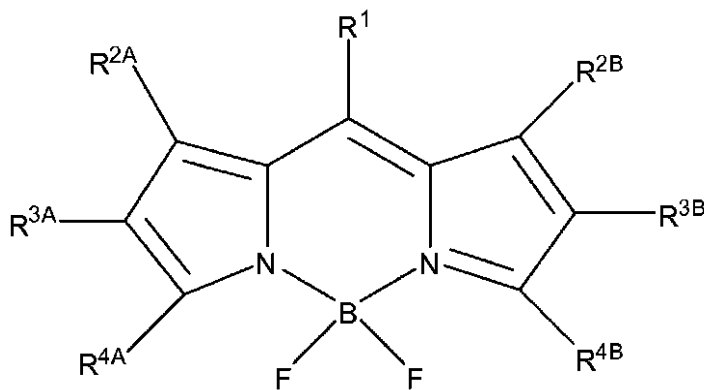
前記狭帯域モノマーが、BODIPY誘導体である、項目1に記載のポリマードット。

(項目6)

前記BODIPY誘導体が、次式

【化40】

30



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。

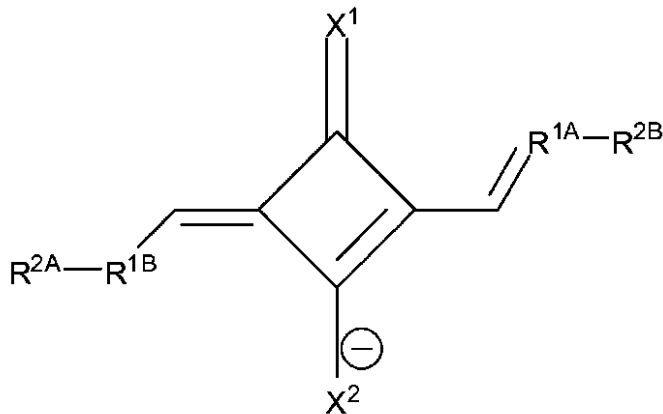
(項目7)

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)

50

前記スクアライン誘導体が、次式
【化 4 1】



10

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。

20

(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。

30

(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。

40

(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)

50

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。

10

(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。

20

(項目 24)

前記 FWHM が、約 60 nm 未満、約 50 nm 未満、約 40 nm 未満、約 30 nm 未満、または約 20 nm 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 70 nm 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。

30

(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、

40

前記狭帯域単位が、約 70 nm 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)

50

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。

10

(項目 37)

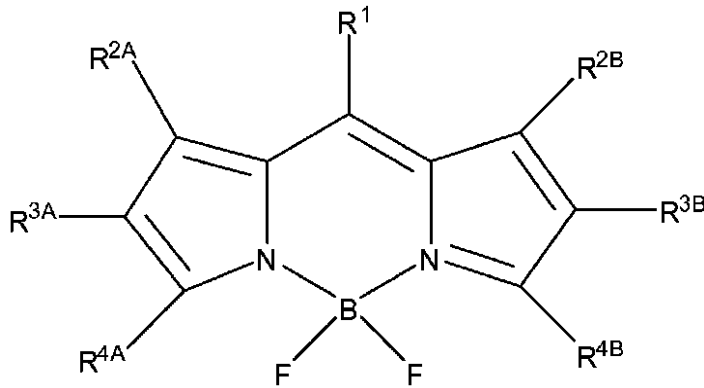
前記狭帯域モノマーが、BODIPY誘導体である、項目 36 に記載のポリマードット

。

(項目 38)

前記BODIPY誘導体が、次式

【化 42】



20

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。

30

(項目 39)

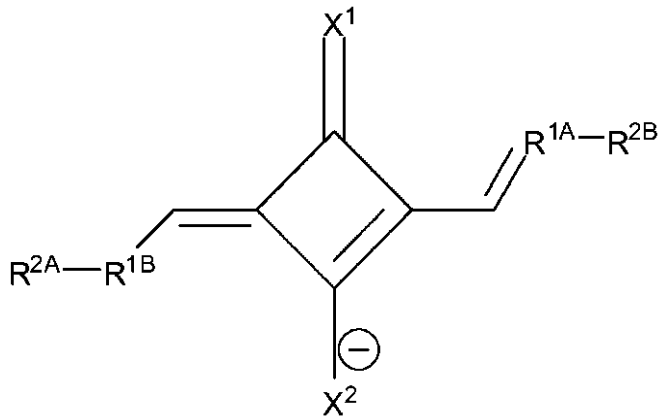
前記狭帯域モノマーが、スクアライン誘導体である、項目 36 に記載のポリマードット

。

(項目 40)

前記スクアライン誘導体が、次式

【化 4 3】



10

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 3 9 に記載のポリマードット。

20

(項目 4 1)

前記狭帯域モノマーが、金属錯体誘導体である、項目 3 6 に記載のポリマードット。

(項目 4 2)

前記狭帯域モノマーが、ポルフィリン誘導体である、項目 3 6 に記載のポリマードット。

(項目 4 3)

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 3 6 に記載のポリマードット。

30

(項目 4 4)

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 3 6 に記載のポリマードット。

(項目 4 5)

前記狭帯域モノマーが、ペリレン誘導体である、項目 3 6 に記載のポリマードット。

(項目 4 6)

前記狭帯域モノマーが、シアニン誘導体である、項目 3 6 に記載のポリマードット。

(項目 4 7)

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 0 に記載のポリマードット。

40

(項目 4 8)

前記 FWHM が、約 60 nm 未満、約 50 nm 未満、約 40 nm 未満、約 30 nm 未満、または約 20 nm 未満である、項目 3 0 に記載のポリマードット。

(項目 4 9)

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 3 0 に記載のポリマードット。

50

(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。

10

(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、引き伸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。

20

(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。

30

(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、引き伸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。

40

(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

50

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 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 1)

前記縮合発色団ポリマーが、約 1 0 % 超、約 2 0 % 超、約 3 0 % 超、約 4 0 % 超、約 5 0 % 超、約 7 0 % 超、または約 9 0 % 超の量子収率を含む、項目 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 2)

前記混合ステップが、ナノ粒子沈殿を含む、項目 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 3)

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 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 4)

前記エマルション法が、ミニエマルション法である、項目 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 5)

前記溶媒溶液が、テトラヒドロフランを含む、項目 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 6)

前記混和性溶媒が、水を含む、項目 5 4 および 5 7 に記載の方法。

(項目 6 7)

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 7 0 n m 未満の半値全幅 (F W H M) 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 6 8)

前記 F W H M が、約 6 0 n m 未満、約 5 0 n m 未満、約 4 0 n m 未満、約 3 0 n m 未満、または約 2 0 n m 未満である、項目 6 7 に記載の方法。

(項目 6 9)

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 6 7 に記載の方法。

(項目 7 0)

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、引き伸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 7 0 n m 超の半値全幅 (F W H M) 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 7 0 n m 未満の F W H M 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 7 1)

約 7 0 n m 未満の F W H M 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 7 0 に記載の方法。

(項目 7 2)

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 . 0 8 未満 : 1、約 0 . 0 6 未満 : 1、約 0 . 0 4 未満 : 1、または約 0 . 0 2 未満 : 1 である、項目 7 1 に記載の方法。

(項目 7 3)

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、

10

20

30

40

50

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。

10

(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)

20

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、キサントンおよびキサント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。

30

(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

40

50

体であってよい。P d o t 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 E 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。P d o t 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 F 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。P d o t 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 1 G ~ 1 L 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。

10

【0027】

【図 2 A】図 2 A 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 誘導体または他のハ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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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。

20

【図 2 B】図 2 B 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 誘導体または他のハ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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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 2 C】図 2 C 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 誘導体または他のハ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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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。

30

【図 2 D】図 2 D 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 誘導体または他のハ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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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。

40

【図 2 E】図 2 E 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 誘導体または他のハウ素含有単位を含む、

50

ある。

【図 2 L】図 2 L 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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 2 M】図 2 M 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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 2 N】図 2 N 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 2 A 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 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 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 2 M および 2 N は、図 2 B ~ 2 L 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。

【 0 0 2 8 】

【図 3 A】図 3 A は、例えば図 1 および図 3 1 A 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 D 1 タイプの一般的モノマーおよび D 2 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 3 A は、例示的な D 1 モノマーを示す図である。図 3 B、3 C、3 D および 3 E は、例示的な D 2 モノマー、および D 2 モノマーの例示的な誘導体を示す図である。D 2 モノマーの誘導体は、図では D 2 ' モノマーと表示される。D 1 タイプの一般的モノマーを、例えば D 2 タイプ（または D 2 ' 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 D 1 タイプのモノマー、D 2 タイプのモノマーまたは D 2 ' 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 D 1 タイプのモノマー、D 2 タイプのモノマーまたは D 2 ' 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 3 B】図 3 B は、例えば図 1 および図 3 1 A 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 D 1 タイプの一般的モノマーおよび D 2 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 3 A は、例示的な D 1 モノマーを示す図である。図 3 B、3 C、3 D および 3 E は、例示的な D 2 モノマー、および D 2 モノマーの例示的な誘導体を示す図である。D 2 モノマーの誘導体は、図では D 2 ' モノマーと表示される。D 1 タイプの一般的モノマーを、例えば D 2 タイプ（または D 2 ' 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 D 1 タイプのモノマー、D 2 タイプのモノマーまたは D 2 ' 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 D 1 タイプのモノマー、D 2 タイプのモノマーまたは D 2 ' 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。

10

20

30

40

50

【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。

10

【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。

20

【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。

30

【0029】

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【0030】

【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。

50

【 0 0 3 1 】

【図 6 A】図 6 A 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 6 B】図 6 B 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。

10

【図 6 C】図 6 C 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 6 D】図 6 D 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。

20

【図 6 E】図 6 E 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。

30

【 0 0 3 2 】

【図 7 A】図 7 A 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。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。

40

【図 7 B】図 7 B 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。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 7 C】図 7 C 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

50

して、様々なPt錯体を使用した。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。

【0033】

【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。

10

【0034】

【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。

20

【0035】

【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Pdott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Pdott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

30

40

【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Pdott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

50

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

10

20

30

40

50

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 P d o t 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 1 0 E】図 1 0 E 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 1 0 A 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 1 0 B 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 (E u) およびテルビウム (T b) 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 1 0 C は、エネルギーを狭帯域発光性 P d o t 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 1 0 D は、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子 (L 1) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 E は、ランタニド錯体の配位子 (L 1 および L 2) 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 1 0 F は、ランタニド錯体を形成する中性配位子 (L 2) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 G 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 P d o t 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 1 0 H 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 P d o t 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。

10

20

【図 1 0 F】図 1 0 F 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 1 0 A 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 1 0 B 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 (E u) およびテルビウム (T b) 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 1 0 C は、エネルギーを狭帯域発光性 P d o t 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 1 0 D は、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子 (L 1) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 E は、ランタニド錯体の配位子 (L 1 および L 2) 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 1 0 F は、ランタニド錯体を形成する中性配位子 (L 2) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 G 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 P d o t 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 1 0 H 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 P d o t 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。

30

40

【図 1 0 G】図 1 0 G 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 1 0 A 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 1 0 B 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 (E u) およびテルビウム (T b) 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 1 0 C は、エネルギーを狭帯域発光性 P d o t 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 1 0 D は、ランタ

50

ニド錯体を形成するアニオン性配位子 (L 1) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 E は、ランタニド錯体の配位子 (L 1 および L 2) 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 1 0 F は、ランタニド錯体を形成する中性配位子 (L 2) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 G 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 P d o t 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 1 0 H 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

10

【図 1 0 H】図 1 0 H 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 1 0 A 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 1 0 B 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 (E u) およびテルビウム (T b) 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 1 0 C は、エネルギーを狭帯域発光性 P d o t 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 1 0 D は、ランタニド錯体を形成するアニオン性配位子 (L 1) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 E は、ランタニド錯体の配位子 (L 1 および L 2) 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 1 0 F は、ランタニド錯体を形成する中性配位子 (L 2) の例示的な化学構造を示す図である。図 1 0 G 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 P d o t 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。

20

30

【 0 0 3 6 】

【図 1 1 A】図 1 1 A 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 1 1 B】図 1 1 B 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。

40

【図 1 1 C】図 1 1 C 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

50

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。

【0037】

【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。

10

【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。

【0038】

【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Pdolt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Pdolt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。

20

【図13C】図13Cは、水中のPdolt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Pdolt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。

【0039】

【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Pdolt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。Pdoltの発光は、380nmで励起されると41nmのFWHMを示す。Pdolt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。

30

【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Pdolt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。Pdoltの発光は、380nmで励起されると41nmのFWHMを示す。Pdolt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。

40

【0040】

【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。Pdolt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、Pdolt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

50

トルを示す図である。P d o tの発光は、64 nm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、P d o tは狭帯域発光を示す。

【図15C】図15Cは、水中のポリマー590のP d o t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。P d o tの発光は、64 nm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、P d o tは狭帯域発光を示す。

【0041】

【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。P d o tの発光は、55 nm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、P d o tは狭帯域発光を示す。

10

【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。P d o tの発光は、55 nm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、P d o tは狭帯域発光を示す。

【図16C】図16Cは、水中のポリマー680のP d o t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。P d o tの発光は、55 nm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、P d o tは狭帯域発光を示す。

20

【0042】

【図17】図17は、それぞれ狭帯域発光性ポリマー510のP d o t、ポリマー590のP d o tおよびポリマー680のP d o t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。

【0043】

【図18】図18A~Cは、それぞれポリマー590のP d o tおよびポリマー680のP d o t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P d o t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P d o t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。

30

【0044】

【図19A】図19Aは、ポリマー590のP d o t - 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、P d o t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。

40

【図19B】図19Bは、ポリマー680のP d o t - 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、P d o t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。

【0045】

【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。

【0046】

50

【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。

【0047】

【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。

【0048】

【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。

【0049】

【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。

10

【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。

【0050】

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

。すべてのスケールバーは、5 μm 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。

10

【0051】

【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20 nmおよび2 nm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。

20

【0052】

【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4 μm である。

【0053】

【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、20 μm 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)。

30

40

【0054】

【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

50

は、54 nm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。

10

【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：PFBT：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：PFBT：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。

20

【0055】

【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。

30

【0056】

【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。

【0057】

【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種類の広帯域発光性ポリマーは、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種類の発光性ポリマーは、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。

40

【0058】

【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%540BODIPY4NH₂)。

【0059】

50

【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(PF10BT4NH₂)。

【0060】

【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%540BODIPY4NH₂)。

【0061】

【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(PF5TBT4NH₂)。

【0062】

【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%680BODIPY4NH₂)。

【0063】

【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%570BODIPY4NH₂)。

【0064】

【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%670BODIPY4NH₂)。

【0065】

【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%600BODIPY4NH₂)。

【0066】

【図40】図40は、2,1,3-ベンゾセレン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(PF47BSeD3NH₂)。

【0067】

【図41A】図41Aは、PF10BT4NH₂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PF10BT4NH₂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、PF46BT4NH₂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PF46BT4NH₂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、PF46BT4NH₂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PF10BT4NH₂のブレンド比が35:65を超える場合、55nmのFWHMを示す。

10

20

30

40

50

【図41D】図41Dは、PF47BSeD3NH₂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Pd o t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Pd o tの発光は、600BODIPYコポリマー対PF47BSeD3NH₂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、PF46BT4NH₂、PF5TBT4NH₂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Pd o t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Pd o tの発光は、600BODIPYコポリマーとPF5TBT4NH₂対PF46BT4NH₂のブレンド比が20：10：70である場合、38nmのFWHMを示す。

10

【図41F】図41Fは、PF46BT4NH₂、PF5TBT4NH₂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Pd o t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Pd o tの発光は、680BODIPYコポリマー対PF5TBT4NH₂対PF46BT4NH₂のブレンド比が35：20：45である場合、44nmのFWHMを示す。

【0068】

【図42A】図42Aは、それぞれ、PF10BT4NH₂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540Pd o t；PF46BT4NH₂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590Pd o t；PF46BT4NH₂、PF5TBT4NH₂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680Pd o t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680Pd o tの発光は、それぞれ39nm、55nmおよび44nmのFWHMを示す。

20

【図42B】図42Bは、PF46BT4NH₂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570Pd o t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Pd o tの発光は、570BODIPYコポリマー対PF46BT4NH₂の反応物比が35：65である場合、37nmのFWHMを示す。

30

【図42C】図42Cは、PF47BSeD3NH₂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600Pd o t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Pd o tの発光は、600BODIPYコポリマーとPF47BSeD3NH₂の反応物比が40：60である場合、38nmのFWHMを示す。

【図42D】図42Dは、PF46BT4NH₂、PF5TBT4NH₂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655Pd o t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Pd o tの発光は、655BODIPYコポリマー対PF5TBT4NH₂とPF46BT4NH₂の反応物比が20：10：70である場合、36nmのFWHMを示す。

40

【0069】

【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。

50

【0070】

【図44A】図44Aは、PS-PEG-COOHで官能化されたPFVBT-BODIPYのPd o tおよびPSMAポリマーで官能化されたPFVBT-BODIPYのPd o t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Pd o tとPFVBTのPd o t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-BODIPY 2のPd o tおよびPSMAポリマーで官能化されたPFVBT-BODIPY 2のPd o tの光学的性能を示す図である。

【0071】

【図45A】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45B】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45C】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。

【0072】

【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。

【0073】

【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。

【0074】

【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Pd o t (4-NIRのPd o t)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Pd o t (3-NIRのPd o t)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。

【0075】

【図49】図49は、4-NIRのPd o tの吸収スペクトル(実線)、3-NIRのPd o tの吸収スペクトル(破線)、ならびに4-NIRのPd o tの蛍光スペクトル(点線、 $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$)および3-NIRのPd o tの蛍光スペクトル(破線-点線、 $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$)を示す図である。

【0076】

【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Qd o t 705 (a)および3-NIRのPd o t (b)の単一粒子の蛍光画像を示す。図50C~Dは、Qd o t 705 (平均=CCDカウント数1200)および3-NIRのPd o t (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。

【0077】

【図51】図51AおよびBは、4-NIRのPd o t-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Pd o t-ストレプトアビジン(streptavidin)(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

10

20

30

40

50

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。

【0078】

【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。

【0079】

【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。

【0080】

【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。

【0081】

【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。

【0082】

【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。

【0083】

【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。

【0084】

【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。

【0085】

【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。

【0086】

【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。

【0087】

【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。

【0088】

【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。カバーシリ

10

20

30

40

50

ップ上に沈着させたEu15F/PVKのPdott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。

【0089】

【図63】図63は、MCF-7細胞に取り込まれたEu15F/PVKのPdott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】

【0090】

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。

【0091】

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Pdott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、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Pdott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Pdott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。

【0092】

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。

【0093】

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

10

20

30

40

50

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 - 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。

10

【0094】

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(substituent)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。

20

【0095】

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「Pdott」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Pdott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。

30

40

【0096】

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」

50

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であってもよい。

【0097】

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

10

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。

【0098】

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」であってもよい。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。

20

【0099】

本発明の「発色団単位」には、非局在化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。

30

【0100】

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。

40

【0101】

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、 $C_1 \sim C_6$ 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-

50

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。

10

【0102】

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もよい化合物または基をそれぞれ定義するものである。

【0103】

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。

20

【0104】

本明細書に記載の基は、置換されていて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、プロモ、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、 $-OR'$ 、 $=O$ 、 $=NR'$ 、 $=N-OR'$ 、 $-NR'R''$ 、 $-SR'$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-CO_2R'$ 、 $-CONR'R''$ 、 $-OC(O)NR'R''$ 、 $-NR''C(O)R'$ 、 $-NR'-C(O)NR'R''R'''$ 、 $-NR''C(O)_2R'$ 、 $-NH-C(NH_2)=NH$ 、 $-NR'C(NH_2)=NH$ 、 $-NH-C(NH_2)=NR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-S(O)_2R'$ 、 $-S(O)_2NR'R''$ 、 $-CN$ 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(C₁~C₈)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-(C₁~C₄)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せさせて、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。

30

40

【0105】

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

50

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。

【0106】

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。

10

【0107】

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。

20

【0108】

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-ヘキサトリエニルが含まれるが、これらに限定されない。

【0109】

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。

30

【0110】

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。

40

【0111】

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romoであっても

50

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つのハロゲン原子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。

【0112】

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、 $C_3 \sim 8$ 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。

【0113】

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、シクロヘキシル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。

【0114】

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よい。

【0115】

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。

【0116】

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-C₂~C₃-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-C₂~C₃-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-C₂~C₃-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。

10

20

30

40

50

【0117】

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。

【0118】

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。

10

【0119】

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_6H_5O-) 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。

【0120】

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。

20

【0121】

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、プロモ、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もよいが、これらに限定されない。置換基は、-ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-NR'R''$ 、 $-SR'$ 、 $-R'$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CO_2R'$ 、 $-CONR'R''$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-OC(O)NR'R''$ 、 $-NR''C(O)R'$ 、 $-NR''C(O)_2R'$ 、 $-NR'-C(O)NR''R''$ 、 $-NH-C(NH_2)=NH$ 、 $-NR'C(NH_2)=NH$ 、 $-NH-C(NH_2)=NR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-S(O)_2R'$ 、 $-S(O)_2NR'R''$ 、 $-N$ 、 $-CH(Ph)_2$ 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、($C_1 \sim C_8$) 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) - ($C_1 \sim C_4$) アルキル、ならびに (非置換アリール) オキシ - ($C_1 \sim C_4$) アルキルから独立に選択される。

30

40

【0122】

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

50

リアル成分は、先に定義の通りである。アルキル - アリアル基の例には、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 - ヘテロアリアル基を含む。

【0123】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル - アリアル」は、アルケニル成分がアリア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アル成分の両方を有する基を指す。このアルケニル成分は、アリア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。アリアル成分は、先に定義の通りである。アルケニル - アリアル基の例には、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 - ヘテロアリアル基を含む。

【0124】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル - アリアル」は、アルキニル成分がアリア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アル成分の両方を有する基を指す。このアルキニル成分は、アリア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。アリアル成分は、先に定義の通りである。アルキニル - アリアル基の例には、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 - ヘテロアリアル基を含む。

【0125】

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、アラキル、アリアル、アルコキシ - アリアル、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。

【0126】

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（chromophoric）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。

【0127】

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。

10

【0128】

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。

20

【0129】

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。

30

40

【0130】

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2

50

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。

【0131】

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。

【0132】

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。

【0133】

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。

【0134】

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（phthalocyanine）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

10

20

30

40

50

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/またはキサントンおよび/もしくはキサント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。

【0135】

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。

【0136】

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、フェニルビニレンポリマー、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、キサントン、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

10

20

30

40

50

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。

【0137】

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。

【0138】

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/またはキサントンおよび/もしくはキサント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

10

20

30

40

50

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 P d o t が狭帯域発光をもたらしように、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。

【0139】

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。P d o t 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。P d o t 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。

【0140】

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。P d o t 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。P d o t 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。

【0141】

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

10

20

30

40

50

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。

【0142】

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しように、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。

10

【0143】

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。

20

30

【0144】

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

40

50

アリール、およびポリアルカレン (polyalkylene) (例えばメトキシエトキシエトキシ (methoxyethoxyethoxy)、エトキシエトキシ、および $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、 $n = 1 \sim 50$)、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、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、または $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n-\text{OCH}_3$ 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 3 A 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。

【0145】

図 3 B 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 3 B 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、T

10

20

30

40

50

e、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。R¹およびR²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-(OCH₂CH₂)_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。

【0146】

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、R¹、R²、R³およびR⁴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

10

20

30

40

50

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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n = 1 \sim 50$ ）、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。

【0147】

いくつかの実施形態では、Pd o t 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 - ポラ - 3 a, 4 a - 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Pd o t 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、

10

20

30

40

50

狭帯域発光をもたらす。先の P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または 20 nm 未満である。

【0148】

本発明の適切な狭帯域モノマーには、B O D I P Y 誘導体および他のホウ素含有モノマーが含まれ得る。図 2 B ~ 2 N は、図 2 A 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 B O D I P Y 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 2 B ~ 2 L 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 2 B および 2 C 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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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る。ある場合には、シアノ (CN)、フッ素 (F) およびトリフルオロ (CF₃) 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 2 D ~ 2 G 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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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。

【0149】

図 2 H および 2 I 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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、または $-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$ を含むことができ、ここで n

10

20

30

40

50

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。

【0150】

図2 Jおよび2 Kは、追加のモノマーを示しており、ここでR¹およびR²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-CH₂CH₂[OCH₂CH₂]_n-OCH₃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。R³は、水素、フッ素、トリフルオロまたは-CNであってもよい。さらに図2 L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2 Lでは、R¹、R²、R³およびR⁴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-CH₂CH₂[OCH₂CH₂]_n-OCH₃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。R⁵およびR⁶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 - alkylphenyl)、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-CH₂CH₂[OCH₂CH₂]_n-OCH₃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。

【0151】

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

10

20

30

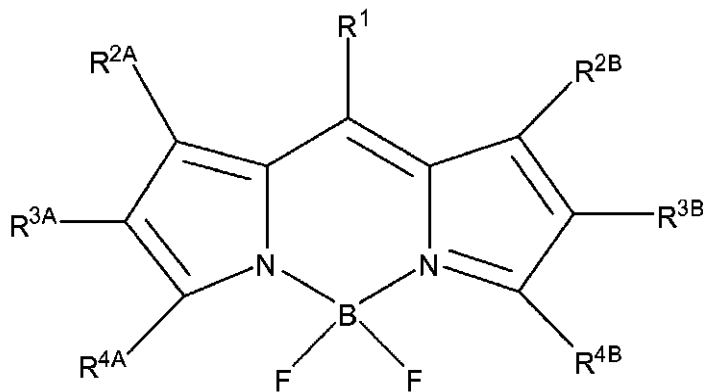
40

50

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】



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、 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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$)、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、ピピリジル、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、トリフェニルアミン置換フルオレニル、ジフェニルアミン置換フルオレニル、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ン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-トリフェニルアミン-9,9-ジアルキル置換フルオレ

20

30

40

50

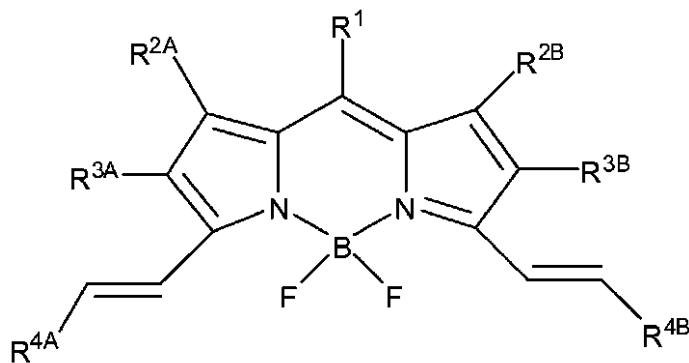
ニル、および7-ジフェニルアミニル-9,9-ジアルキル置換フルオレニルが含まれ得る。アルキル置換カルバゾリルには、N-アルキル置換カルバゾリル、6-アルキル置換カルバゾリル、および7-アルキル置換カルバゾリルが含まれ得る。アルキル置換トリフェニルアミニルには、4'-アルキル置換トリフェニルアミニル、3'-アルキル置換トリフェニルアミニル、3',4'-ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および4',4''-アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、2-アルキルチオフェニル、3-アルキルチオフェニル、および4-アルキルチオフェニル、N-ジアルキル-4-フェニル、N-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

10

【0152】

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】



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^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 $(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$ ）、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

30

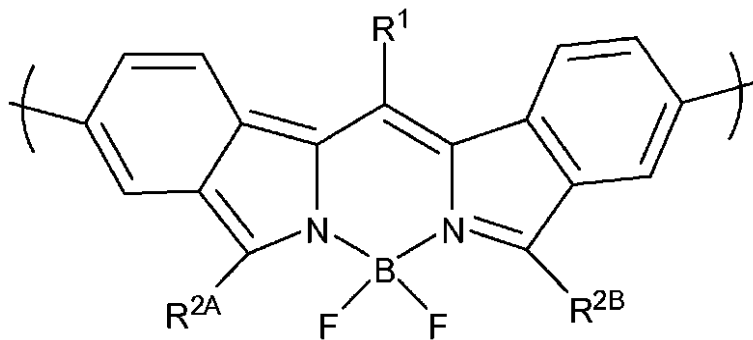
40

50

コキシ-、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。

【0153】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマーDOT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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$)、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、ピピリジル、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。

【0154】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマーDOTは、次式

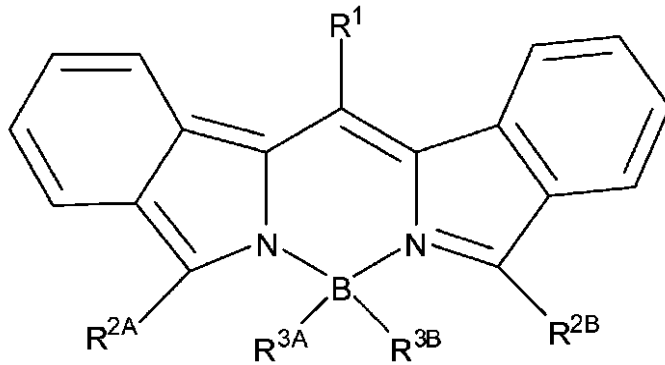
10

20

30

40

【化4】



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、 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 $-(OCH_2CH_2)_nO$ H、 $n = 1 \sim 50$)、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

20

30

40

50

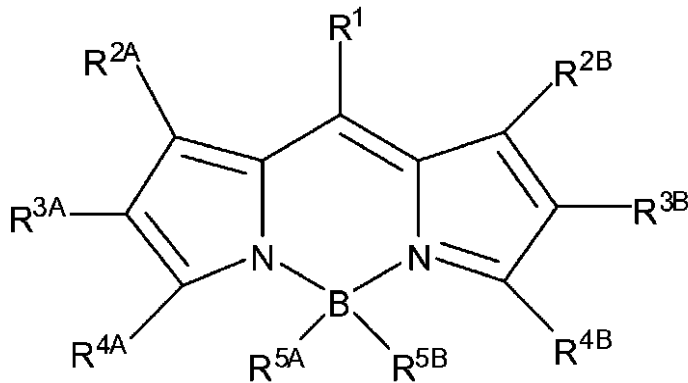
ル、3', 4'-ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および4', 4''-アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、2-アルキルチオフェニル、3-アルキルチオフェニル、および4-アルキルチオフェニル、N-ジアルキル-4-フェニル、N-ジフェニル-4-フェニル、およびN-ジアルコキシフェニル-4-フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、 R^1 、 R^{2A} 、 R^{2B} 、 R^{3A} および R^{3B} 、またはこれらの組合せへの少なくとも1つの結合によって、ポリマー骨格に組み込むことができ（例えば、上記ポリマーにおいて重合させることができ）、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。

10

【0155】

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】



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^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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$ ）、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、ピピリジル、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-

30

40

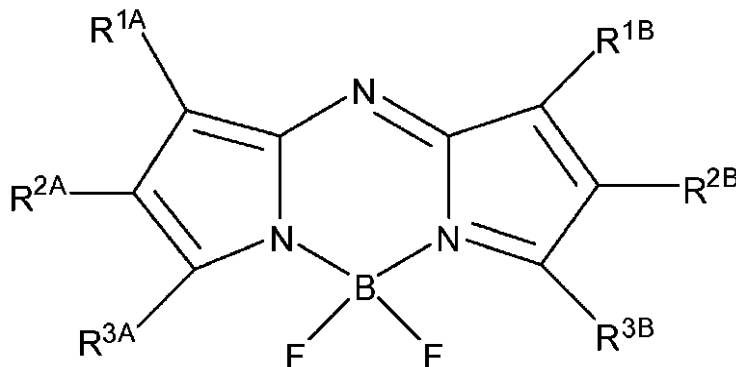
50

(アルコキシ-、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。

【0156】

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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$)、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。

【0157】

いくつかの実施形態では、本発明の発色団ポリマーDOTは、次式

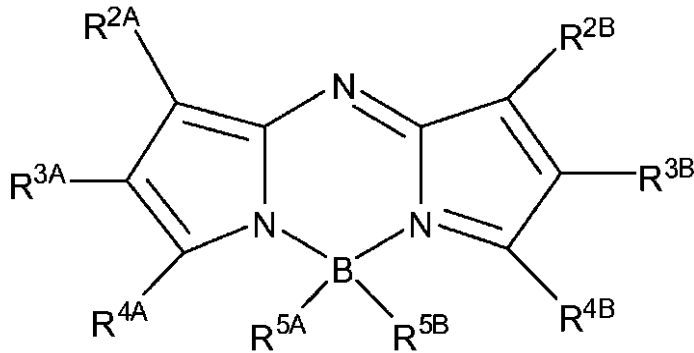
10

20

30

40

【化7】



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、 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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n = 1 \sim 50$)、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、

10

20

30

40

50

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エ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

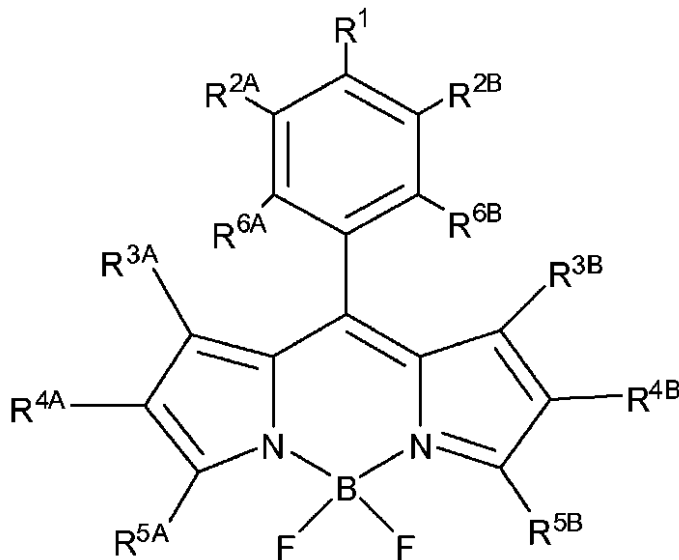
キル置換トリフェニルアミニル、3',4'-ジアルキル置換トリフェニルアミニル、および4',4''-アルキル置換トリフェニルアミニルが含まれ得る。アルキル置換チオフェニルには、2-アルキルチオフェニル、3-アルキルチオフェニル、および4-アルキルチオフェニル、N-ジアルキル-4-フェニル、N-ジフェニル-4-フェニル、およびN-ジアルコキシフェニル-4-フェニルが含まれ得る。狭帯域モノマーを、 R^{2A} 、 R^{2B} 、 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、またはこれらの組合せへの少なくとも1つの結合によって、ポリマー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。

10

【0158】

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】



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} 、 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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$ ）、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、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

30

40

50

ロアリアル-)置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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、アリアル、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、アリアルエステル、アルキニル、アルキルアミン、フルオロアルキル、フルオロアリアル、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-(OCH₂CH₂)_nOH、n=1~50)、フェニル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換フェニル、ピリジル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換ビピリジル、トリピリジル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換トリピリジル、フリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換フリル、チエニル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換チエニル、ピロリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-(アルコキシ-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-、フルオロアルキル-、フルオロアリアル-)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

10

20

30

40

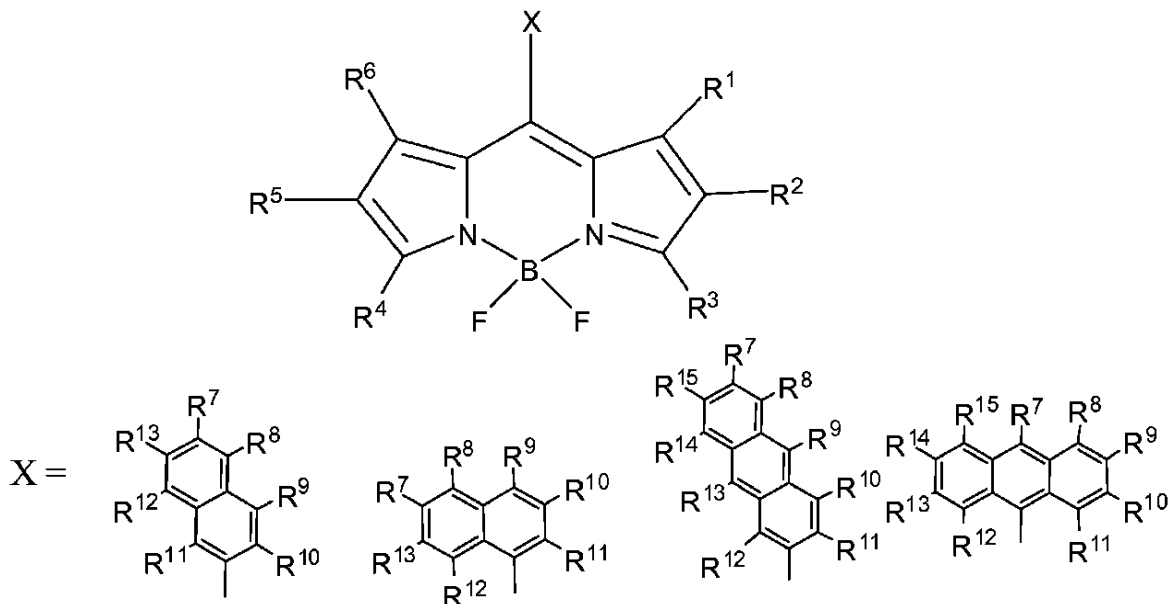
50

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。

【0159】

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】



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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1\sim 50$ ）、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-、フルオロアリーール-)置換フェニル、ピリジル、アルキル-
 (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)置換ピリジル、ピ
 ピリジル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール
 -)置換ピピリジル トリピリジル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアル
 キル-、フルオロアリーール-)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-、フルオロアリーール-)置換フリル、チエニル、アルキル- (ア
 ルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)置換チエニル、ピロリ
 ル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)置
 換ピロリル、ピラゾリル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フ
 ルオロアリーール-)置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-
 、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-
 (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)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-、アリーール-、フルオ
 ロアルキル-、フルオロアリーール-)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-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)置換ベンゾオキサジ
 ゴリル、ベンゾチアジゾリル、アルキル- (アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-
 、フルオロアリーール-)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
 -、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-)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。

10

20

30

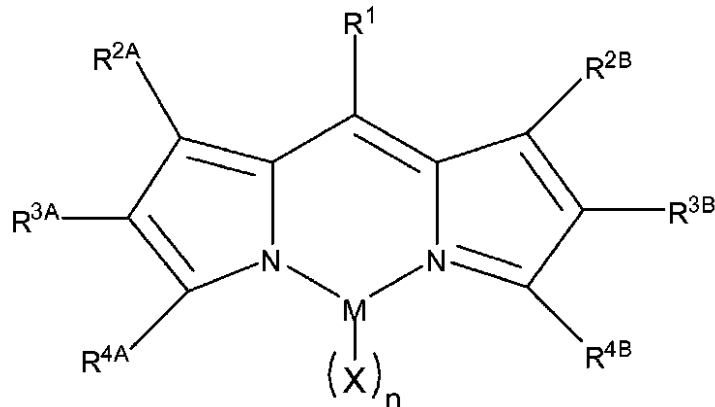
40

【0160】

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

50

【化10】



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。R¹、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 - (OCH₂CH₂)_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、ピピリジル、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、トリフェニルアミン置換フルオレニル、ジフェニルアミン置換フルオレニル、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ン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

20

30

40

50

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。

10

【0161】

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。

20

【0162】

いくつかの実施形態では、Pd o t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Pd o t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ず。先のPd o t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。

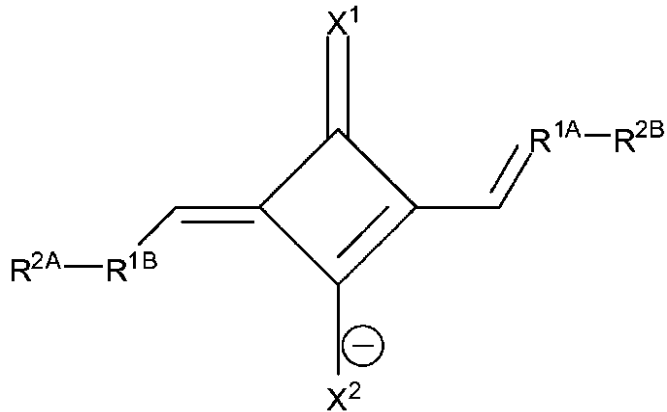
30

【0163】

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

40

【化 1 1】



10

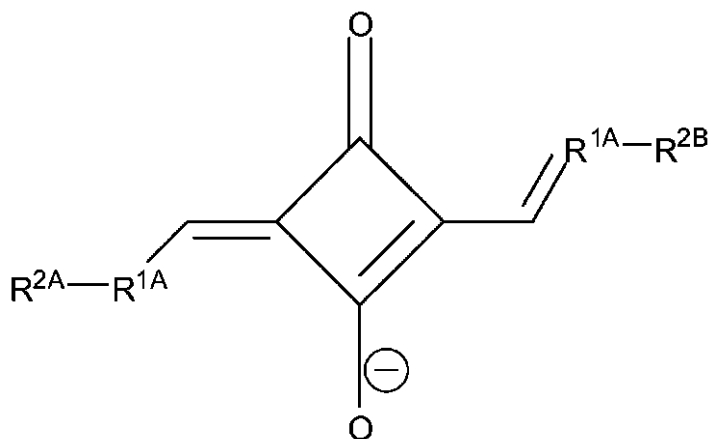
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 X^1 および X^2 のそれぞれは、酸素、硫黄および窒素からなる群から独立に選択され、 R^{1A} および R^{1B} のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。他の反応基を使用することができる。いくつかの実施形態では、ハ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

20

【0164】

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は、次式

【化 1 2】



30

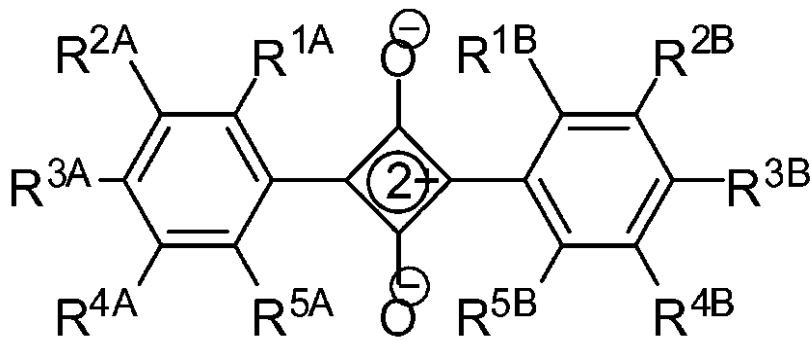
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 R^{1A} および R^{1B} のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。他の反応基を使用することができる。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、プロモまたはヨード基である。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組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

40

【0165】

50

本発明の発色団ポリマードットは、次式
【化13】



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、 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 (aralkyl)、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。

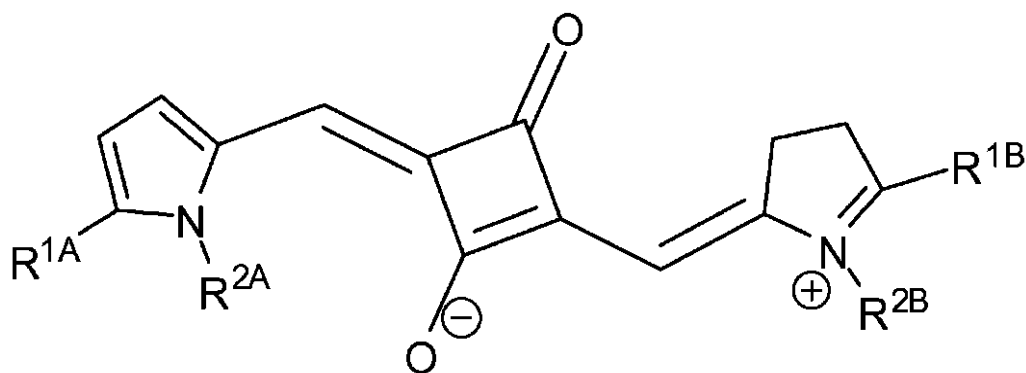
20

【0166】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

30

【化14】



40

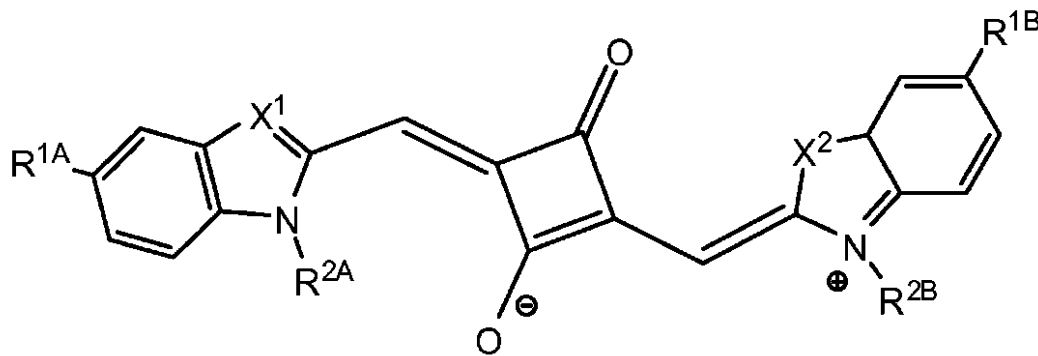
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 R^{1A} および R^{1B} のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、およびアルコキシ-フェニルからなる群から選択される。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組み込むことができ (例えば、ポリマーに重合させることによってポリマー骨格に沿って)、かつ/またはモノマーを、ポリマーの骨格、末端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

50

【 0 1 6 7 】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【 化 1 5 】



10

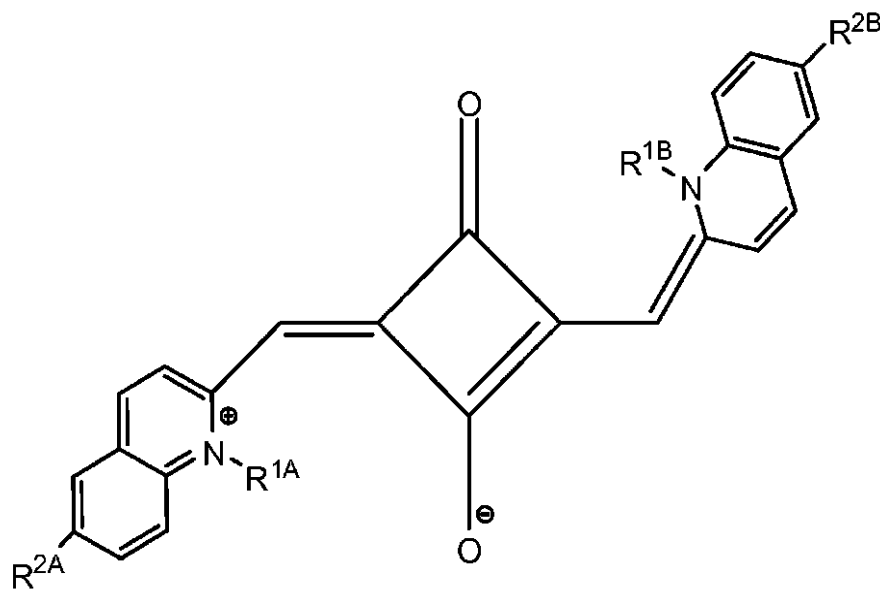
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 X^1 および X^2 のそれぞれは、炭素、硫黄およびセレンからなる群から独立に選択され、 R^{1A} および R^{1B} のそれぞれは、限定されるものではないが、クロロ、ブロモ、ヨードおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択される反応基であり、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、メチル、アルキル、フェニル、アラルキル、アルコキシフェニル、*N*-ジアルキル-4-フェニル、*N*-ジフェニル-4-フェニル、および *N*-ジアルコキシフェニル-4-フェニルからなる群から独立に選択される。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 6 B 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。

20

【 0 1 6 8 】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【 化 1 6 】



30

40

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

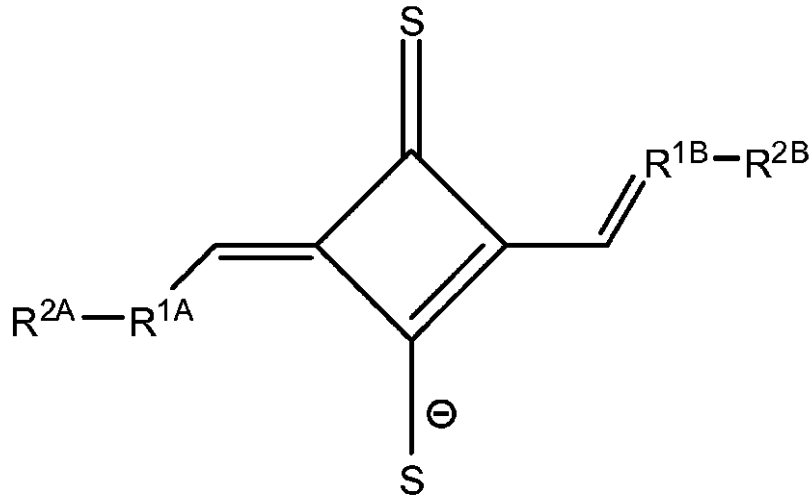
50

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。

【0169】

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】



10

20

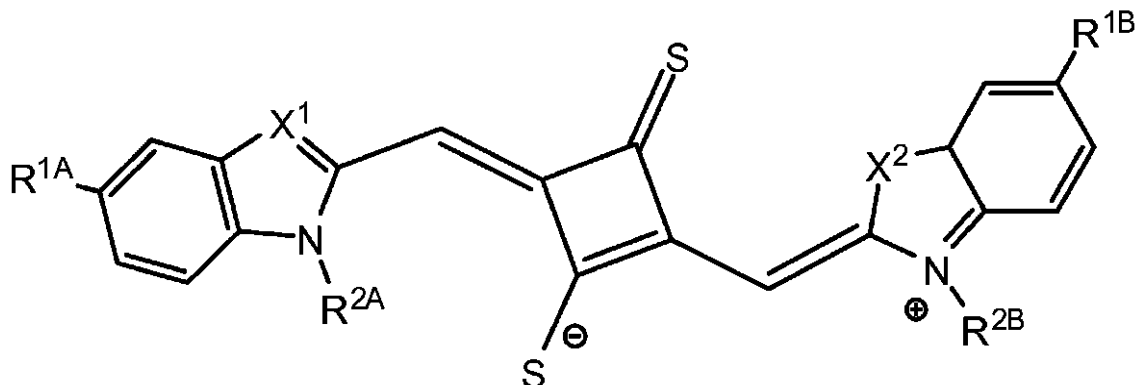
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 R^{1A} および R^{1B} のそれぞれは、限定されるものではないが、アルキレン、アルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、フェニレン、アズレン、シクロアルキレンおよびヘテロシクロアルキレンからなる群から独立に選択され、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、ハロゲン化物、ヒドロキシルおよびアミノからなる群から独立に選択される反応基である。いくつかの実施形態では、ハロゲン化物は、クロロ、プロモまたはヨード基である。他の反応基を使用することができる。反応基を使用して、モノマーをポリマーに組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

30

【0170】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化18】



40

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、プロモ、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

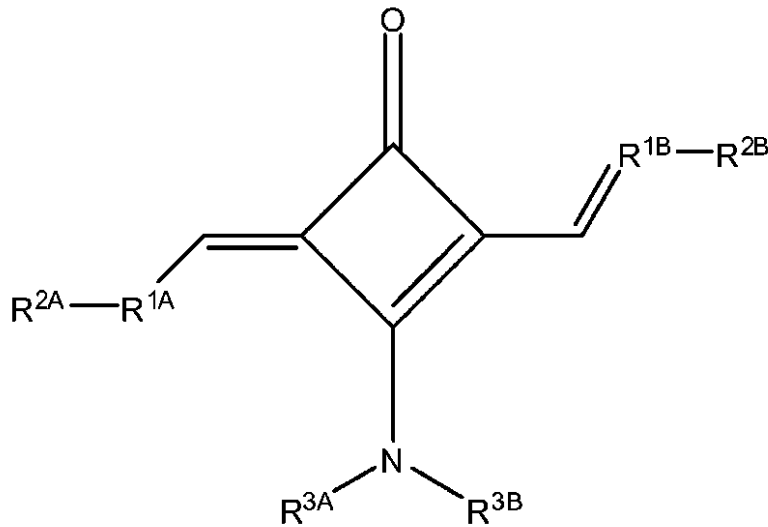
50

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。

【0171】

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、プ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。

【0172】

本発明の発色団ポリマーは、次式

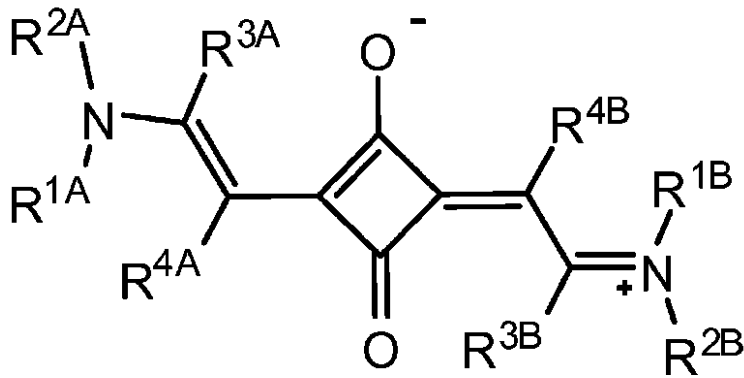
10

20

30

40

【化20】



10

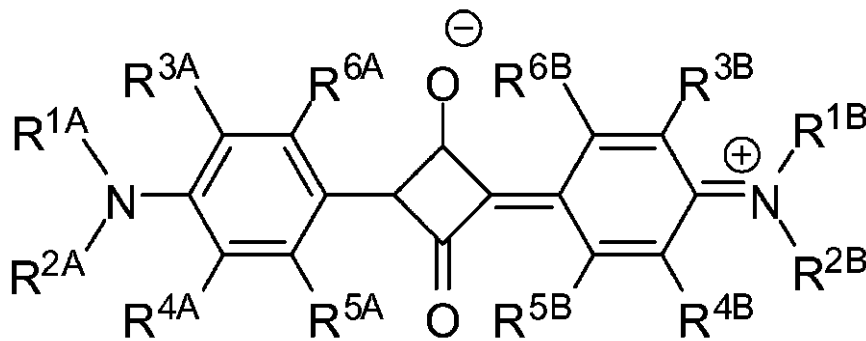
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アセチルおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択され、 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{4A} および R^{4B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。狭帯域モノマーを、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} 、 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。

20

【0173】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化21】



30

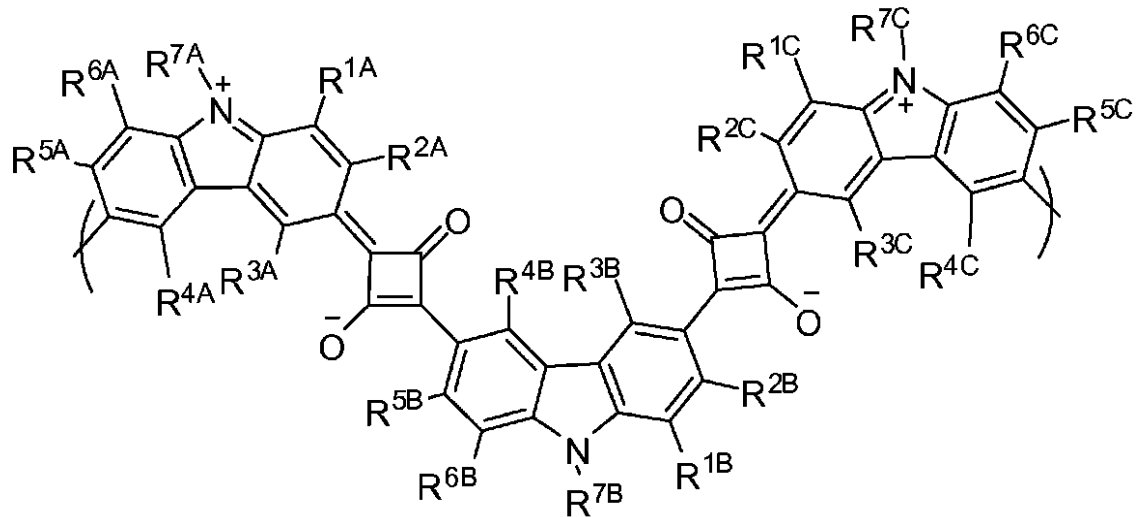
を有する狭帯域モノマーを含むポリマーを含むことができ、式中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{2A} および R^{2B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アセチルおよびヒドロキシルからなる群から独立に選択され、 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 、 R^{5B} 、 R^{6A} および R^{6B} のそれぞれは、限定されるものではないが、水素、重水素、アルキル、アリール、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルおよびハロゲン化物からなる群から独立に選択される。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。

40

【0174】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化 2 2】



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、 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。

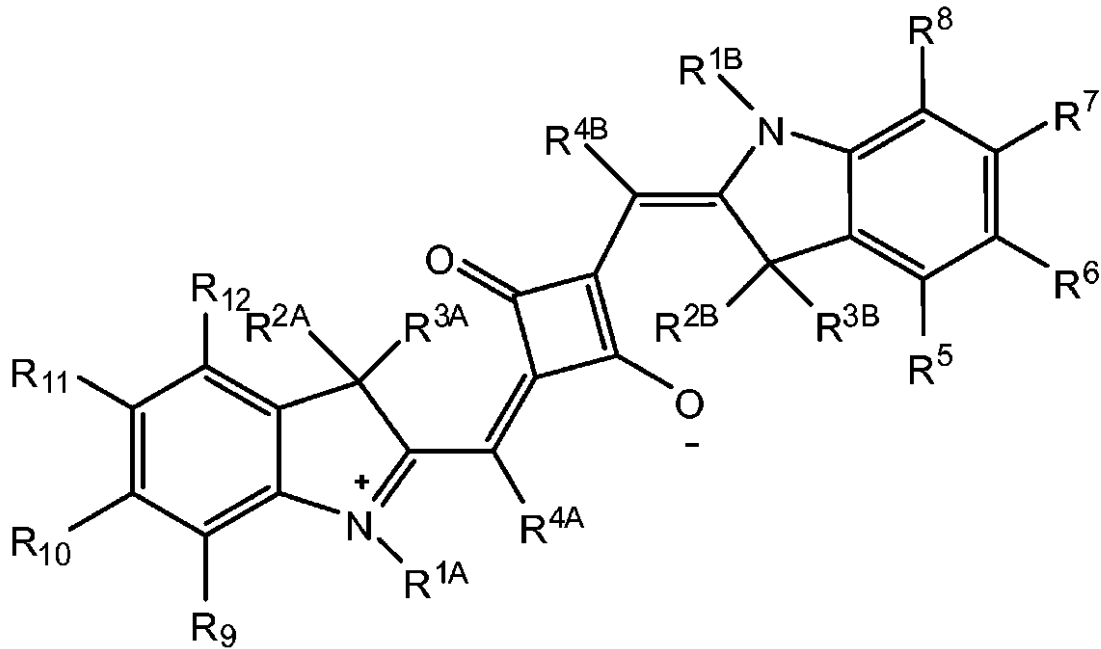
20

30

【0175】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化23】



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、 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。

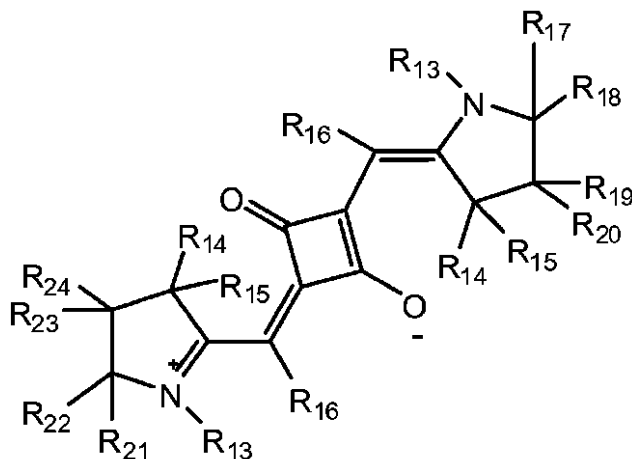
20

30

【0176】

本発明の発色団ポリマードットは、次式

【化24】



40

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

50

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。

【0177】

いくつかの実施形態では、Pd o t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Pd o t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Pd o tの発光FWHMは、70 nm未満である。特定の実施形態では、FWHMは、60 nm未満、50 nm未満、40 nm未満、30 nm未満、または20 nm未満である。

【0178】

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る、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、トリフェニルアミル置換フルオレニル、ジフェニルアミ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ルには、4'-アルキル置換トリフェニルアミル、3'-アルキル置換トリフェニルアミル、3',4'-ジアルキル置換トリフェニルアミル、および4',4''-ジアルキル置換トリフェニルアミルが含まれ得る。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

10

20

30

40

50

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。

【0179】

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。

【0180】

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ン、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(CF₃)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。

【0181】

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

10

20

30

40

50

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。

【0182】

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。R¹、R²、R³およびR⁴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、R¹、R²、R³、R⁴、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、R¹、R²、R³およびR⁴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ン、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（CF₃）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-CH₂CH₂[OCH₂CH₂]_n-OCH₃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の間であってよく、また、それを超えていてもよい。

【0183】

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

10

20

30

40

50

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 P d o t の発光 F W H M は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、F W H M は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、20 nm 未満、または 10 nm 未満である。

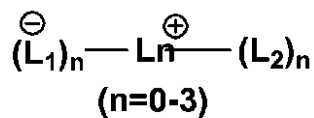
【0184】

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 (I I I) 錯体 (C e (I I I)、P r (I I I)、N d (I I I)、S m (I I I)、E u (I I I)、T b (I I I)、D y (I I I)、H o (I I I)、E r (I I I)、T m (I I I) または Y b (I I I) 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、L n (I I I) 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 5s²5p⁶ 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 S m (I I)、E u (I I) および Y b (I I) 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 P d o t 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 P d o t、例えば遷移金属錯体を含有する P d o t と比較して、追加の特徴を提供することができる。

【0185】

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。L n 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、C e (I I I)、P r (I I I)、N d (I I I)、S m (I I I)、S m (I I)、E u (I I I)、E u (I I)、T b (I I I)、D y (I I I)、H o (I I I)、E r (I I I)、T m (I I I)、Y b (I I I)、Y b (I I) 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、同じでも異なってもよい。複数の配位子 L 1 が存在していてもよい。L 1 は、L n 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 L n 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、L n 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、L n 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、L n 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、 L_n 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る、 L_n 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。

【0186】

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る、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。

【0187】

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。

【0188】

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

10

20

30

40

50

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、トリフェニルアミン置換フルオレニル、ジフェニルアミン置換フルオレニル、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ン、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 - トリフェニルアミン - 9, 9 - ジアルキル置換フルオレニル、および 7 - ジフェニルアミン - 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ンには、4' - アルキル置換トリフェニルアミン、3' - アルキル置換トリフェニルアミン、3', 4' - ジアルキル置換トリフェニルアミン、および 4', 4'' - アルキル置換トリフェニルアミンが含まれ得る。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 $-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$ 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。

【0189】

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DOT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DOT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DOT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。

【0190】

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 、

10

20

30

40

50

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、アリーロキシ、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 (heterocycloalkyl)、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-、-NR⁵-、-PR⁵- および -CR⁵R⁶-、-CR⁵R⁶CR⁷CR⁸-、-N=CR⁵-、-CR⁵=CR⁶-、-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る。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、アリーロキシ、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、アリーロキシ、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 ~ 1800 nm 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 ~ 1800 nm 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よい一般的なモノマーを含む。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。一般的なモノマーは、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なポリマーは、他のタイプのモノマー (M1 ~ M10) を含む。P (一般的なモノマー) および M (別の一般的なモノマー) 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。

【0191】

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、フタロシアン、8-ヒドロキシキノリン、ピラゾール (pyrazol) ポレート、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-カルボキシアレヒド、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ピ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

10

20

30

40

50

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、 L_n 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 10 F のアニオン性 - 中性配位子 I I）を含むことができる。示されている通り、 $A_1 \sim A_4$ は、環員であってよく、置換または非置換アリーール部分および置換または非置換ヘテロアリーール（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ール、ハロゲン、シアノ（CN）、置換または非置換アリーール、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ール、およびアシルから独立に選択することができる。

10

【0192】

図 10 E 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、 $R_1 \sim R_{40+n}$ は、H、D、ハロゲン、直鎖または分枝鎖アルキル、アルコキシ、アリーール、アルキルケトン、アルキルエステル、アリーールエステル、アミド、フルオロアルキル、フルオロアリーール、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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n = 1 \sim 50$ ）、フェニル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換フェニル、ピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換ピリジル、ビピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換ビピリジル、トリピリジル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換トリピリジル、フリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換フリル、チエニル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換チエニル、ピロリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換ピロリル、ピラゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換ピラゾリル、オキサゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換オキサゾリル、チアゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換チアゾリル、イミダゾリル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）置換イミダゾリル、ピラジニル、アルキル-（アルコキシ-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）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-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）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-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）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-、アリーール-、フルオロアルキル-、フルオロアリーール-）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

20

30

40

50

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 $-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$ 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。

【0193】

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、置換または非置換ピピリジン、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 $R_{41} \sim R_{67}$ 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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n=1 \sim 50$)、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、ピピリジル、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

10

20

30

40

50

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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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。L₂は、アルキル、アリール、アミン、およびR₁~R₄から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。

10

【0194】

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-NH₂およびLn(DPA)₂DPA-NH₂は、いずれかの錯体上のNH₂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。

20

【0195】

いくつかの実施形態では、Pdott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Pdott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Pdott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。

30

【0196】

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ン、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(CF₃)から

40

50

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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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の間であつてもよく、また、それを超えていてもよい。

【0197】

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つてよい。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。

【0198】

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、 $R^2 A$ 、 $R^2 B$ 、 $R^2 C$ 、 $R^2 D$ 、 $R^2 E$ 、 $R^2 F$ 、 $R^2 G$ 、 $R^3 A$ 、 $R^3 B$ 、 $R^4 A$ 、 $R^4 B$ 、 $R^5 A$ 、 $R^5 B$ 、 $R^6 A$ 、 $R^6 B$ 、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、 $R^2 A$ 、 $R^2 B$ 、 $R^2 C$ 、 $R^2 D$ 、 $R^2 E$ 、 $R^2 F$ 、 $R^2 G$ 、 $R^3 A$ および $R^3 B$ 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。 $R^4 A$ および $R^4 B$ 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、 $R^5 A$ および $R^5 B$ 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ン、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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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の間であつてもよく、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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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。

【0199】

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、アリアル、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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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。

【0200】

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、アリアル、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、アリアル、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ン、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

10

20

30

40

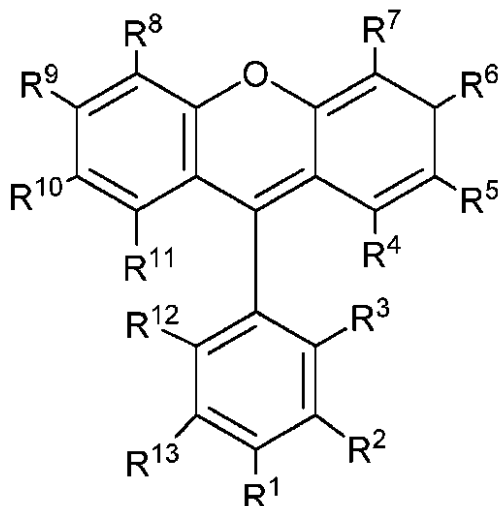
50

。アルキル置換基は、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、または $-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$ 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ン、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、 $C_n H_{2n+1}$ 、または $C_n F_{2n+1}$ 、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。

【0201】

いくつかの実施形態では、Pd o t 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、アリアル誘導体、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 Pd o t 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 Pd o t の発光 FWHM は、70 nm 未満である。特定の実施形態では、FWHM は、60 nm 未満、50 nm 未満、40 nm 未満、30 nm 未満、または 20 nm 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

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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n = 1 \sim 50$ ）、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、ピピリジル、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

10

20

30

40

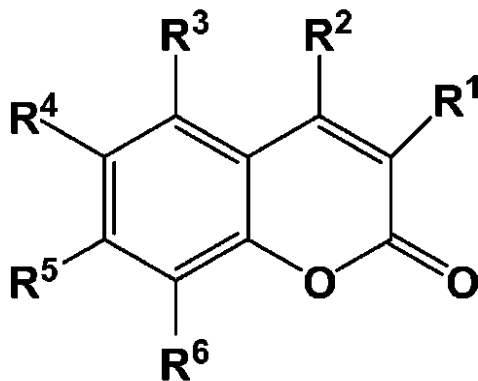
50

できる。

【0202】

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、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷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-(OCH₂CH₂)_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、ピピリジル、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-、フルオロアリアル-)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-、アリアル-)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-、アリアル-)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-、アリアル-)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 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。

【0203】

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、アリアル誘導体、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

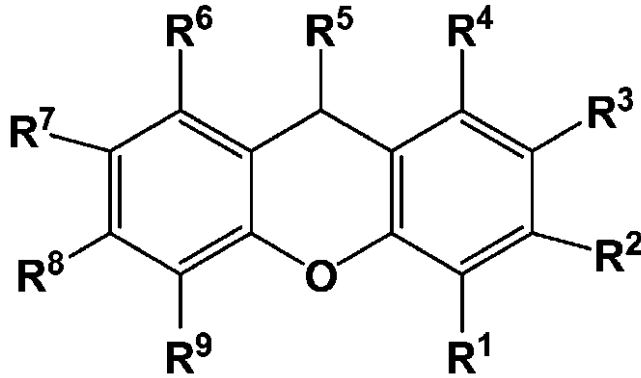
10

20

30

40

【化 2 8】



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、 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 $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $n = 1 \sim 50$ ）、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、ピピリジル、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

20

30

40

50

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 $-CH_2CH_2[OCH_2CH_2]_n-OCH_3$ 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、

10

【0204】

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、フェレンピニレンモノマー、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

20

【0205】

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

30

40

50

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。

【0206】

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Pd o tナノ粒子に形成した後、Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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。

【0207】

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Pd o tナノ粒子に形成した後、Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o tの発光のFWHMは、約40nm未満である。いくつかの実施形態では、Pd o t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。

【0208】

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Pd o t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、Pd o tは広帯域発光を呈する。この実施形態では、狭帯域Pd o t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ジ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、ミニエマルジョンによって形成されたPd o tの発光F

10

20

30

40

50

WHM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。

【0209】

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。

【0210】

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。

【0211】

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、2

10

20

30

40

50

4 nm、23 nm、22 nm、21 nm、20 nm、19 nm、18 nm、17 nm、16 nm、15 nm、14 nm、13 nm、12 nm、11 nm、10 nm、もしくはそれ未満である。

【0212】

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70 nm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60 nm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50 nm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45 nm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40 nm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35 nm未満であるか、または30 nm、25 nm、24 nm、23 nm、22 nm、21 nm、20 nm、19 nm、18 nm、17 nm、16 nm、15 nm、14 nm、13 nm、12 nm、11 nm、10 nm、もしくはそれ未満である。

10

【0213】

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。

20

【0214】

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。

30

【0215】

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。

40

【0216】

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

50

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、同じでも異なってもよい。

10

【0217】

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2つだけ結合していてもよい。2つの生体分子は、同じでも異なってもよい。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もよい。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 P d o t 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。

20

30

【0218】

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、H e c k、M c m u r r a y および K n o e v e n a g e l、W i t t i g、H o r n e r、鈴木 - 宮浦、菌頭、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。

40

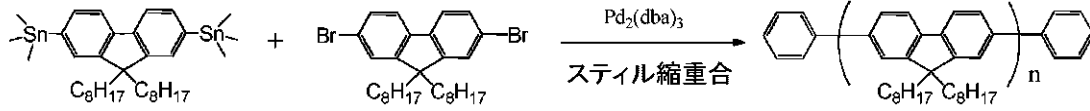
【0219】

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。

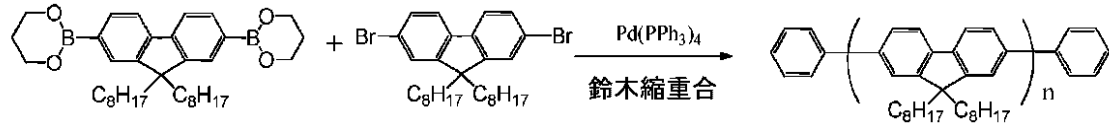
50

【化 2 9】



2) 共役ポリマーを合成するための鈴木縮重合。

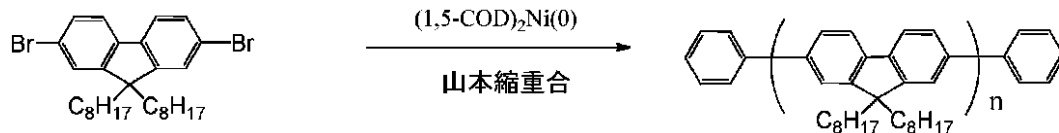
【化 3 0】



10

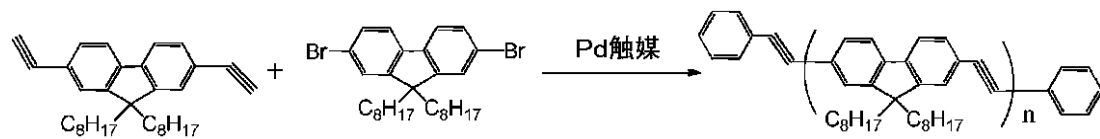
3) 共役ポリマーを合成するための山本縮重合。

【化 3 1】



4) 共役ポリマーを合成するための菌頭縮重合。

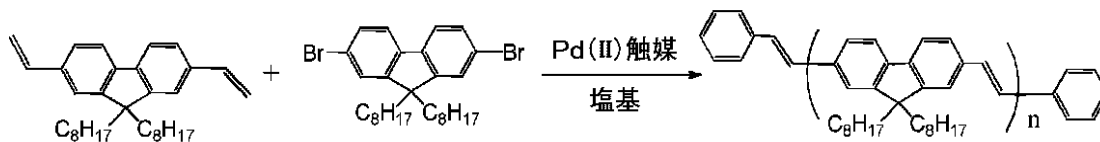
【化 3 2】



20

5) 共役ポリマーを合成するためのH e c k反応。

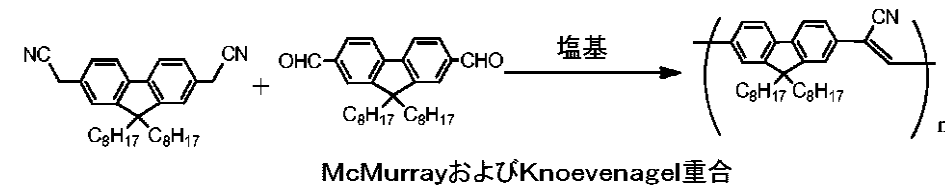
【化 3 3】



30

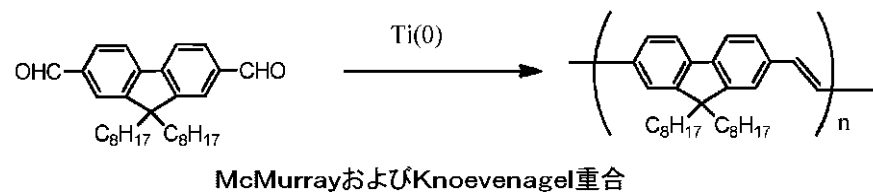
6) 共役ポリマーを合成するためのM c m u r r a yおよびK n o e v e n a g e l反応。

【化 3 4】



7) 共役ポリマーを合成するためのM c m u r r a yおよびK n o e v e n a g e l反応。

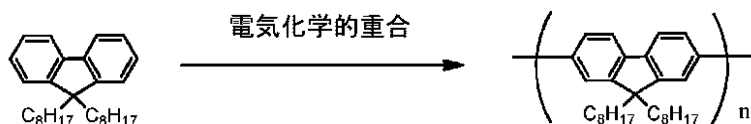
【化 3 5】



40

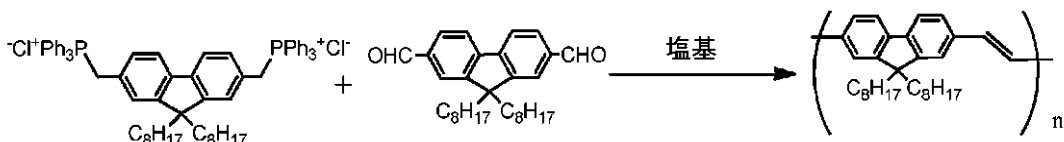
8) 共役ポリマーを合成するための電解重合。

【化36】



9) 共役ポリマーを合成するためのWittig反応。

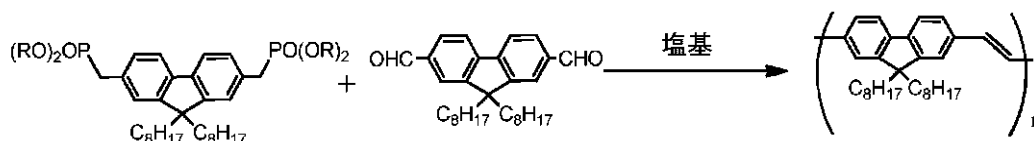
【化37】



10

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

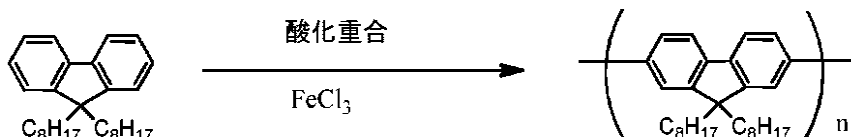
【化38】



20

11) 共役ポリマーを合成するための酸化重合。

【化39】



【0220】

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。

30

【0221】

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、引き伸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、本発明は引き伸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。

40

【0222】

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

50

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る、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。

10

【0223】

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。

20

30

【0224】

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。

【0225】

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

40

50

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/またはキサントレンおよび/もしくはキサントレ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。

【0226】

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。

10

【0227】

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1 mg ~ 約510 mg、または約0.0125 mg/kg体重 ~ 約6.375 mg/kg体重(成体の平均体重を80 kg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。

20

30

【0228】

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。

【0229】

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。

40

【0230】

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

50

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。

【0231】

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。

10

【0232】

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。

【0233】

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。

20

30

【実施例】

【0234】

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

【0235】

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。

40

【0236】

合成のための計測手段および特徴付け。 ^1H (500MHz)、 ^{13}C (125MHz)NMRスペクトルを、Bruker AV500分光計で記録した。 ^1H 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 M_n および分子量分布[重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)]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 G3000HX I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

50

1.0 mL / 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。

【0237】

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CH₂Cl₂(10 mL)中のトリフルオロ酢酸110 μLを、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(1.482 g、10 mmol)および2,4-ジメチル-1H-ピロール(2.38 g、25 mmol)の乾燥CH₂Cl₂(250 mL)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(2.27 g、10 mmol)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。NEt₃(20 mL、144 mmol)を添加し、その後BF₃·Et₂O(23 mL、170 mmol)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Na₂CO₃水溶液(2×150 mL)で洗浄し、Na₂SO₄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/CH₂Cl₂=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:2.3 g、62.8%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): = 6.979 (s, 2H), 5.993 (s, 2H), 2.592 (s, 6H), 2.368 (s, 3H), 2.128 (s, 6H), 1.417 (s, 6H).

¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃): = 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.

【0238】

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-ジプロモフルオレン、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、2 MのNa₂CO₃水溶液10 mL、トルエン15 mLを、50 mL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N₂を4回補給し、Pd(PPh₃)₄(1~1.5 mol%)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、N₂下で撹拌した。70時間後、プロモベンゼン0.2 mLおよびフェニルボロン酸15 mg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MeOH 200 mLに注ぎ入れ、濾過し、0.2 MのHClで洗浄した。沈殿物をアセトン50 mL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。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): = 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). ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃): = 154.07, 151.85, 151.74, 151.08, 141.94, 140.55, 140.08, 138.16, 135.05, 133.96, 132.24, 132.17, 130.63, 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

【0239】

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。

【0240】

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I₂(3.04g、12mmol)および次にNaIO₄(0.86g、4mmol)を、攪拌した98%H₂SO₄(50ml)にゆっくり添加した。室温で30分間攪拌し続けて、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攪拌した。次に、反応混合物を、攪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%。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): = 9.823(s, 1H), 8.306(d, 2H), 2.842(s, 3H).¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz): = 189.19, 162.98, 150.32, 140.83, 99.97, 35.98.

【0241】

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CH₂Cl₂(120ml)溶液に、トリフルオロ酢酸110μlの乾燥CH₂Cl₂(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時間攪拌した後に、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分間攪拌する。溶液を室温でさらに1時間攪拌する。NEt₃(10ml、72mmol)を添加し、その後BF₃·Et₂O(12mL、81mmol)をゆっくり添加する。反応混合物を、室温で10時間攪拌した後に、飽和Na₂CO₃水溶液(2×100ml)で洗浄し、Na₂SO₄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/CH₂Cl₂=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%。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): = 7.831(s, 2H), 6.042(s, 2H), 2.874(s, 3H), 2.581(s, 6H), 1.544(s, 6H).¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz): = 156.25, 144.12, 142.83, 138.94, 135.89, 131.11, 121.67, 99.09, 34.93, 15.14, 14.61.

【0242】

ポリマー510のためのモノマー4(図21)の合成。2,7-ジブromoフルオレン(15mmol、4.86g)、3-ブromoプロパン酸tert-ブチル(33mmol、6.86g)、水酸化ナトリウム溶液(40%、35mL)、Bu₄NBr(1.5mmol、0.48g)、トルエン(70mL)の混合物を、85℃で一晩攪拌した。有機相を分離し、水で洗浄し、MgSO₄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%。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): = 7.47-7.54(m, 6H), 2.30(t, 4H), 1.47(t, 4H)

10

20

30

40

50

), 1.33 (s, 18H). ^{13}C NMR (125 MHz, 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.

【0243】

ポリマー510の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下で、攪拌棒を備えた50 mLの乾燥三口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド(DMF)の1:1混合物9.0 mL中の248 mg (0.9 mmol)のビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、97.1 mg (0.9 mmol)のシクロオクタジエン、および140.6 mg (0.9 mmol)のピピリジン(bipyridine)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、20 mLの乾燥フラスコに、トルエンおよびDMFの1:1混合物4.0 mL中の7.04 mg (0.008 mmol)のBODIPYモノマー1a、241.5 mg (0.376 mmol)の9,9-ジオクチル-2,7-ジブプロモフルオレン、および9.7 mg (0.016 mmol)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時間攪拌した。メタノールおよび濃塩酸の1:1混合物30 mL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、15 wt %のチオ硫酸ナトリウム水溶液(3 × 30 mL)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、 MeOH 100 mLに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン50 mL中で室温にて24時間攪拌した。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1 mLを、ポリマー(70 mg)のDCM(40 mL)溶液に添加し、一晚攪拌した。有機層を水(100 mL × 4)で洗浄し、10 mLまで濃縮し、メタノール(100 mL)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: 101 mg, 64.5%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 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 , 125 MHz): 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

【0244】

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。

【0245】

BODIPYモノマー2aの合成。まず、250 mLの丸底フラスコに、エタノール80 mLに溶解させたBODIPYモノマー2.2 g (6 mmol)を入れた。この溶液に4.57 g (18 mmol)の粉末化 I_2 を添加し、溶解させた。2.15 g (12.2 mmol)の HIO_3 を、水0.7 g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: 2.5 g, 68%。 ^1H NMR (500 MHz, 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 (125 MHz, CDCl_3): = 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.

【0246】

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-ジプロモベンゾ[c]-1,2,5-チアジアゾール(52.9 mg、0.18 mmol)、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(111.68 mg、0.20 mmol)、BODIPYモノマー2a(5.03 mg、0.008 mmol)、モノマー4(7.3 mg、0.012 mmol)、2滴のAliquat 336、2Mの Na_2CO_3 水溶液10 ml、トルエン15 mlを、50 ml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、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg、0.0086 mmol)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、プロモベンゼン0.2 mlおよびフェニルボロン酸15 mg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 MeOH 200 mlに注ぎ入れ、濾過し、0.2 Mの HCl で洗浄した。乾燥したポリマーを、アセトン50 ml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1 mlを、ポリマーの DCM (40 ml)溶液に添加し、一晩撹拌した。有機層を水(150 ml x 5)で洗浄し、10 mlまで濃縮し、メタノール(100 ml)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：112 mg、73.2%。 ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): = 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(125 MHz, CDCl_3): = 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

【0247】

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。

【0248】

BODIPYモノマー3aの合成。p-トルアルデヒド(392 mg、4.24 mmol)、モノマー2a(500 mg、0.81 mmol)、p-トルエンスルホン酸(90 mg)、ペペリジン(3 ml)を、ベンゼン100 ml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：420 mg、62.3%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): = 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). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): = 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.

10

【0249】

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(5.5 mg、0.012 mmol)、4,7-ジブロモベンゾ[c]-1,2,5-チアジアゾール(49.4 mg、0.168 mmol)、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(111.68 mg、0.20 mmol)、BODIPYモノマー3a(6.58 mg、0.008 mmol)、モノマー4(7.3 mg、0.012 mmol)、2滴のAliquat 336、2MのNa₂CO₃水溶液10 ml、トルエン15 mlを、50 ml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N₂を4回補給し、Pd(PPh₃)₄(10 mg、0.0086 mmol)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、N₂下で撹拌した。70時間後、プロモベンゼン0.2 mlおよびフェニルボロン酸15 mg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MeOH300 ml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50 ml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1 mlを、ポリマーのDCM(40 ml)溶液に添加し、一晚撹拌した。有機層を水(150 ml x 5)で洗浄し、10 mlまで濃縮し、メタノール(100 ml)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、真空オープンで乾燥させて、暗褐色の固体を得た。収率：70 mg、62.1%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃):

20

= 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). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): = 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.

30

40

(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Pd o tの調製および特徴付け

【0250】

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Pd o tの調製および特徴付けを提供する。

【0251】

フルオレン-BODIPYのPd o tを、ナノ粒子沈殿(nanoprecipitation)によって調製した。ポリマー前駆体のTHF溶液(2 mL、100 ppm)を

50

、超音波処理しながら水(10 mL)に素早く注入した。THFをN₂流によって70で蒸発させ、溶液を4~5 mL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Pd o t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、1 cm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ンネル分析器C10027を使用して測定した。

10

【0252】

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Pd o t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Pd o t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Pd o tの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Pd o tの発光は、380 nmで励起されると41 nmのFWHMを示す。Pd o tの発光は、470 nmで励起されると25 nm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、Pd o tで狭帯域発光が得られることを示している。

20

【0253】

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Pd o tの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Pd o tの発光は、64 nm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、Pd o t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Pd o tの吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。Pd o tの発光は、55 nm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、Pd o t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Pd o t、ポリマー590のPd o t、およびポリマー680のPd o t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Pd o tが、10~20 nmの範囲の小さい粒径を示す。

30

40

(実施例6)

狭帯域発光性フルオレン-BODIPYのPd o tのバイオコンジュゲーション

【0254】

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

【0255】

50

バイオコンジュゲーションは、フルオレン - BODIPY 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, MW 3350) 80 μ L および濃縮した HEPES 緩衝液 (1 M) 80 μ L を、官能化 Pdot 溶液 (MilliQ 水中 50 μ g/mL) 4 mL に添加し、pH 7.3 の 20 mM 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) 240 μ L 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 10 mg/mL) 80 μ L 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)、80 μ L) および BSA (2% (w/v)、80 μ L) 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。

10

(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

【0256】

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。

20

【0257】

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)、50 U/mL ペニシリン、および 50 μ g/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 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 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 (0.25% w/v トリプシン、0.53 mM の EDTA) 5 mL で 37 $^{\circ}$ C 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、完全に剥離した後すすぎ、遠心分離処理にかけ、1 \times 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。

30

【0258】

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 20 μ g/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、

40

4% (v/v) パラホルムアルデヒド溶液 0.6 mL 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 Cantoflow 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 488 nm レーザーを使用し、500 nm ロングパスフィルターおよび 530/30 nm 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、FACS Diva 1 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

50

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。

【0259】

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

【0260】

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。

【0261】

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-ジプロモフルオレン(105mg、0.192mmol)、9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン(112mg、0.2mmol)、2,5-ビス[(5-プロモ-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、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8mg、0.007mmol)を添加し、得られた混合物を90で40時間攪拌し、THF(0.2ml)に溶解させたフェニル硼酸(20mg)を添加した。2時間後、プロモベンゼン(0.2ml)を添加し、次にさらに3時間攪拌した。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、0.2 μm 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時間攪拌し、濾別し、高真空中で乾燥させた。

【0262】

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 P d o t で得られることを示している。

【0263】

5 - プロモ - 2, 3, 3 - トリメチルインドレニン (化合物 2) の合成。125 mL の丸底フラスコ中の 4 - プロモフェニルヒドラジン (4.46 g、20 mmol)、イソプロピルメチルケトン (3.44 g、40 mmol)、EtOH (80 mL) および濃 H_2SO_4 (1.86 g、40 mmol) 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 (100 mL) で希釈し、10% $NaHCO_3$ (100 mL) で 2 回洗浄し、水 (100 mL) 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 4.25 g を得た (収率: 90%)。 1H NMR ($CDCl_3$) = 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。

10

【0264】

5 - プロモ - 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 - プロモ - 2, 3, 3 - トリメチルインドレニン 2 (900 mg、3.78 mmol)、1 - ヨードヘキサデカン (1.6 g、4.45 mmol) およびニトロメタン (5 mL) 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 (25 mL) 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 (50 mL) で洗浄し、乾燥させた。黄色の固体 1.5 g を得た (収率: 70%)。 1H NMR ($CDCl_3$) = 7.70 ~ 7.62 (m, 3H), 4.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 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。

20

30

【0265】

5 - プロモ - 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 - プロモ - 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 (2.92 g、3.26 mmol) を、2N の $NaOH$ 水溶液 (50 mL) およびジエチルエーテル (50 mL) に懸濁させ、30 分間攪拌し、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 1.84 g (収率: 98%) であった。 1H NMR ($CDCl_3$) = 7.26 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 3.85 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 2.43 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.30 ~ 1.22 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)。HRMS (ESI): (M^+ , $C_{27}H_{44}BrN$) 算出値 461.2657; 実測値 461.2661。

40

【0266】

2, 5 - ビス [(5 - プロモ - 1 - ヘキサデシル - 3, 3 - ジメチル - 2, 3 - ジヒド

50

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、15 mL)中の3,4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオン4(105 mg、0.9 mmol)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(840 mg、1.84 mmol)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/E A)によって精製し、生成物を、濃い緑色の固体500 mgとして得た(収率:50%)。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) = 7.45~7.41(m, 4H), 6.87(d, J = 8.2 Hz, 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 = 6.5 Hz, 6H). ¹³C NMR(CDCl₃) = 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. 【0267】

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(11.68 mg、0.2 mmol)、9,9-ジオクチル-2,7-ジブromoフルオレン(105.3 mg、0.193 mmol)、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(8 mg、0.008 mmol)、TBAB(2.5 mg、0.008 mmol)、およびPd(PPh₃)₄(8 mg、3.5 mol%)を、トルエン/2NのNa₂CO₃1:1(10 mL)に添加した。混合物を脱気し、N₂を補給し、次に2日間還流させた。THF(0.5 mL)に溶解させたフェニルボロン酸(20 mg)を添加し、2時間後にブロモベンゼン(0.5 mL)を添加し、さらに3時間撹拌した。混合物をメタノール(100 mL)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(7 mL)に溶解させ、0.2 μm膜で濾過し、メタノール(75 mL)中で再び沈殿させた。粉末をアセトン(100 mL)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。

【0268】

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(2.5 g、11.25 mmol)を使用して、化合物6、³(2.1 g、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2 gを赤色がかった油状物として得た(収率:80%)。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) = 8.09(s, 1H), 7.88(d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.79~7.74(m, 2H), 7.61~7.59(m, 1H), 2.37(s, 3H), 1.52(s, 6H). ¹³C NMR(CDCl₃) = 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⁺, C₁₅H₁₄BrN)算出値287.0310; 実測値287.0308.

【0269】

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1.5 gとして得た(収率:70%)。¹H NMR(500

MHz, CDCl_3) = 8.17 (s, 1H), 8.00~7.95 (m, 2H), 7.83~7.77 (m, 2H), 4.76 (t, $J = 7.6$ Hz, 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^+ , $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{BrIN}$) 算出値 639.1937; 実測値 639.1940.

【0270】

6-プロモ-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%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) = 7.87 (s, 1H), 7.80 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.42~7.39 (m, 1H), 6.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 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, $J = 7.0$ Hz, 3H). HRMS (ESI): (M^+ , $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BrN}$) 算出値 511.2814; 実測値 511.2816.

【0271】

6-プロモ-2-((Z)-((E)-(6-プロモ-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%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) = 8.06~8.04 (m, 4H), 7.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 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, $J = 6.6$ Hz, 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.

【0272】

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。

【0273】

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)80 μL および

10

20

30

40

50

濃縮した H E P E S 緩衝液 (1 M) 8 0 μ L を、官能化 P d o t 溶液 (M i l l i Q 水中 5 0 m g / m L) 4 m L に添加し、p H 7 . 3 の 2 0 m M H E P E S 緩衝液中の P d o t の溶液を得た。次に、ストレプトアビジン (I n v i t r o g e n (E u g e n e , O R , U S A) 製) 2 4 0 μ L 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 E D C 溶液 (M i l l i Q 水中 1 0 m g / m L) 8 0 μ L 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、T r i t o n - X 1 0 0 (0 . 2 5 % (w / v) 、 8 0 μ L) および B S A (2 % (w / v) 、 8 0 μ L) 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 P d o t バイオコンジュゲートを、ゲル濾過によって S e p h a c r y l H R - 3 0 0 ゲル媒質を使用して遊離生体分子から分離した。

10

【 0 2 7 4 】

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 M i l l i - 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 (A P T M S) 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 C C D 信号を統合することによって推定した。S a p p h i r e レーザー (C o h e r e n t , S a n t a C l a r a , C A U S A) からの 4 8 8 n m レーザービーム、またはダイオードレーザー (W o r l d S t a r T e c h n o l o g i e s , T o r o n t o , カナダ) からの 4 0 5 n m レーザービームを、倒立顕微鏡 (N i k o n T E 2 0 0 0 U , M e l v i l l e , N Y , U S A) に向け、自作の操縦型光学装置 (s t e e r i n g o p t i c s) 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、1 0 0 \times 拡大率および 0 . 5 ~ 1 . 3 N . A の N i k o n C F I P l a n F l u o r 1 0 0 X S O i l (虹彩絞り (i r i s) 付き) 対物レンズ (N i k o n , M e l v i l l e , N Y , U S A) であった。蛍光信号を 5 0 0 n m のロングパスフィルター (H Q 5 0 0 L P ; C h r o m a , R o c k i n g h a m , V T , U S A) に通し、E M C C D カメラ (P h o t o m e t r i c s C a s c a d e : 5 1 2 B , T u c s o n , A Z U S A) で画像化した。

20

【 0 2 7 5 】

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。N I R 領域で発光するこれらの P d o t は、例えば生物学的用途で使用することができる。図 2 4 D 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 P d o t - バイオコンジュゲートの概略図を示す。これらの P d o t 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、F W H M が小さい (< 4 0 n m) 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 2 5 E は、様々なスクアライン比での狭帯域発光性 P F S の P d o t および P F S 5 . 5 の P d o t の光物理的データおよび粒径を示す。図 2 5 F は、様々なスクアライン比での狭帯域発光性 P F S の P d o t および P F S 5 . 5 の P d o t の蛍光発光スペクトルを示す。P F S - 1 . 5 % スクアラインコポリマーの P d o t は、6 9 0 n m で 3 7 n m の発光 F W H M を示し、蛍光量子収率は 0 . 3 0 である。図 2 5 G は、スクアラインのモル比が 1 . 5 % である P F S および P F S 5 . 5 の P d o t 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 P F S の P d o t 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、T H F 中の 1 . 5 % モル比のスクアライン色素での P F S の P d o t 、および水中で形成された P d o t の蛍光スペクトルを示す。左下パネル c は、水中の P F S および P F S 5 . 5 の P d o t (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 P F S および P F S 5 . 5 の P d o t (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 2 5 H は、P F S の P d o t (平均的な大きさ 1 9 n m) および P F S 5 . 5 の P d o t (平均的な大きさ 1 9 n m) の粒径分布を示す。下

30

40

50

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。

10

(実施例9)

量子ドット(QD)が包埋された狭帯域発光性Pdot

【0276】

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。

【0277】

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。

20

30

【0278】

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-QD65

40

50

5、P d o t - Q D 7 0 5、およびP d o t - Q D 8 0 0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N I R発光などのQ D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P d o t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P F B T - D B TのP d o tは、単一Q D 6 5 5よりも輝度が15倍高いことを示した。ここで、P F B T - D B TのP d o tの単一粒子の輝度を、P F B T - Q D 6 5 5ナノ粒子(N P)と直接比較した。P F B T - Q D 6 5 5の粒子の輝度は、P F B T - D B T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が変化しなかったため、輝度の増強は、ポリマーコーティングまたは/および多重Q D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、H e L a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(E D C)触媒型のカップリングによって、ストレプトアビジンをP d o t - Q d o tナノ粒子(N P)の表面上にバイオコンジュゲートする。

【0279】

図28は、P d o t - Q D 7 0 5 - ストレプトアビジンで標識されたH e L a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H o e c h s t 3 4 5 8 0 (A)に由来し、赤色蛍光(B)は、P d o t - Q D 7 0 5 - 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P d o t - Q D 7 0 5 - 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、P d o t - Q D - 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、P d o t - Q d o tで標識されたM C F - 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P d o t - Q D 7 0 5 - ストレプトアビジンおよびP d o t - Q D 8 0 0 - 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C D 3 2 6 E p C A M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、P d o t - Q D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 - B O D I P Yコポリマーを含む、ブレンドされたP d o tから生じる狭帯域発光

【0280】

本発明のこの実施例は、狭帯域発光性フルオレン - B O D I P Yコポリマーを含む、ブレンドされたP d o t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。

【0281】

まず、狭帯域発光性コポリマーを、図12のB O D I P Y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、T H F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P d o t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 - B O D I P Yポリマーを、T H F中で従来の広帯域発光性の半導体ポリマーP F B Tと混合し、ポリマー混合物のT H F溶液を水に注入することによって、ブレンドされたP d o t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P d o tは、純粋なフルオレン - B O D I P YのP d o t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 - B O D I P YポリマーをP F B Tホストに分散させると、凝集の形成が防止された。P F B TからB O D I P Y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、P F B T発光は完全に消光し、ブレンドされたP d o tは、狭帯域発光を生じた。

【0282】

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、100ppm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PSMA18000.5mL)を、超音波処理しながら水(10mL)に素早く注入した。THFをN₂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

【0283】

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-N)フェニル-C)]-(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ZnCl₂(3.3mL、ジエチルエーテル中1M)を添加した。溶液を0℃で30分間攪拌し、室温で1時間攪拌した。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℃で一晩攪拌した。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Na₂SO₄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%)。¹H NMR(CDC1₃, 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)。

【0284】

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)、Na₂CO₃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(PPh₃)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%)。

【0285】

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、動的な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

【0286】

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。

【0287】

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(110 μl)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 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (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 \times 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%。 ^1H 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^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2$): 算出値647.0442; 実測値、647.0432。

10

20

【0288】

側鎖アミン基を有するフルオレン-BODIPYポリマー540(PF5%540BODIPY4NH₂)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)のピピリジンを入れた。次に、濃い紫色を呈した。溶液を60 $^\circ\text{C}$ 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-ジプ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 $^\circ\text{C}$ 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 \times 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、 MeOH 100ml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%。 ^1H 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,

30

40

50

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

【0289】

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。

【0290】

アミン基を有するPF10BT (PF10BT4NH₂) 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-ジプロモベンゾ[c]-1,2,5-チアジアゾールから合成する。197.4 mg (0.36 mmol) の9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン、279.2 mg (0.5 mmol) 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、29.4 mg (0.1 mmol) の4,7-ジプロモベンゾ[c]-1,2,5-チアジアゾール、25.5 mg (0.04 mmol) の2,7-ジプロモ-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Na₂CO₃水溶液10 ml、トルエン15 mlを、50 ml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N₂を4回補給し、Pd(PPh₃)₄ (1~1.5 mol%) 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、N₂下で撹拌した。70時間後、プロモベンゼン0.2 mlおよびトルエン中フェニルボロン酸15 mg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MeOH 100 ml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50 ml中で室温にて24時間撹拌し、真空オープンで乾燥させて、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 (50 ml) に溶解させ、TFA (1.5 ml) 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10 mlまで濃縮し、次にメタノール(80 ml) に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率: 320 mg、79%。

【0291】

アミン基を有するPF5TBT (PF5TBT4NH₂) 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-プロモ-5-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾールから合成する。224.8 mg (0.41 mmol) の9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン、279.2 mg (0.5 mmol) 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、22.9 mg (0.05 mmol) の4,7-ビス(2-プロモ-5-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール、25.5 mg (0.04 mmol) の2,7-ジプロモ-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Na₂CO₃水溶液10 ml、トルエン15 mlを、50 ml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N₂を4回補給し、Pd(PPh₃)₄ (1~1.5 mol%) 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、N₂下で撹拌した。70時間後、プロモベンゼン0.2 mlおよびトルエン中フェニルボロン酸15 mg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MeOH 100 ml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50 ml中で室温にて24時間撹拌し、真空オープンで乾燥させて、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 (50 ml) に溶解させ、TFA (1.5

10

20

30

40

50

mL)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、室温で一晩攪拌し(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

【0292】

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。

10

【0293】

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(90 μl)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時間攪拌した後に、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分間攪拌した。溶液を室温でさらに1時間攪拌した。NEt₃(5mL、36mmol)を添加し、その後BF₃·Et₂O(6mL、40mmol)をゆっくり添加した。反応混合物を、室温で10時間攪拌した後に、飽和Na₂CO₃水溶液(2×50mL)で洗浄し、Na₂SO₄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/CH₂Cl₂=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%。

20

【0294】

アミン基を有するフルオレン-BODIPYポリマー570(PF5%570BODIPY4NH₂)の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下で、攪拌棒を備えた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)のピピリジンを入れた。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-ジプロモフルオレンおよび12.8mg(0.02mmol)の2,7-ジプロモ-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時間攪拌した。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、MgSO₄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時間攪拌し、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、室温で一晩攪拌し(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%。

30

40

50

(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

【0295】

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。

【0296】

BODIPY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%。

【0297】

アミン基を有するフルオレン-BODIPYポリマー600(PF5%600BODIPY4NH₂)の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、攪拌棒を備えた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)のピペリジンを入れた。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-ジプロモフルオレンおよび10.2mg(0.016mmol)の2,7-ジプロモ-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時間攪拌した。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(3x50mL)で洗浄した後、Milli-Q水で洗浄し、MgSO₄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時間攪拌し、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、室温で一晩攪拌し(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

【0298】

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。

【0299】

アミン基を有するPF47BSeD(PF47BSeD3NH₂)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

10

20

30

40

50

端をキャップし、反応物を60 でさらに12時間攪拌した。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、MgSO₄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時間攪拌し、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、室温で一晩攪拌し(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%。

10

(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

【0303】

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。

【0304】

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%。

20

【0305】

アミン基を有するフルオレン-BODIPYポリマー670(PF5%670BODIPY4NH₂)の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、攪拌棒を備えた50mLの乾燥三口丸底フラスコに、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)のピペリジンを入れた。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-ジプロモフルオレンおよび10.2mg(0.016mmol)の2,7-ジプロモ-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時間攪拌した。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、MgSO₄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時間攪拌し、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、室温で一晩攪拌し(暗室中)、次に10%NaO

30

40

50

H水溶液で3回洗浄した。DCM相を分離し、約5 mLまで濃縮し、次にメタノール(80 mL)に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：109 mg、68.1%。

【0306】

アミン基を有するフルオレン-BODIPYポリマー680(PF5%680BODIPY4NH₂)の合成。グローブボックス中、窒素雰囲気下、攪拌棒を備えた50 mLの乾燥三口丸底フラスコに、トルエンおよびジメチルホルムアミド(DMF)の1:1混合物4.0 mL中の248 mg(0.9 mmol)のビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、97 mg(0.9 mmol)のシクロオクタジエン、および140 mg(0.9 mmol)のピピリジンを入れた。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、20 mLの乾燥フラスコに、トルエンおよびDMFの1:1混合物4.0 mL中の16.5 mg(0.02 mmol)のBODIPYモノマー3a、199.6 mg(0.364 mmol)の9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレンおよび10.2 mg(0.016 mmol)の2,7-ジプロモ-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時間攪拌した。生成物をトルエン50 mLで希釈し、15 wt%のチオ硫酸ナトリウム水溶液(3×50 mL)で洗浄した後、Milli-Q水で洗浄し、MgSO₄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、MeOH100 mLに注ぎ入れ、濾過した。沈殿物を、アセトン50 mL中で室温にて24時間攪拌し、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(50 mL)に溶解させ、TFA(1.0 mL)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、室温で一晩攪拌し(暗室中)、次に10%NaOH水溶液で3回洗浄した。DCM相を分離し、約5 mLまで濃縮し、次にメタノール(80 mL)に添加して、最終的なポリマーを沈殿させた。収率：122 mg、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

【0307】

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。

【0308】

PF5%540BODIPY4NH₂およびPF10BT4NH₂とPSMAの架橋反応。1 mgのPF5%540BODIPY4NH₂および1 mgのPF10BT-4NH₂を、THF2 mLに溶解させ、次に0.5 PSMA-8000(33%MA、67%PS、Mw:8000)を含むTHFの125 μL(4000 ppm)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時間攪拌した。先の溶液100~200 μLをTHFで40~50 ppmまで希釈し、Pdottの調製のために使用した。図42Aは、得られた架橋されたPdott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Pdottの発光は、39 nmのFWHMを示す。

【0309】

PF5%570BODIPY4NH₂およびPF46BT4NH₂とPSMAの架橋反応。0.7 mgのPF5%570BODIPY4NH₂および1.3 mgのPF10BT-4NH₂を、THF2 mLに溶解させ、次に0.5 PSMA-8000(33%MA、67%PS、Mw:8000)を含むTHFの125 μL(4000 ppm)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時間攪拌した。先の溶液100~200 μLをTHFで40~50 ppmまで希釈し、Pdottの調製のため

に使用した。図42Bは、得られた架橋されたPd o t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Pd o tの発光は、37nmのFWHMを示す。

【0310】

PF5%590BODIPY4NH₂およびPF46BT4NH₂とPSMAの架橋反応。0.8mgのPF5%570BODIPY4NH₂および1.2mgのPF46BT-4NH₂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時間攪拌した。先の溶液100~200μLをTHFで40~50ppmまで希釈し、Pd o tの調製のために使用した。図42Aは、得られた架橋されたPd o t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Pd o tの発光は、55nmのFWHMを示す。

10

【0311】

PF5%600BODIPY4NH₂およびPF47BSeD4NH₂とPSMAの架橋反応。0.8mgのPF5%600BODIPY4NH₂および1.2mgのPF46BT-4NH₂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時間攪拌した。先の溶液100~200μLをTHFで40~50ppmまで希釈し、Pd o tの調製のために使用した。図42Cは、得られた架橋されたPd o t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Pd o tの発光は、38nmのFWHMを示す。

20

【0312】

PF5%655BODIPY4NH₂、PF46BT4NH₂およびPF5TBT4NH₂とPSMAの架橋反応。0.4mgのPF5%600BODIPY4NH₂、0.2mgのPF5TBT4NH₂および1.4mgのPF46BT-4NH₂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時間攪拌した。先の溶液100~200μLをTHFで40~50ppmまで希釈し、Pd o tの調製のために使用した。図42Dは、得られた架橋されたPd o t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Pd o tの発光は、36nmのFWHMを示す。

30

【0313】

PF5%680BODIPY4NH₂、PF46BT4NH₂およびPF5TBT4NH₂とPSMAの架橋反応。0.7mgのPF5%680BODIPY4NH₂、0.3mgのPF5TBT4NH₂および1.0mgのPF46BT-4NH₂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時間攪拌した。先の溶液100~200μLをTHFで40~50ppmまで希釈し、Pd o tの調製のために使用した。図42Aは、得られた架橋されたPd o t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Pd o tの発光は、44nmのFWHMを示す。

40

(実施例20)

ほぼ488nmの吸収ピークを有する狭帯域発光性Pd o tの合成

【0314】

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)。

【0315】

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)₂Cl₂(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

50

抽出した。有機相を水で洗浄し、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、無色液体を得た(2.7 g、62%)。 ^1H NMR (CDCl_3 ,) : 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romo-7-(ブromoメチル)-[2,1,3]-ベンゾチアジアゾール(2.2 g、7.1 mmol)を、50 mLのフラスコに添加した。トリエチルホスフェート(15 mL)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。 ^1H NMR (CDCl_3 ,) : 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)。

【0316】

化合物4の合成(図43)。THF(10 mL)中の化合物2(1.2 g、2.2 mmol)および3(1 g、2.7 mmol)を、窒素流の下で50 mLの一口フラスコに入れた。メタノール(3 mL)中のt-BuOKを0で滴下添加した後、混合物を室温で一晩攪拌した。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(0.6 g、38%)。 ^1H NMR (CDCl_3 ,) : 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)。

【0317】

PFVBTの合成(図43)。25 mLのフラスコに、化合物4(150 mg、0.20 mmol)を窒素下で添加した。トルエン(3 mL)、 Na_2CO_3 水溶液(2 mL、2 M)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(8 mg)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(90 mg、82%)。 ^1H NMR (CDCl_3 ,) : 8.23 - 7.62 (m, 10H), 2.14 (br, 4H), 1.15 (br, 24H), 0.82 (t, 6H)。

【0318】

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。25 mLのフラスコに、化合物4(203 mg、0.27 mmol)および化合物5(3.4 mg、0.0055 mol)を窒素下で添加した。トルエン(4 mL)、 Na_2CO_3 水溶液(2 mL、2 M)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(10 mg)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(50 mg)を添加し、12時間攪拌し、プロモベンゼン(0.2 mL)を添加し、12時間攪拌した。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(110 mg、74%)。 ^1H NMR (CDCl_3 ,) : 8.18 - 7.72 (m, 10H), 2.15 (br, 4H), 1.15 (br, 24H), 0.82 (br, 6H)。

【0319】

PFVBT-BODIPYのPd o tの調製および特徴付け(図44A~C)。PFV

10

20

30

40

50

BT-BODIPY2のPd o t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PSP EG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N₂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Pd o t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Pd o t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フットニック多チャンネル分析器C10027を使用して測定した。

10

(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

【0320】

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。

【0321】

20

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romo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Bu₄NBr(1.5mmol、0.48g)、トルエン(70mL)の混合物を、85℃で一晩攪拌した。有機相を分離し、水で洗浄し、MgSO₄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%。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.54(m, 6H), 2.30(t, 4H), 1.47(t, 4H), 1.33(s, 18H)。¹³C NMR(500MHz, CDCl₃): δ = 172.71, 150.47, 139.60, 131.56, 126.99, 122.57, 121.93, 80.97, 54.58, 34.92, 30.36, 28.52。

30

【0322】

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)、Bu₄NBr(15mg)、トルエン(20mL)、Na₂CO₃(2M、10mL)を添加した。混合物を室温で攪拌し、フラスコから気体を抜き、再びN₂を入れ、これを、Pd(PPh₃)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時間攪拌し、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romベンゼン(1mL)を添加し、さらに3時間攪拌した。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)中で一晩攪拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率:580mg(74%)。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): 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)。

40

t-ブチルで保護されたポリマー(200mg)をDCM(20mL)に溶解させ、TF

50

A (3 mL) を添加し、混合物を暗室中で室温で一晩攪拌し、次にメタノール (150 mL) 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。 ($^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$)。

【0323】

ポリマー P2 の合成 (図 47B)。P2 を、モノマーである 2,7-ジブromo-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romo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。100 mL のフラスコに、モノマー A (0.18 mmol、104.8 mg)、B (0.82 mmol、235.9 mg)、C (1 mmol、558.4 mg) を、トルエン (30 mL) に溶解させ、 Bu_4NBr (0.04 mmol、12.5 mg) および Na_2CO_3 (2 M、12 mL) を添加した。 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.035 mmol、40 mg) 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 時間攪拌し、THF (1 mL) に溶解させたフェニルボロン酸 (100 mg) を添加した。2 時間後、ブromoベンゼン (1 mL) を添加し、さらに 3 時間攪拌した。混合物をメタノール (200 mL) 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 (15 mL) に溶解させ、0.2 μm 膜を通して濾過し、メタノール (150 mL) 中で再び沈殿させた。次に、粉末をアセトン (200 mL) 中で一晩攪拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：412 mg (70%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 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, $d = 6\text{ Hz}$, 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 (3 mL) を、ポリマー (200 mg) の DCM (60 mL) 溶液に添加し、一晩攪拌した。有機層を水で洗浄し (100 \times 3)、次に NaOH 溶液 (10%、30 mL) と共に 10 分間攪拌した。次に、混合物を酢酸で酸性にした。DCM 相を水で洗浄し、10 mL まで濃縮し、メタノール (100 mL) 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。

【0324】

ポリマー P3 の合成 (図 47C)。100 mL のフラスコに、モノマー A (0.7 mmol、384 mg)、モノマー B (1.02 mmol、569 mg)、モノマー E (0.3 mmol、134 mg)、 Bu_4NBr (15 mg)、トルエン (20 mL)、 Na_2CO_3 (2 M、10 mL) を添加した。混合物を室温で攪拌し、フラスコから気体を抜き、再び N_2 を入れ、これを、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.02 mmol、23 mg) 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 時間攪拌し、次に THF (1 mL) に溶解させたフェニルボロン酸 (100 mg) を添加した。2 時間後、ブromoベンゼン (1 mL) を添加し、さらに 3 時間攪拌した。混合物をメタノール (200 mL) 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 (15 mL) に溶解させ、0.2 μm 膜を通して濾過し、メタノール (150 mL) 中で再び沈殿させた。次に、粉末をアセトン (200 mL) 中で一晩攪拌し、濾過によって収集し、真空中で乾燥させた。収率：532 mg (71%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.53 - 7.62 (広幅, 4H), 7.48 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 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)。

【0325】

10

20

30

40

50

ポリマー P 4 の合成 (図 4 7 D) 。 1 0 0 m L の フ ラ ス コ に 、 モ ノ マ ー B (0 . 1 2 2 m m o l 、 7 1 . 7 m g) 、 モ ノ マ ー F (0 . 0 2 2 m m o l 、 2 1 m g) 、 モ ノ マ ー G (0 . 1 m m o l 、 6 4 . 2 m g) 、 ト ル エ ン (4 m L) 、 Na_2CO_3 (2 M 、 3 m L) 、 エ タ ノ ー ル (0 . 7 m L) を 添 加 し た 。 混 合 物 を 室 温 で 攪 拌 し 、 フ ラ ス コ か ら 気 体 を 抜 き 、 再 び N_2 を 入 れ 、 こ れ を 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0 . 0 0 4 m m o l 、 4 . 6 m g) 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 8 3 で 3 0 時 間 攪 拌 し 、 次 に T H F (0 . 5 m L) に 溶 解 さ せ た フ ェ ニ ル ボ ロ ン 酸 (2 0 m g) を 添 加 し た 。 2 時 間 後 、 プ ロ モ ベ ン ゼ ン (0 . 5 m L) を 添 加 し 、 さ ら に 2 時 間 攪 拌 し た 。 混 合 物 を メ タ ノ ー ル (1 0 0 m L) 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 D C M (5 m L) に 溶 解 さ せ 、 0 . 2 μm 膜 を 通 し て 濾 過 し 、 メ タ ノ ー ル (6 0 m L) 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 : 2 5 2 m g (7 7 %) 。 $^1\text{H NMR}$ (3 0 0 M H z , CDCl_3) : 7 . 5 5 - 7 . 9 5 (m , 6 . 6 6 H) , 4 . 0 6 (t , $J = 6 . 9 \text{ Hz}$, 0 . 3 1 H) , 2 . 0 9 (広 幅 , 3 . 6 5 H) , 1 . 8 5 (m , 0 . 3 2 H) , 1 . 4 - 0 . 6 (m , 3 0 H) .

【 0 3 2 6 】

P d o t の 調 製 、 特 徴 付 け お よ び 生 体 適 用 (図 4 8 ~ 5 2) 。 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 T H F に 溶 解 さ せ て 、 1 m g / m L の T H F 溶 液 を 形 成 し 、 次 に 重 量 比 5 0 : 5 0 : 7 0 : 8 と し て ポ リ マ ー P 1 、 P 2 、 P 3 、 P 4 (4 - N I R の P d o t に つ い て) の T H F 溶 液 を 混 合 し 、 重 量 比 1 0 0 : 5 0 : 6 と し て ポ リ マ ー P 2 、 P 3 、 P 4 (3 - N I R の P d o t に つ い て) の T H F 溶 液 を 混 合 し た 。 次 に 、 混 合 溶 液 0 . 2 m L を 無 水 T H F 1 . 8 m L に 添 加 し 、 そ れ を さ ら に 、 超 音 波 処 理 し な が ら D I H ₂ O 1 0 m L に 直 接 注 入 し た 。 T H F を 室 温 で N_2 流 に よ っ て 除 去 し た 。 こ れ ら の 2 種 類 の P d o t (4 - N I R の P d o t お よ び 3 - N I R の P d o t) の 3 つ の ポ リ マ ー の 大 き さ は 、 動 的 光 散 乱 に よ っ て 1 5 . 7 n m と 特 徴 付 け ら れ た 。 図 4 8 A は 、 4 - N I R の P d o t (P 1 / P 2 / P 3 / P 4) の T E M 画 像 である。図 4 8 B は、狭帯域発光性 4 - N I R の P d o t (P 1 / P 2 / P 3 / P 4) の 粒 径 分 布 を 示 す 。 図 4 8 C は 、 3 - N I R (P 2 / P 3 / P 4) P d o t の T E M 画 像 を 示 す 。 図 4 8 D は 、 狭 帯 域 発 光 性 3 - N I R (P 2 / P 3 / P 4) P d o t 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 4 9 は 、 4 - N I R の P d o t の 吸 収 ス ペ ク ト ル (実 線) 、 3 - N I R の P d o t の 吸 収 ス ペ ク ト ル (破 線) 、 な ら び に 狭 帯 域 発 光 帯 (F W H M = 5 5 n m) を 有 す る 4 - N I R の P d o t の 蛍 光 ス ペ ク ト ル (点 線 、

励起 = 3 8 0 n m) お よ び 3 - N I R の P d o t の 蛍 光 ス ペ ク ト ル (破 線 - 点 線 、 励起 = 4 5 0 n m) を 示 す 。 図 5 0 A は 、 Q d o t 7 0 5 の 単 一 粒 子 の 蛍 光 画 像 である。図 5 0 B は、- N I R の P d o t の 単 一 粒 子 の 蛍 光 画 像 である。図 5 0 C は、Q d o t 7 0 5 の 対 応 す る 強 度 分 布 の ヒ ス ト グ ラ ム を 示 す 。 図 5 0 D は 、 3 - N I R の P d o t の 対 応 す る 強 度 分 布 の ヒ ス ト グ ラ ム を 示 す 。 Q d o t 7 0 5 お よ び 3 - N I R の そ れ ぞ れ 数 千 個 の P d o t 粒 子 の 単 一 粒 子 の 輝 度 の 分 布 曲 線 か ら 、 3 - N I R の P d o t が Q d o t 7 0 5 よ り も 3 倍 輝 度 が 高 かった こ と が 分 かる 。 図 5 1 A は 、 4 - N I R の P d o t - ス ト レ プ ト ア ビ ジ ン で 標 識 さ れ た M C F - 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 5 1 B は 、 3 - N I R の P d o t - ス ト レ プ ト ア ビ ジ ン で 標 識 さ れ た M C F - 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 5 2 は 、 3 - N I R の P d o t - ス ト レ プ ト ア ビ ジ ン で 標 識 さ れ た M C F - 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 H o e c h s t 3 4 5 8 0 か ら の 青 色 蛍 光 ; 3 - N I R - S A プ ロ ー プ か ら の 赤 色 蛍 光 画 像 ; N o m a r s k i (D I C) 画 像 ; お よ び 組 み 合 わ せ た 蛍 光 画 像 。 ス ケ ー ル バ ー : 2 0 μm .

10

20

30

40

50

(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

【0327】

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Pdolt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。

【0328】

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。

【0329】

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。

【0330】

Eu15F/ポリマーのPdolt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Pdolt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Pdolt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。

【0331】

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Pdolt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。

【0332】

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

10

20

30

40

50

ナノ粒子とEu15F/PVKのPd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o t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Pd o tの発光輝度の増強は、1

10

【0333】

EuDNM/ポリマーのPd o t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Pd o t、および純粋なPVKのPd o tの吸収スペクトル、ならびにPVKのPd o tの発光スペクトルを示す図である。図58Bは、EuDNM/PVKのPd o tのTEM画像である。図58Cは、EuDNM/PSのナノ粒子およびEu15F/PVKのPd o t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Pd o t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。

20

【0334】

図59は、様々なEuDNM錯体の比率での、EuDNM/PSナノ粒子とEuDNM/PVKのPd o t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Pd o t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Pd o t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。

30

【0335】

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Pd o tを適用することを含む。図60のスキームは、Eu/PVKのPd o t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Pd o t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Pd o t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は留意されたい。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Pd o t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Pd o tの蛍光

40

50

寿命を測定すると、約 $500 \mu\text{s}$ であったが、市販の R300 ナノ粒子の蛍光寿命は、約 1 ns であった。画像から分かる通り、Eu15F/PVKのPdotは、 $200 \mu\text{s}$ 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、 $200 \mu\text{s}$ 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 $200 \mu\text{s}$; 励起LED波長、 365 nm ; 発光収集フィルター、 $545 \sim 625 \text{ nm}$; 対物レンズの倍率、 $20\times$; N.A.、 0.65 ; EMCCD : photonmax ; 曝露時間、 200 ms ; 画像の大きさ、 $16 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$ 。

【0336】

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、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。

【0337】

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 $1\times$ 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： $200 \mu\text{s}$; 励起LED波長： 365 nm ; 発光収集フィルター： 500 nm ロングパスフィルター ; 対物レンズの倍率： $20\times$; N.A.： 0.65 ; 曝露時間： 200 ms (photonmax製のEMCCD) ; 画像の大きさ： $85 \mu\text{m} \times 64 \mu\text{m}$ 。通常、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】

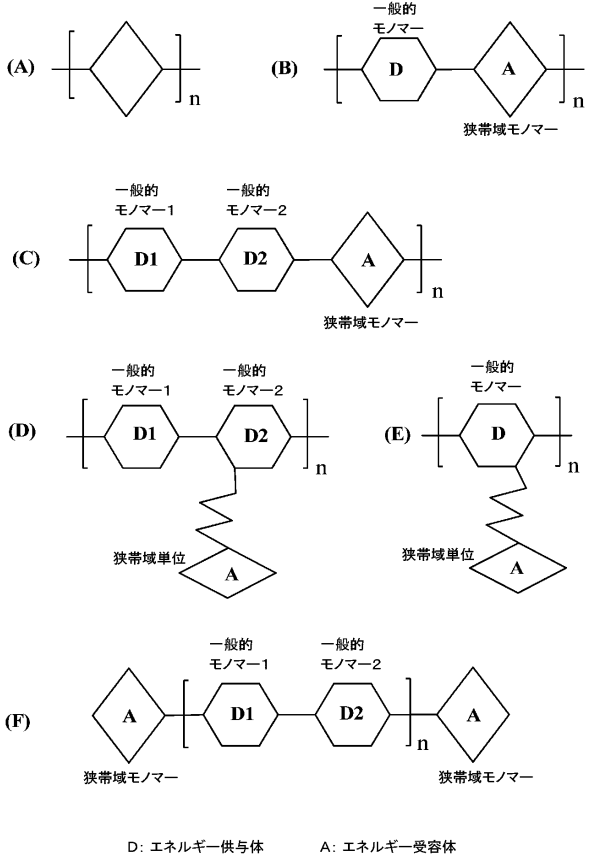


FIG. 1

【図 1 - 2】

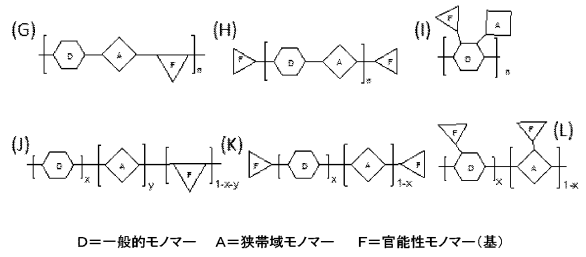


FIG. 1 続き

【図 2 A】

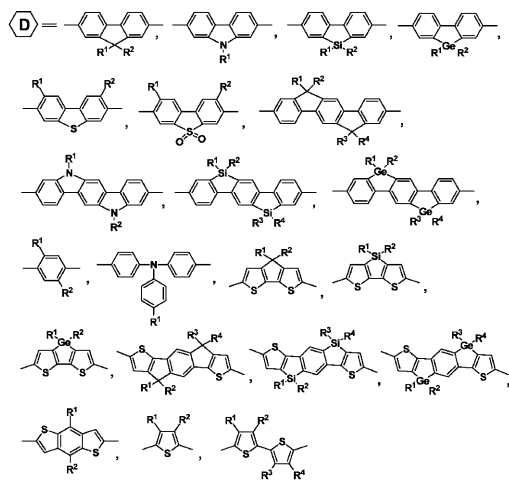


FIG. 2A

【図 2 B】

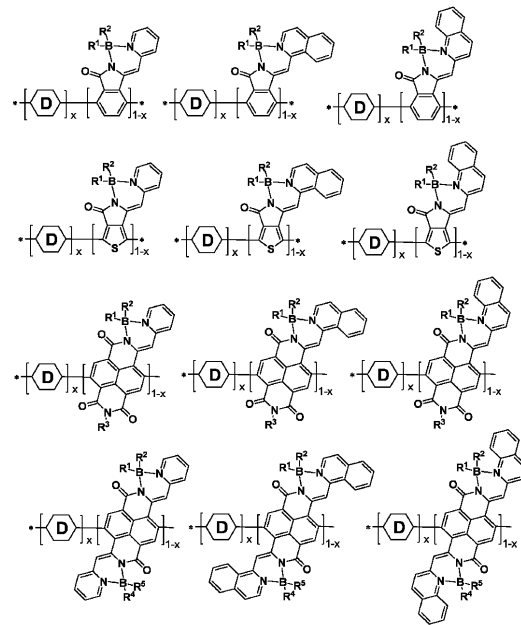


FIG. 2B

【 2 C 】

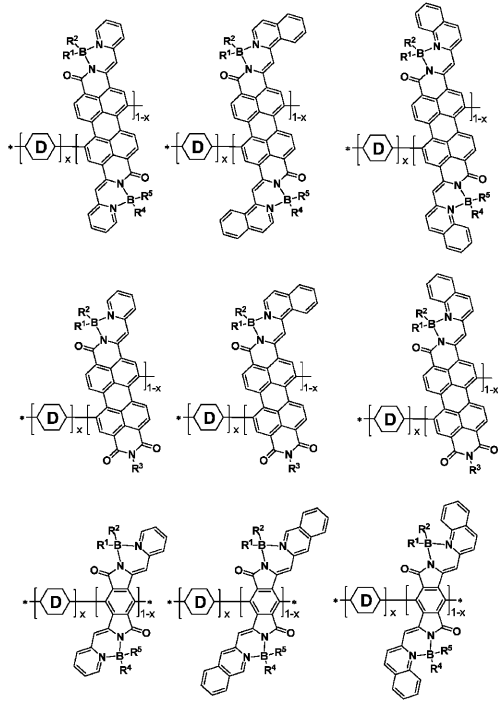


FIG. 2C

【 2 D 】

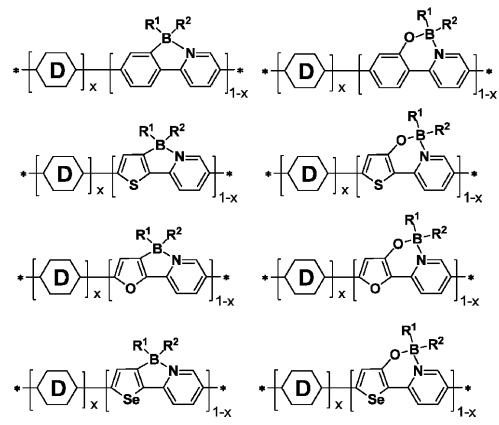


FIG. 2D

【 2 E 】

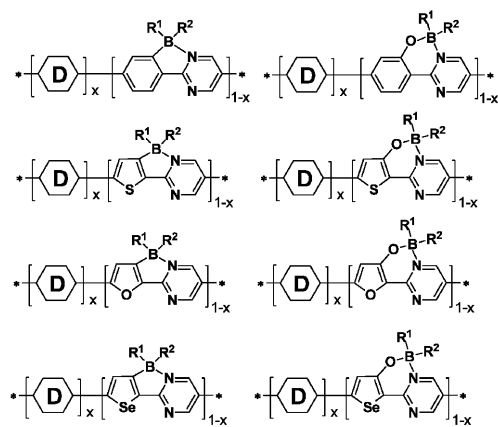


FIG. 2E

【 2 F 】

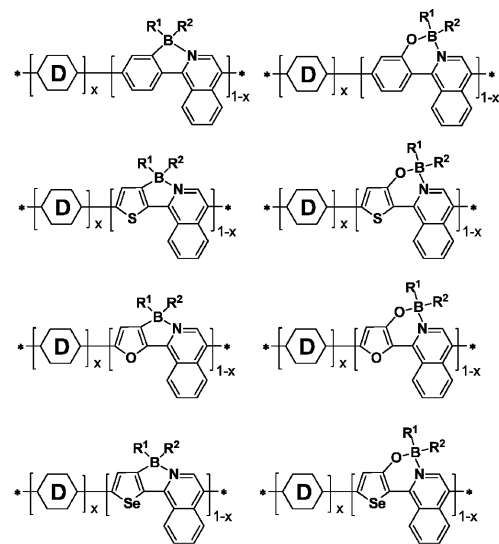


FIG. 2F

【 2 G 】

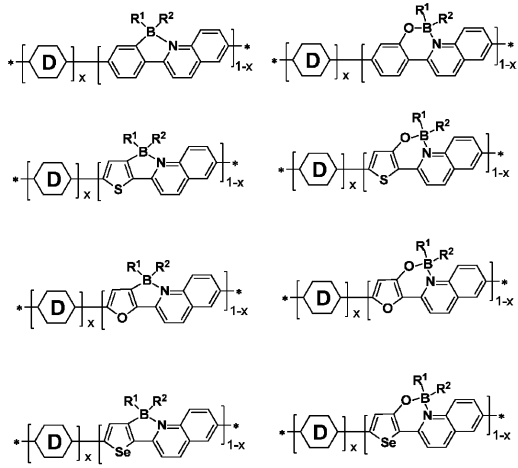


FIG. 2G

【 2 H 】

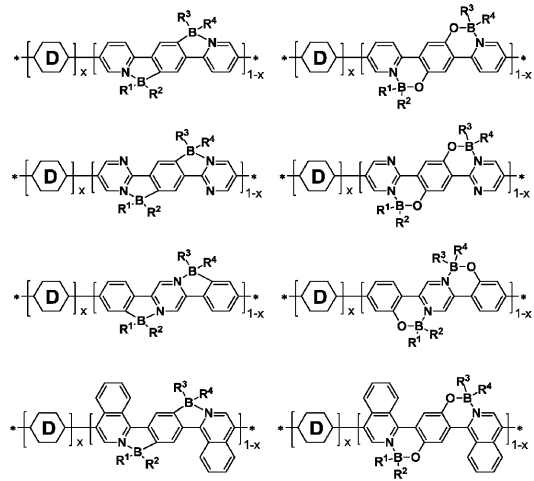


FIG. 2H

【 2 I 】

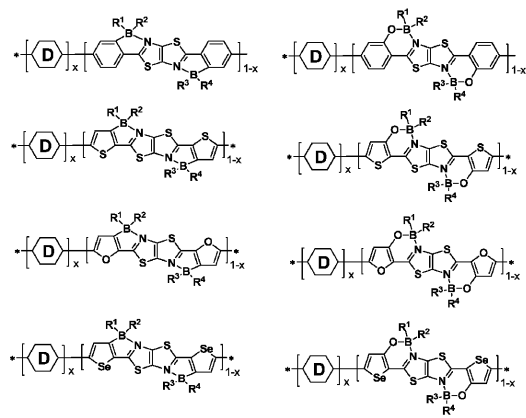


FIG. 2I

【 2 J 】

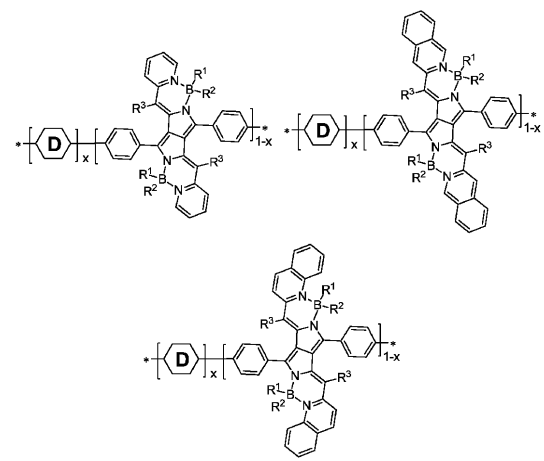


FIG. 2J

【 2 K 】

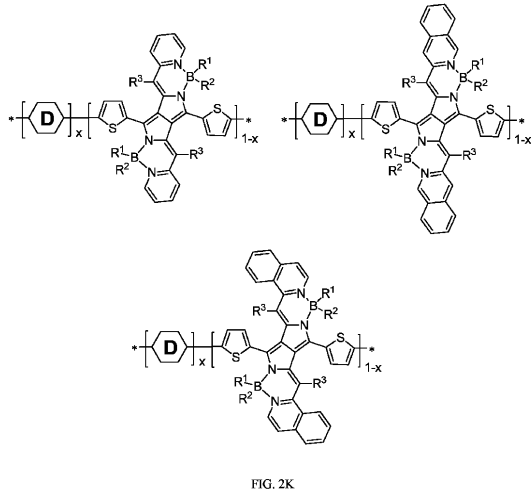


FIG. 2K

【 2 L 】

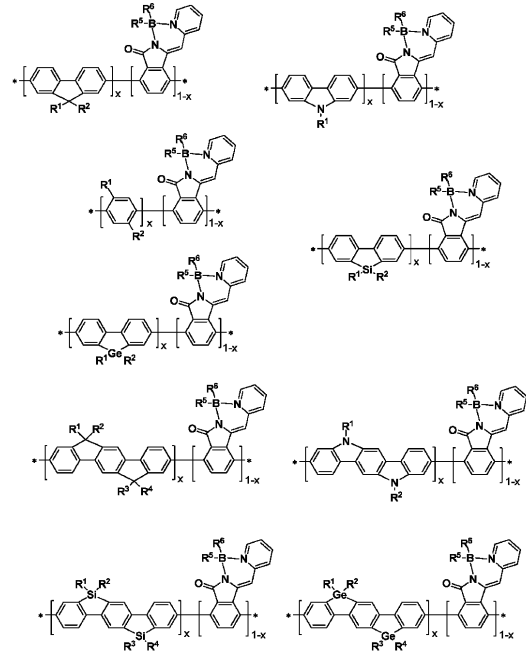


FIG. 2L

【 2 M 】

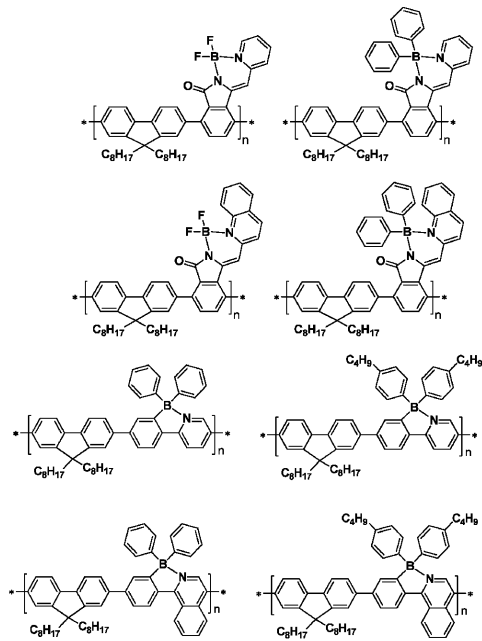


FIG. 2M

【 2 N 】

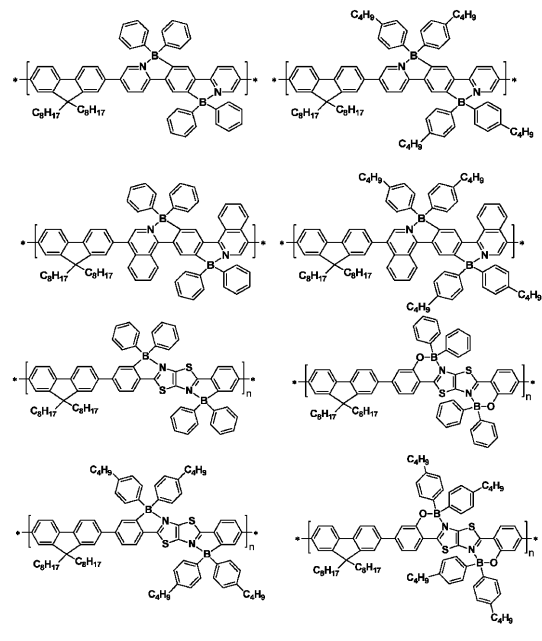


FIG. 2N

【 3 A 】

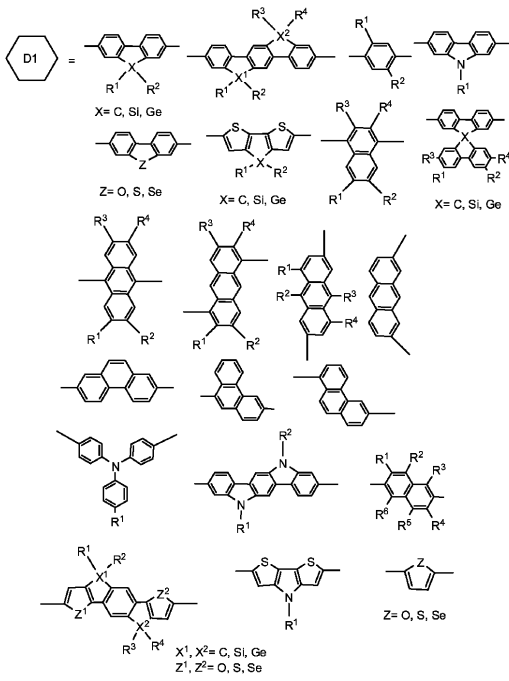


FIG. 3A

【 3 B 】

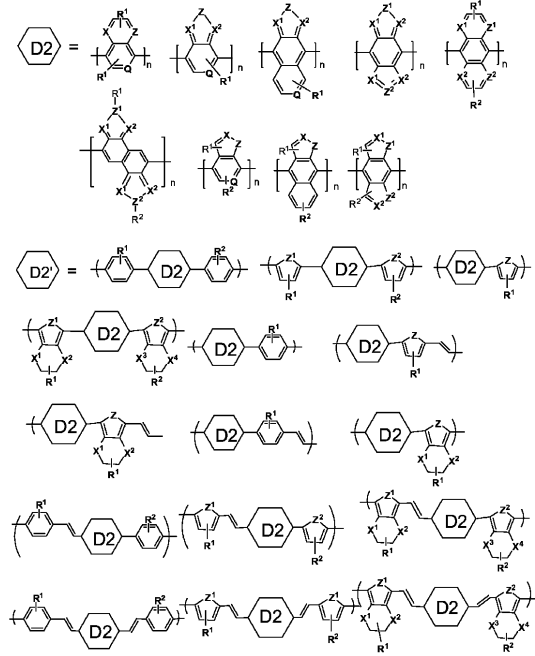


FIG. 3B

【 3 C 】

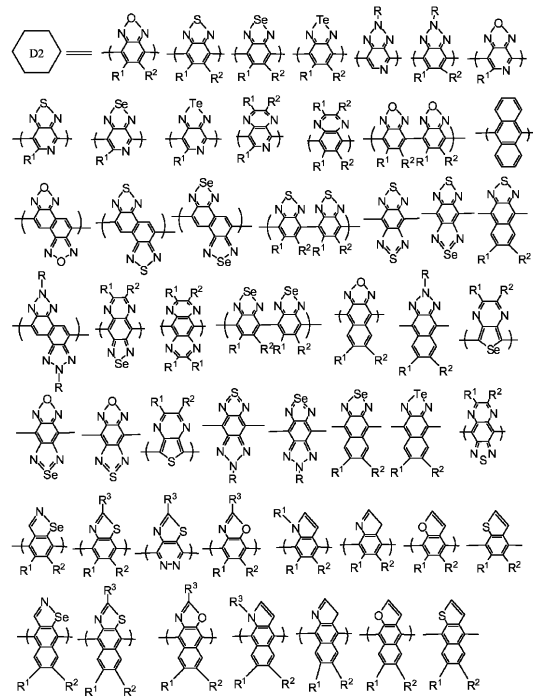


Fig. 3C

【 3 D 】

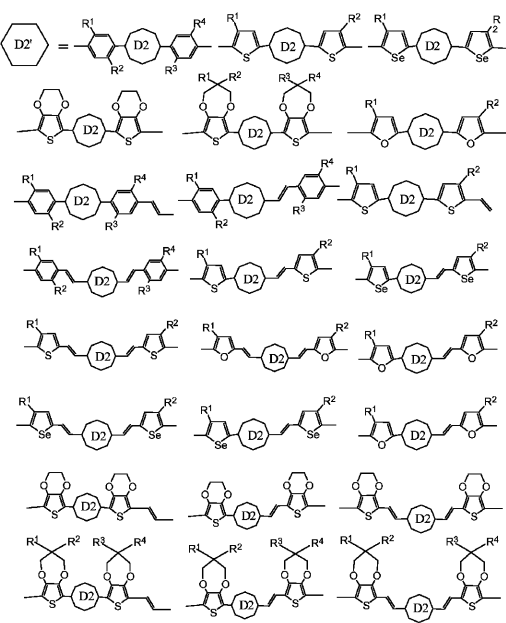


Fig. 3D

【 3 E 】

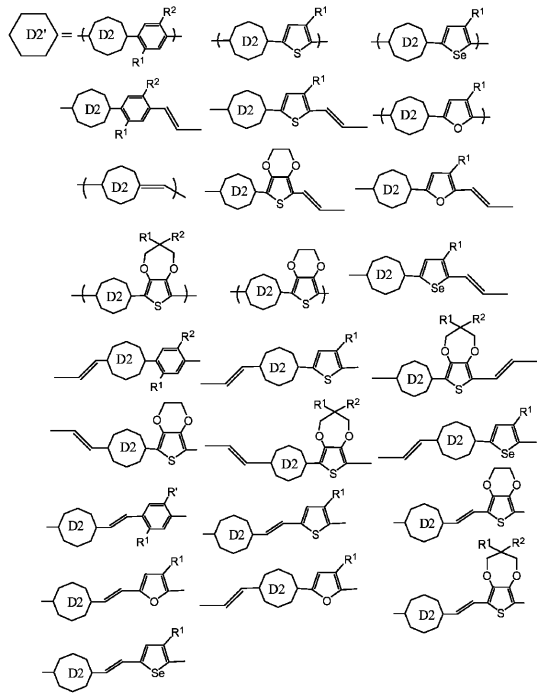


Fig. 3E

【 4 A 】

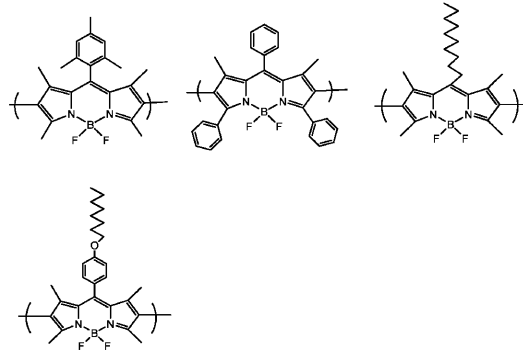


FIG. 4A

【 4 B 】

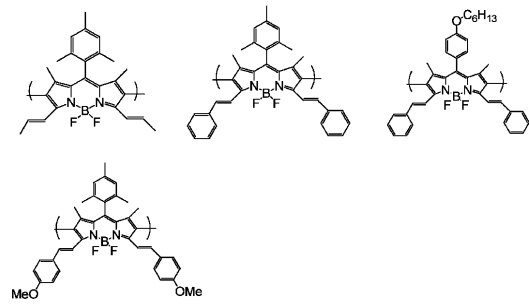


FIG. 4B

【 4 C 】

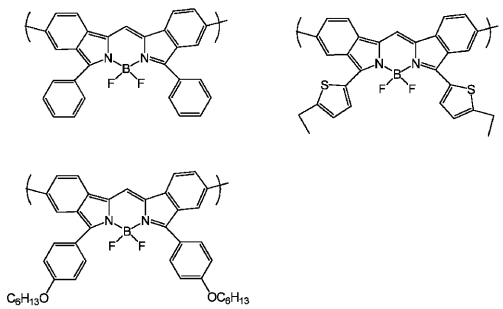


FIG. 4C

【 4 E 】

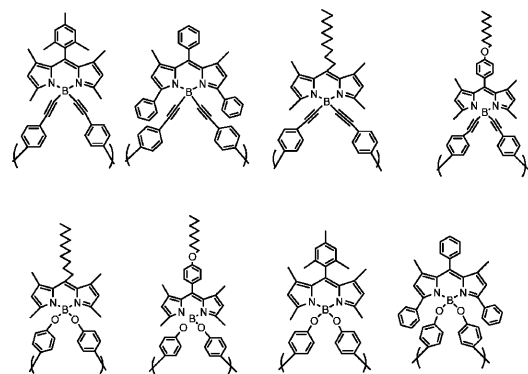


FIG. 4E

【 4 D 】

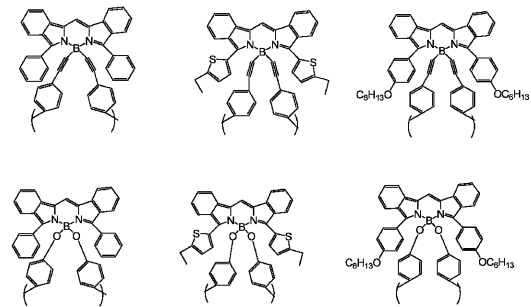


FIG. 4D

【 4 F 】

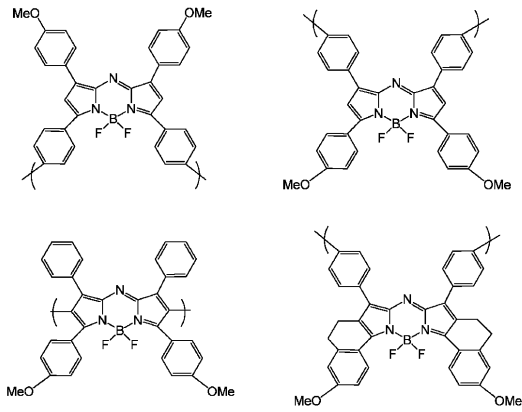


FIG. 4F

【 4 H 】

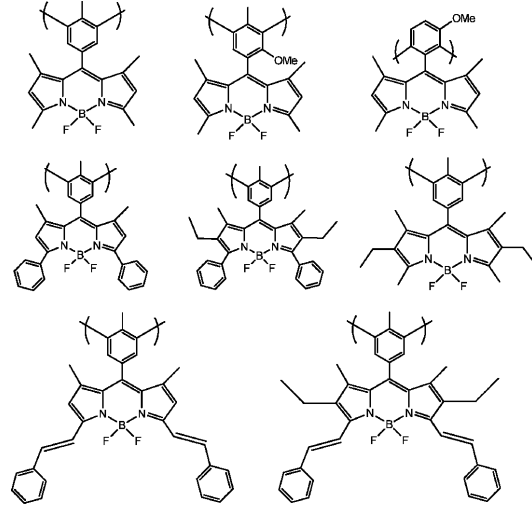


FIG. 4H

【 4 G 】

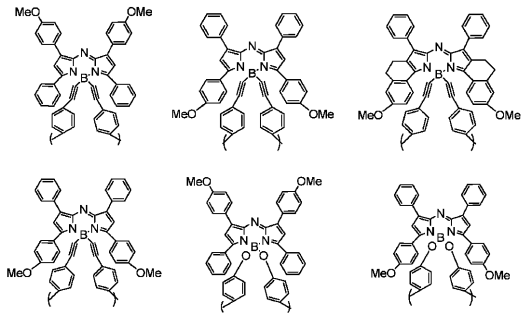


FIG. 4G

【 5 】

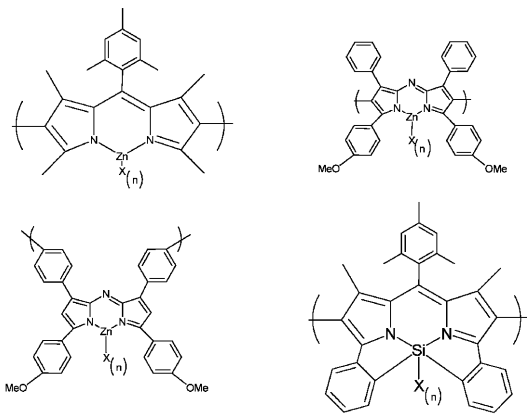


FIG. 5

【 6 B 】

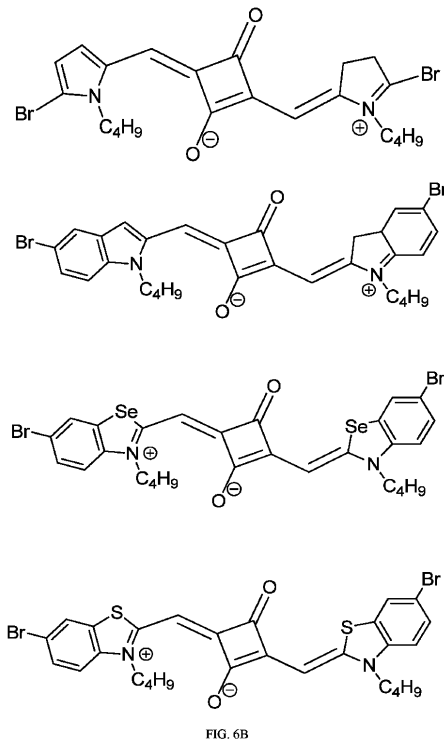


FIG. 6B

【 6 A 】

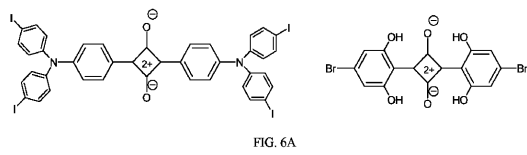


FIG. 6A

【 図 6 C 】

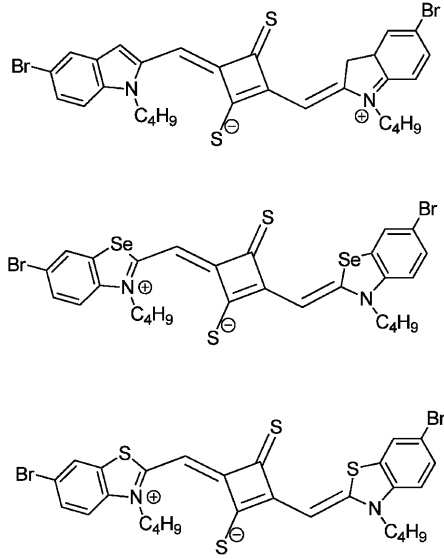


FIG. 6C

【 図 6 D 】

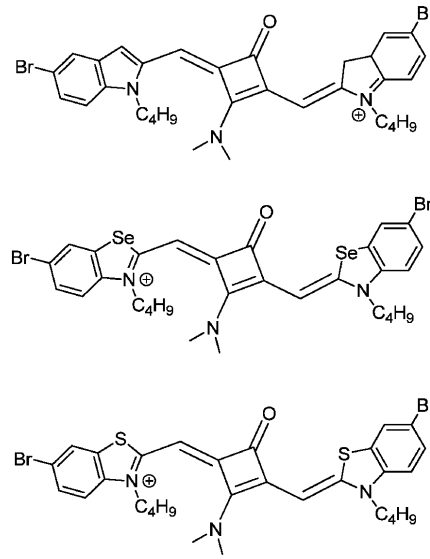


FIG. 6D

【 図 6 E 】

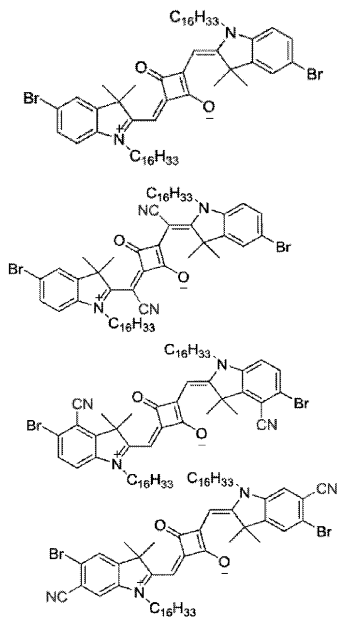


FIG. 6E

【 図 7 A 】

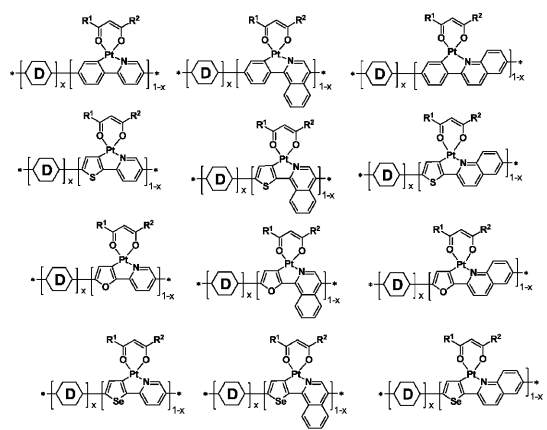


FIG. 7A

【 図 7 B 】

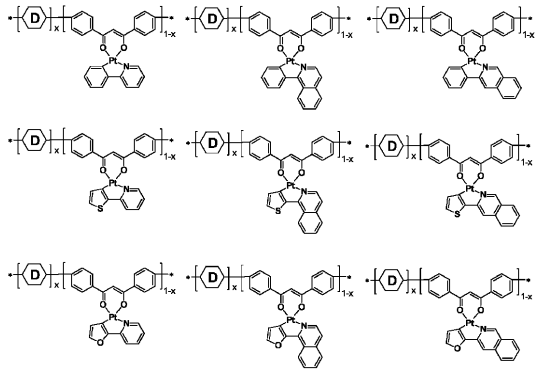


FIG. 7B

【 図 7 C 】

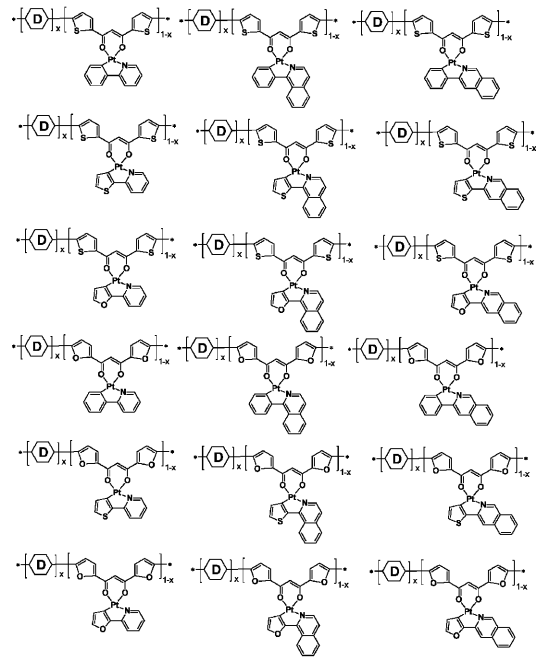


FIG. 7C

【 図 8 】

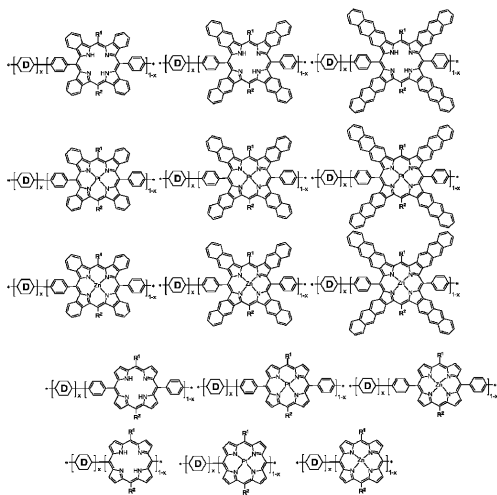


FIG. 8

【 図 9 】

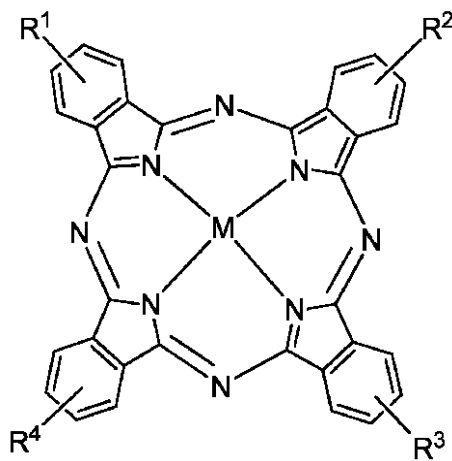
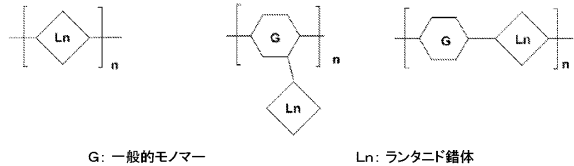


FIG. 9

【 図 10 A 】



G: 一般的モノマー Ln: ランタニド錯体

FIG. 10A

【図10B】

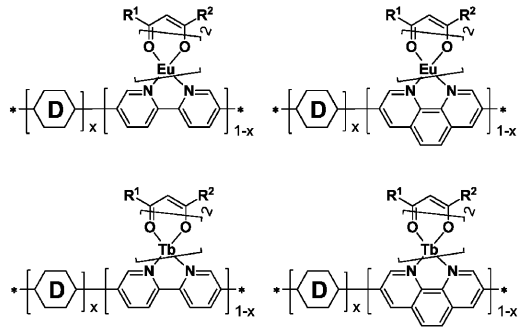


FIG. 10B

【図10C】

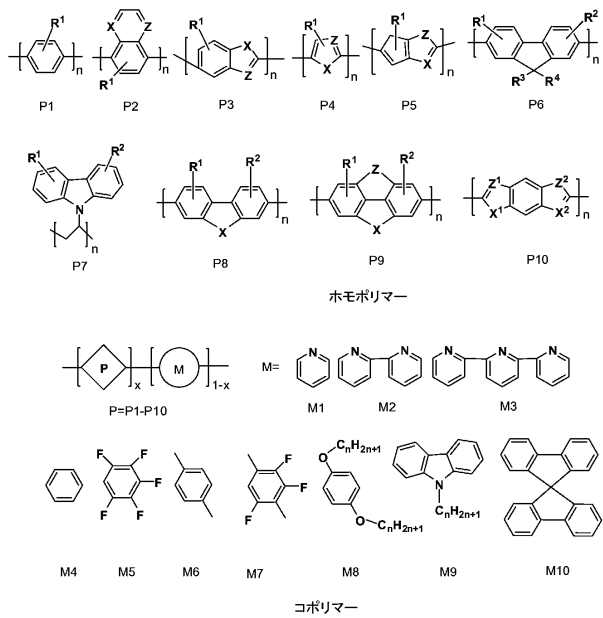


FIG. 10C

【図10D】

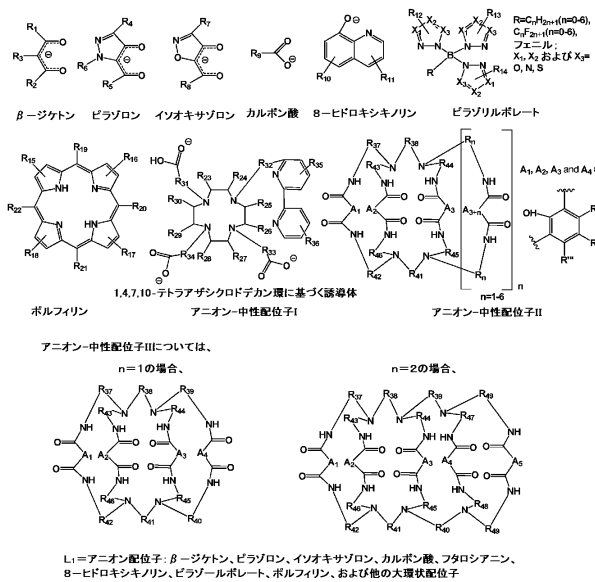


FIG. 10D

【図10E】

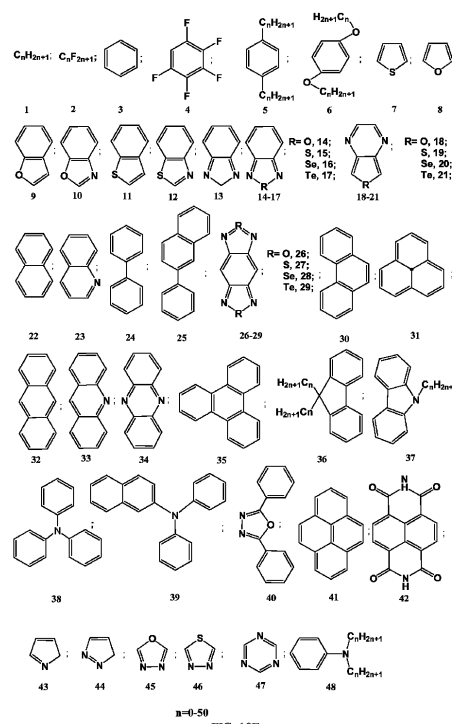


FIG. 10E

【 10 F 】

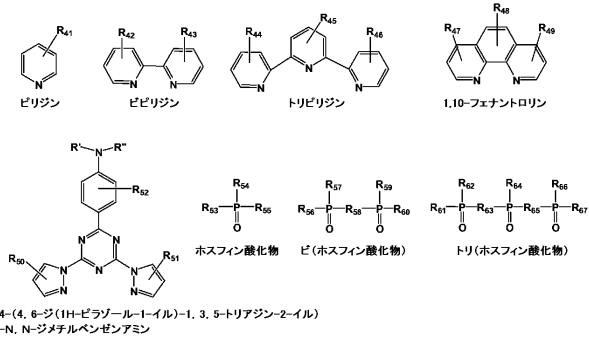


FIG. 10F

【 10 G 】

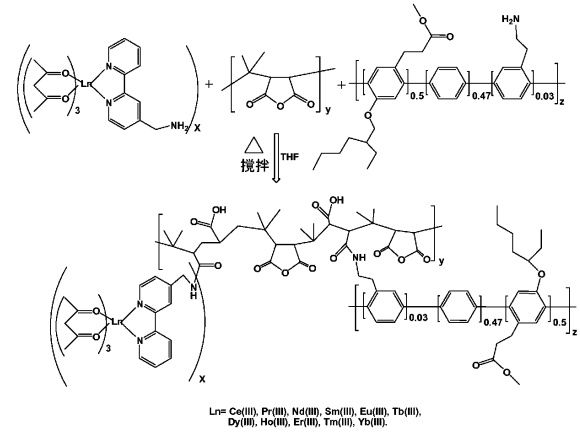


FIG. 10G

【 10 H 】

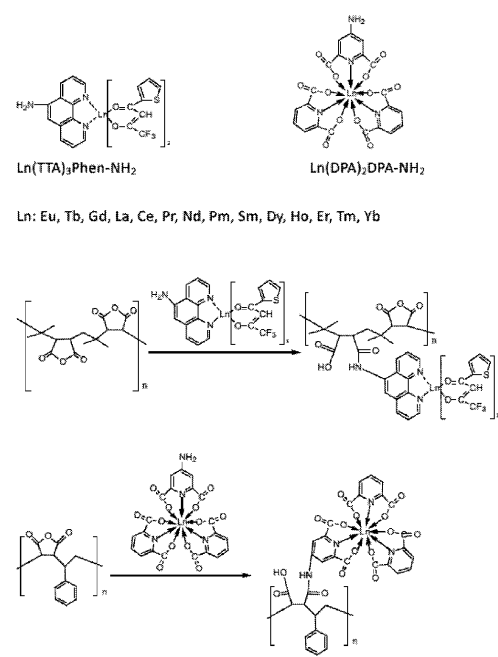


FIG. 10H

【 11 A 】

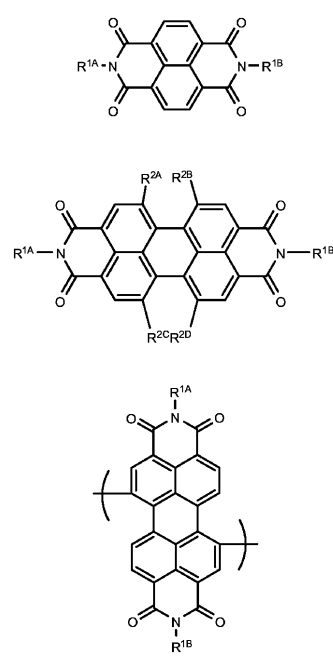



FIG. 11A

【 1 1 B】

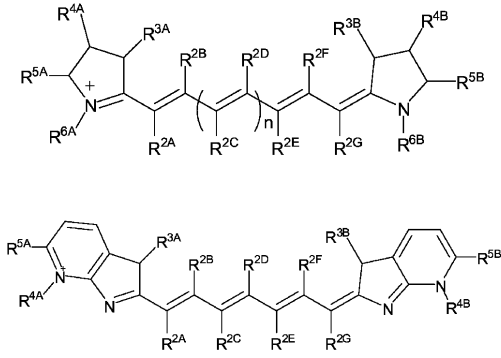



FIG. 11B

【 1 1 C】

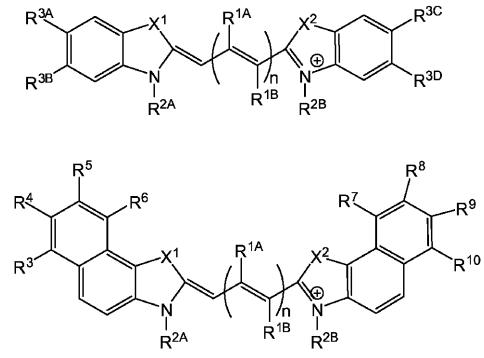



FIG. 11C

【 1 1 D】

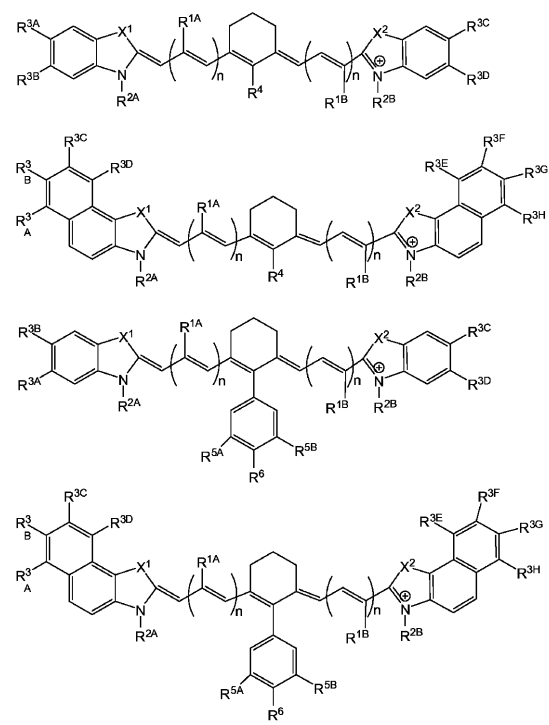



FIG. 11D

【 1 2 A】

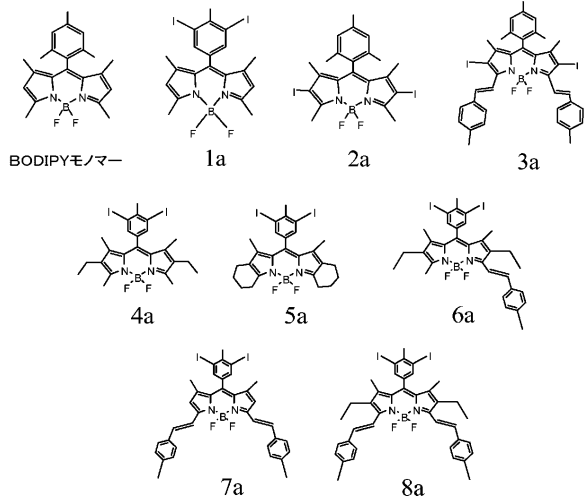


FIG. 12A

【図12B】

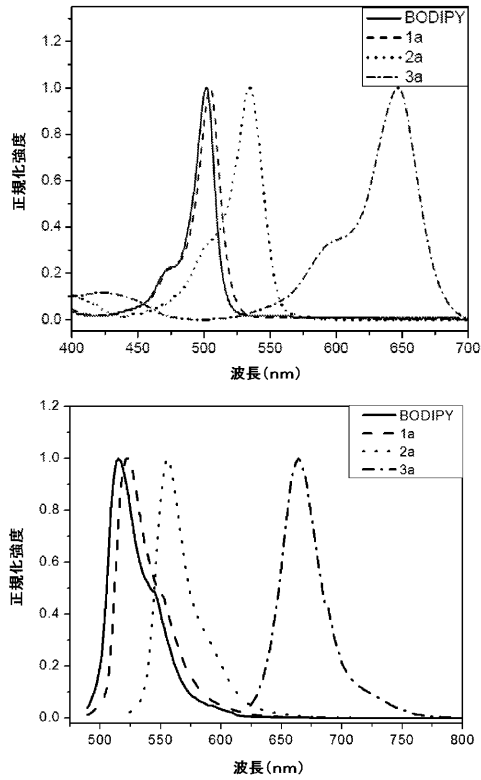


FIG. 12B

【図13A】

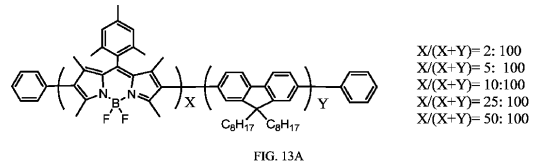


FIG. 13A

【図13B】

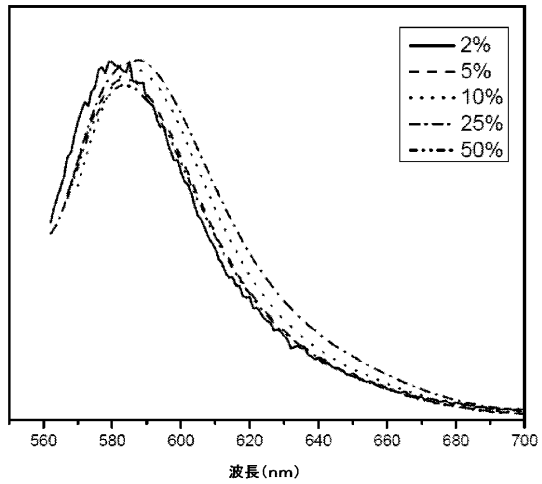


FIG. 13B

【図13C】

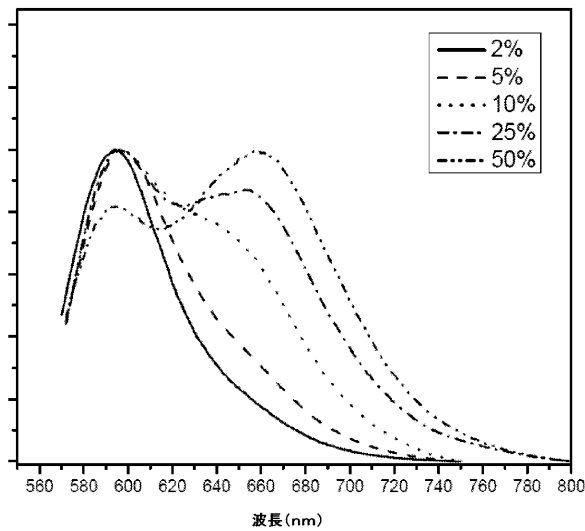


FIG. 13C

【図14B】

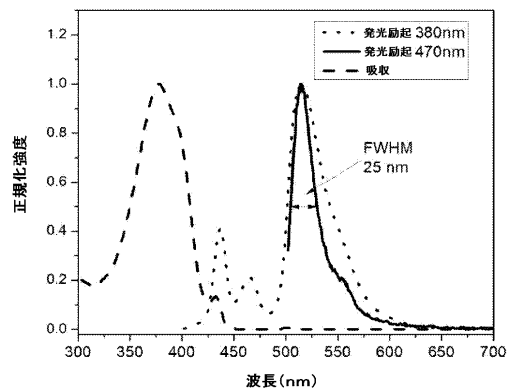


FIG. 14B

【図14A】

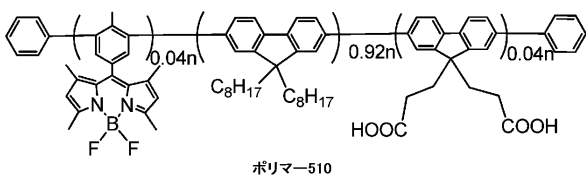


FIG. 14A

【図15A】

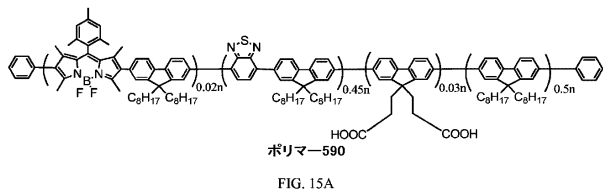


FIG. 15A

【図15B】

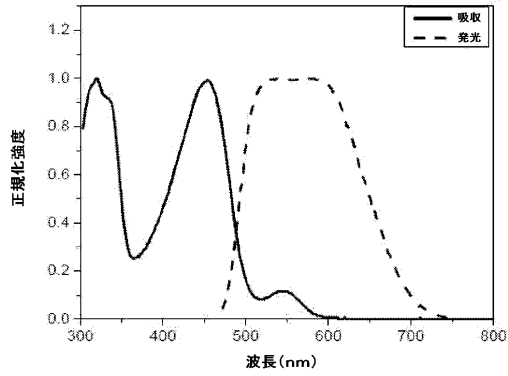


FIG. 15B

【図15C】

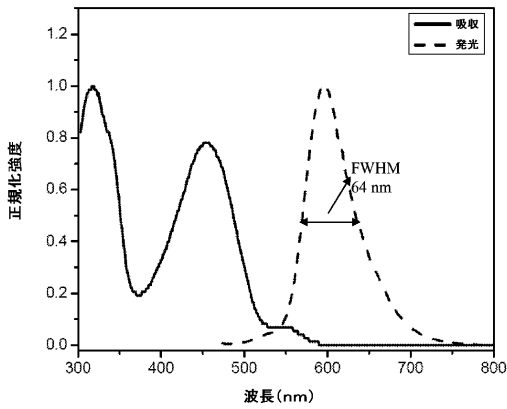


FIG. 15C

【図16C】

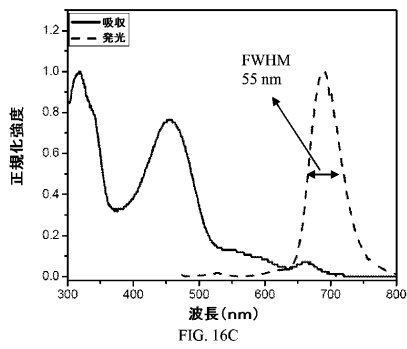
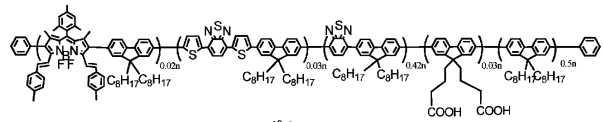


FIG. 16C

【図16A】



ポリマー-680

FIG. 16A

【図16B】

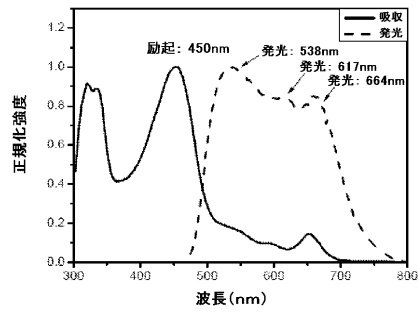


FIG. 16B

【図17】

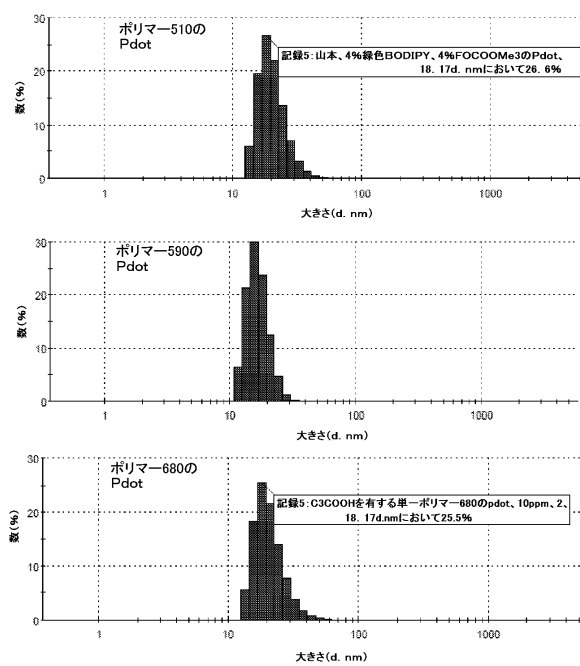


FIG. 17

【図18】

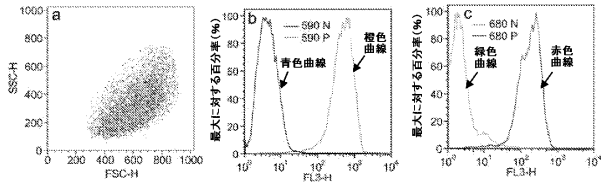


FIG. 18

【図19B】

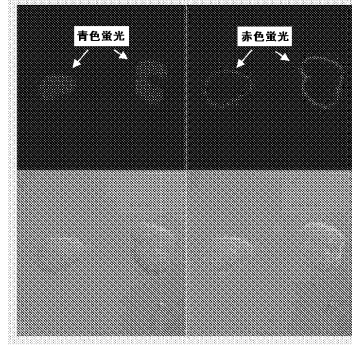


FIG. 19B

【図19A】

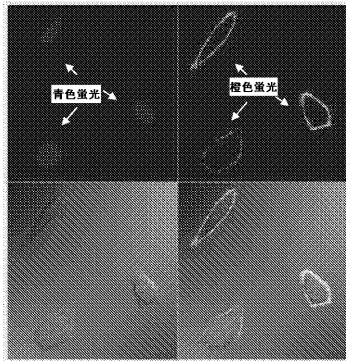
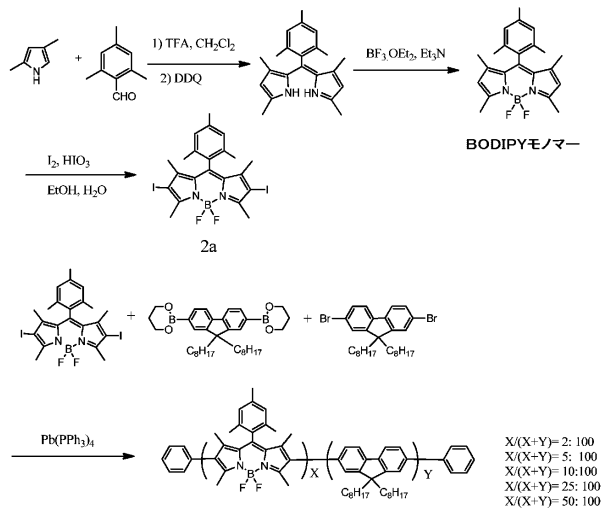


FIG. 19A

【図20】



【図21】

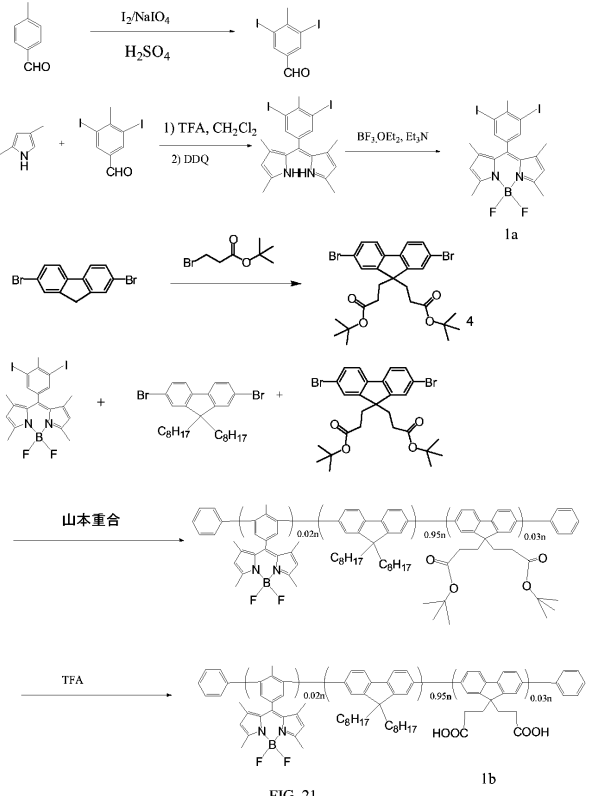


FIG. 21

1b

【 図 2 2 】

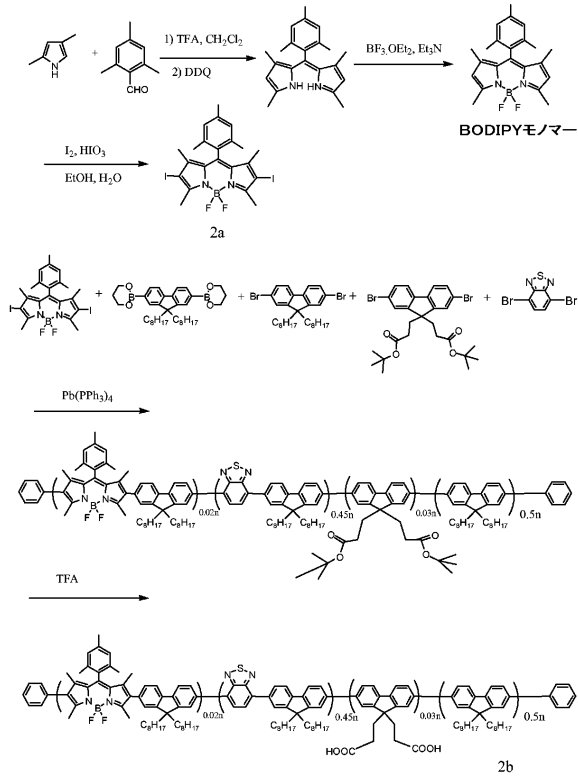


FIG. 22

【 図 2 3 】

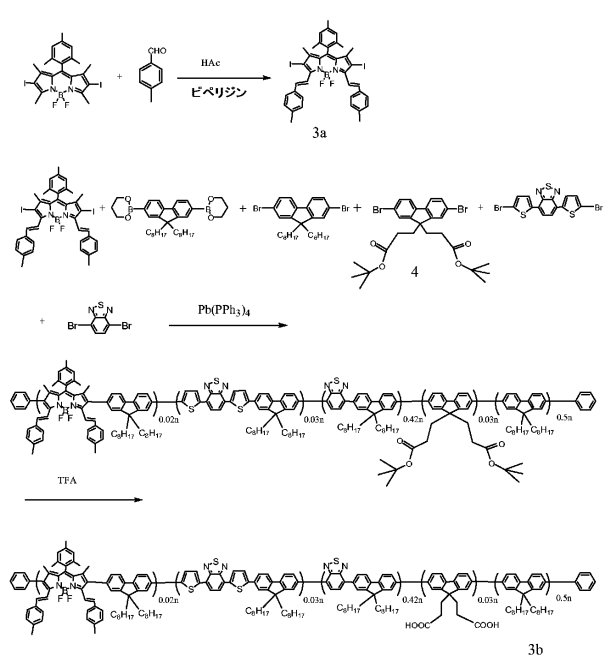


FIG. 23

【 図 2 4 A 】

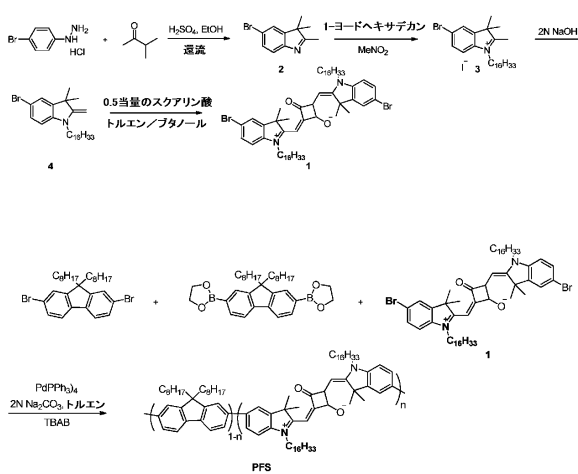


FIG. 24A

【 図 2 4 B 】

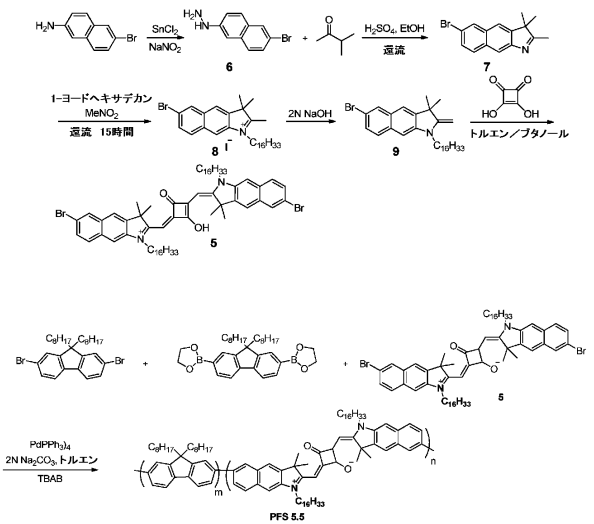
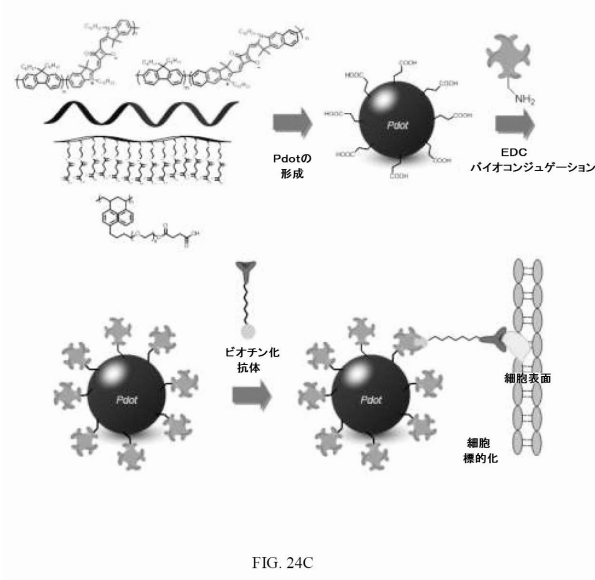


FIG. 24B

【図24C】

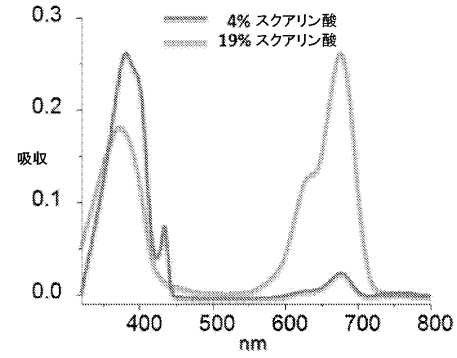


【図25A】

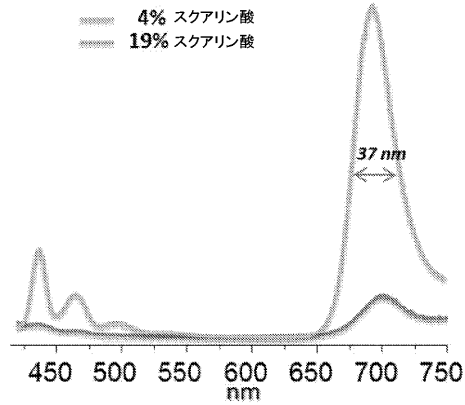
	吸収	発光 (405 nm)	発光 (675 nm)	量子収率 (405 nm)	量子収率 (675 nm)	粒径 (nm)
4%(2%)*	675 nm	693 nm	693 nm	24	23	約40
19%(25%)*	675 nm	702 nm	702 nm	0.3	0.7	約50

FIG. 25A

【図25B】



【図25C】



【図25D】

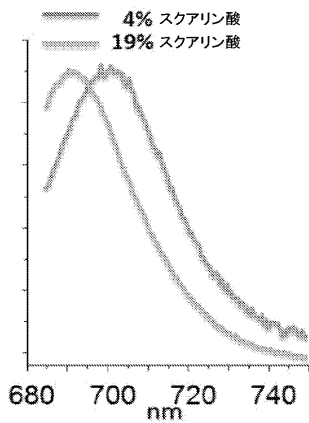


FIG. 25D

【図25E】

PFSのPd dot					
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Pd dot					
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】

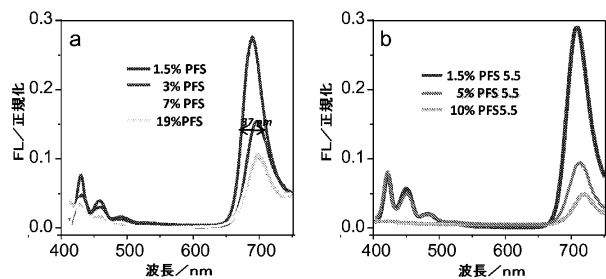


FIG. 25F

【図 25 G】

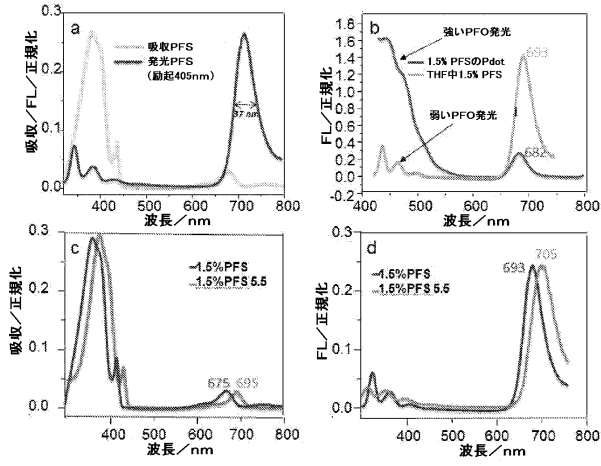


FIG. 25G

【図 25 H】

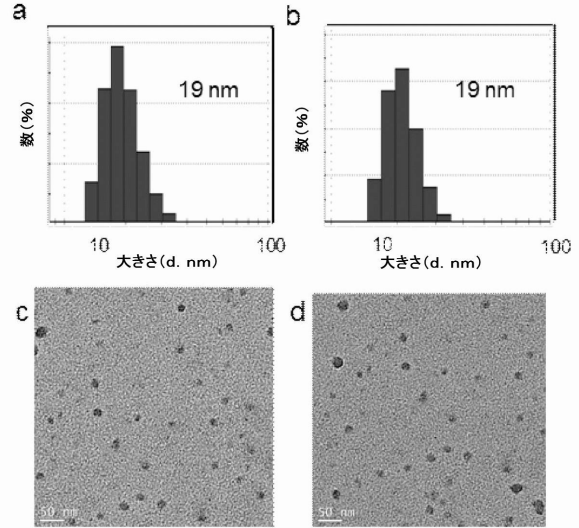


FIG. 25H

【図 25 I】

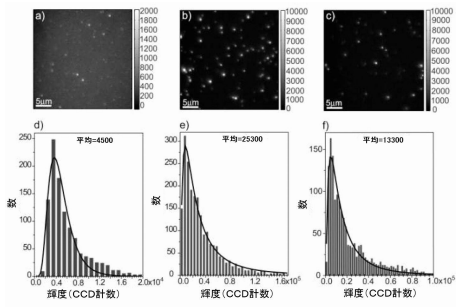


FIG. 25I

【図 25 K】

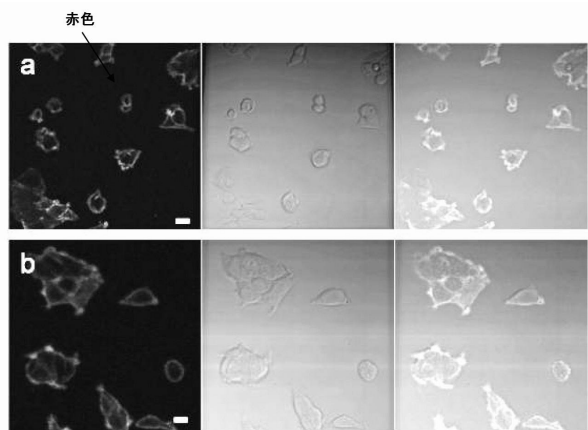


FIG. 25K

【図 25 J】

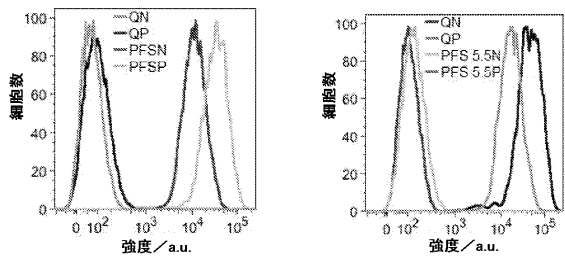


FIG. 25J

【図 26】

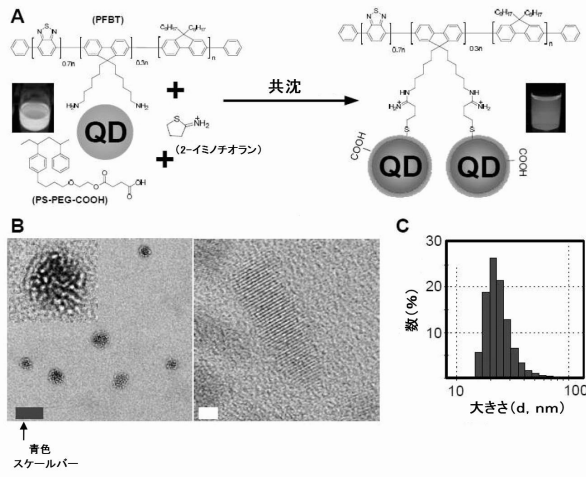


FIG. 26

【図 27】

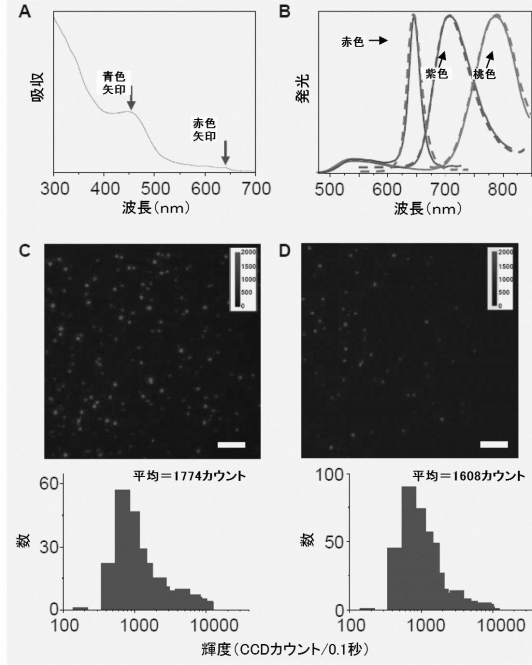


FIG. 27

【図 28】

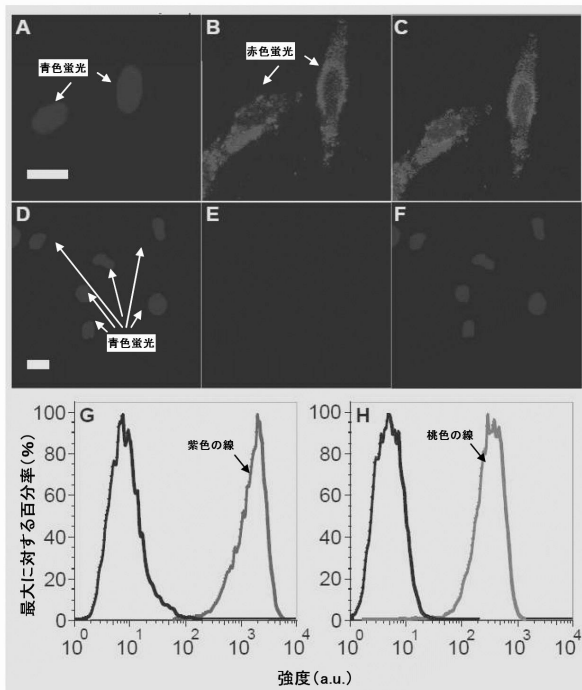


FIG. 28

【図 29 A】

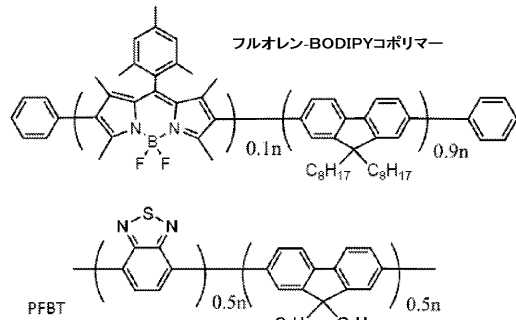


FIG. 29A

【図 29 B】

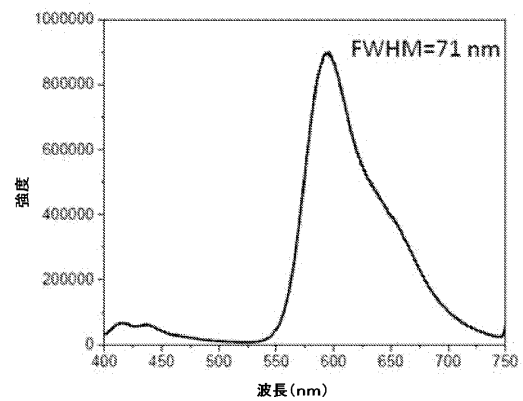


FIG. 29B

【 29 C 】

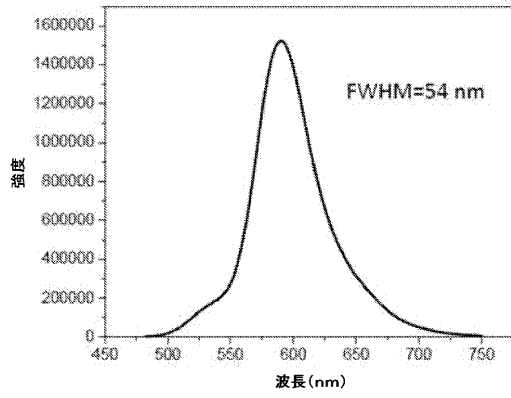


FIG. 29C

【 29 D 】

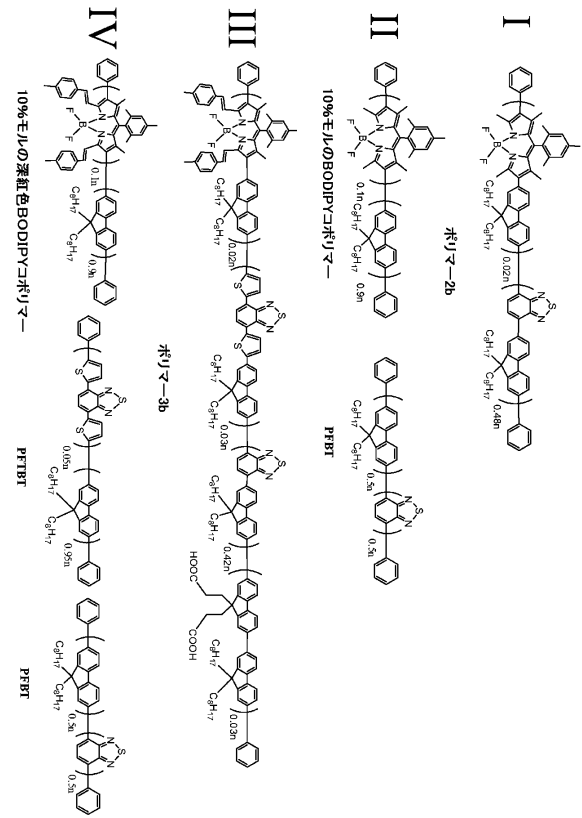


FIG. 29D

【 29 E 】

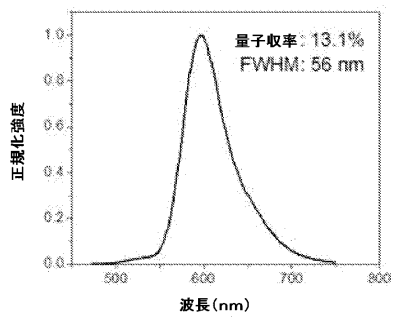


FIG. 29E

【 29 G 】

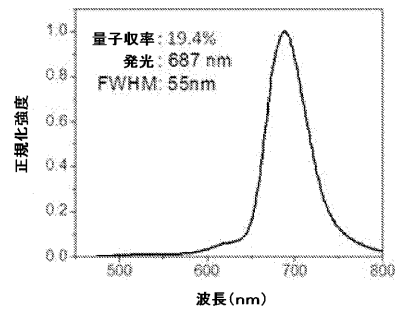


FIG. 29G

【 29 F 】

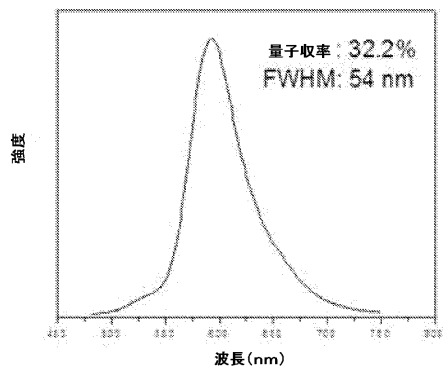


FIG. 29F

【 29 H 】

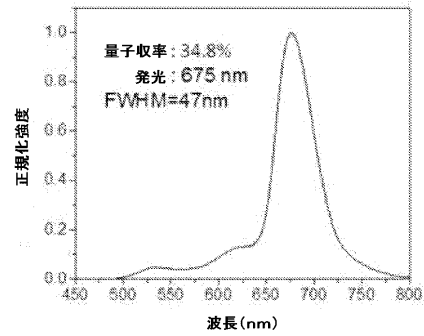
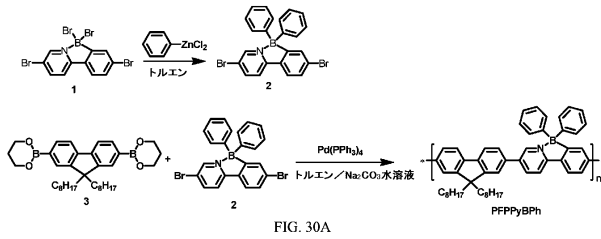
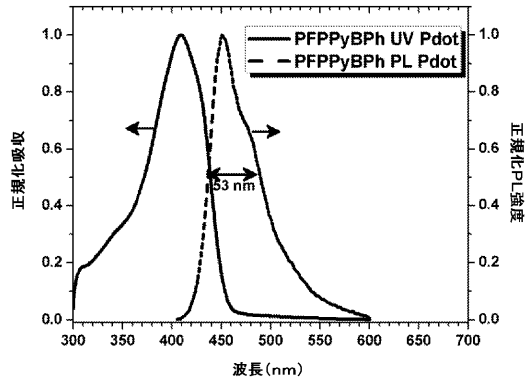


FIG. 29H

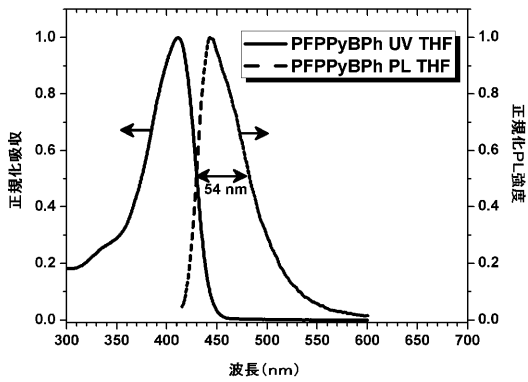
【図30A】



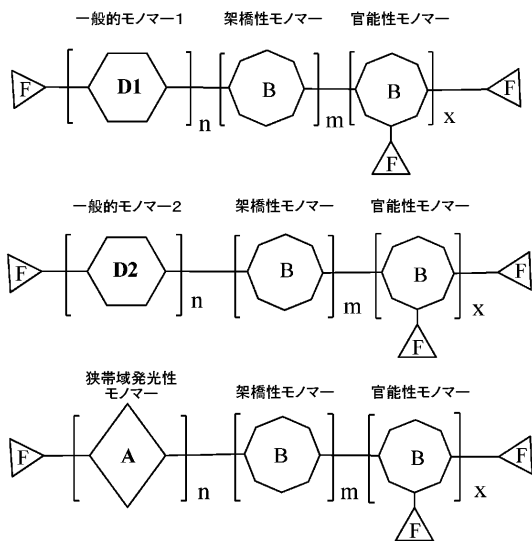
【図30C】



【図30B】



【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】

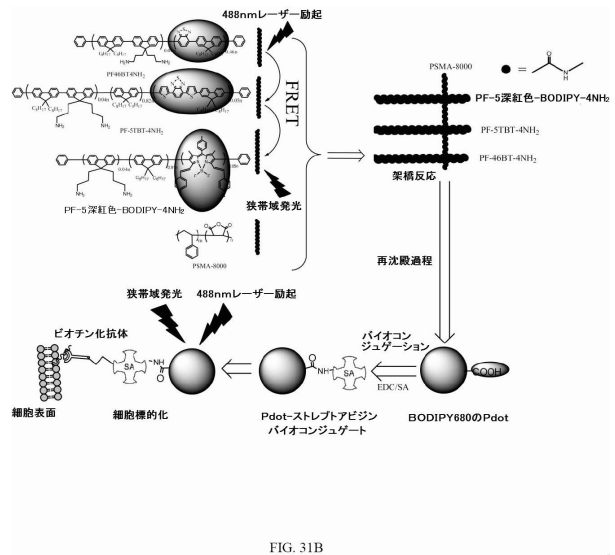
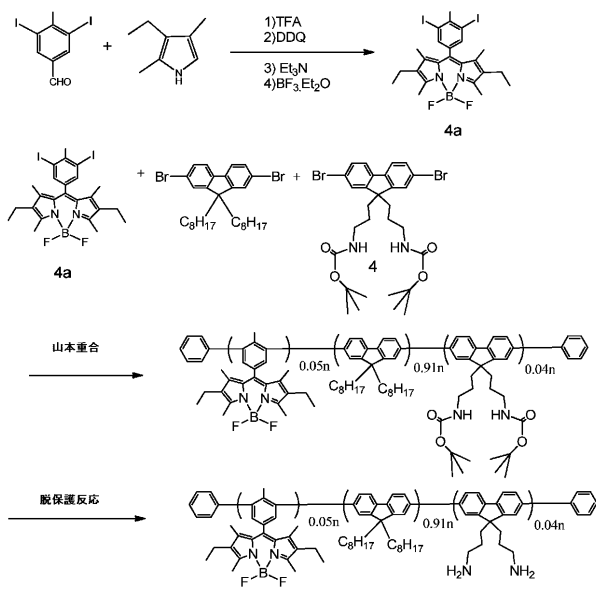
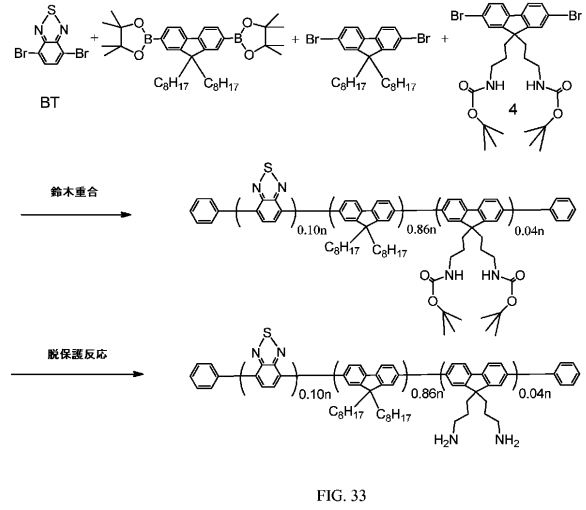


FIG. 31B

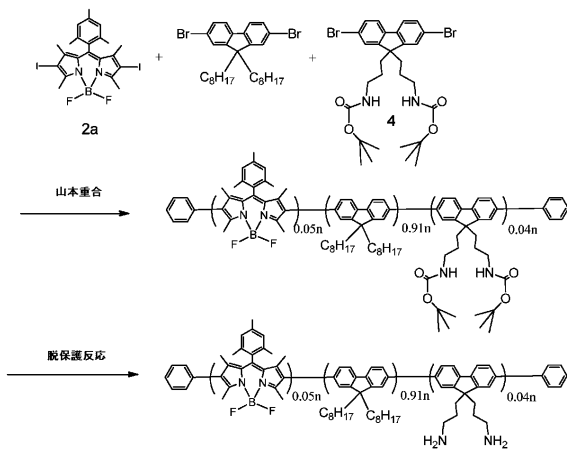
【 図 3 2 】



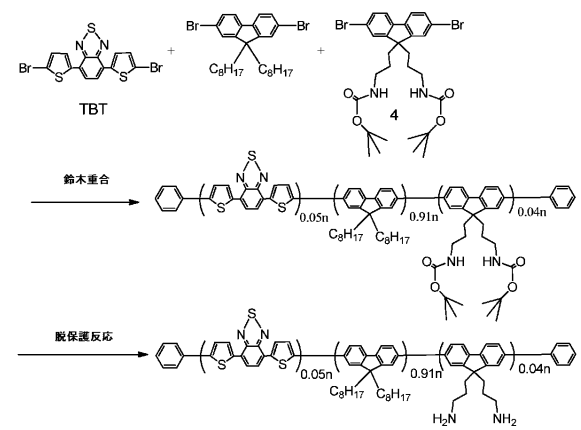
【 図 3 3 】



【 図 3 4 】



【 図 3 5 】



【 図 3 6 】

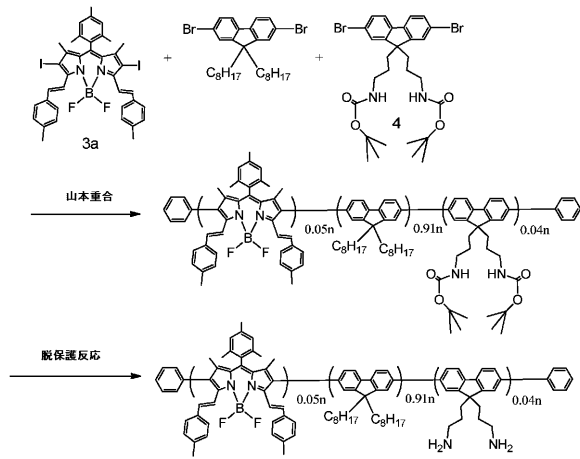


FIG. 36

【 図 3 7 】

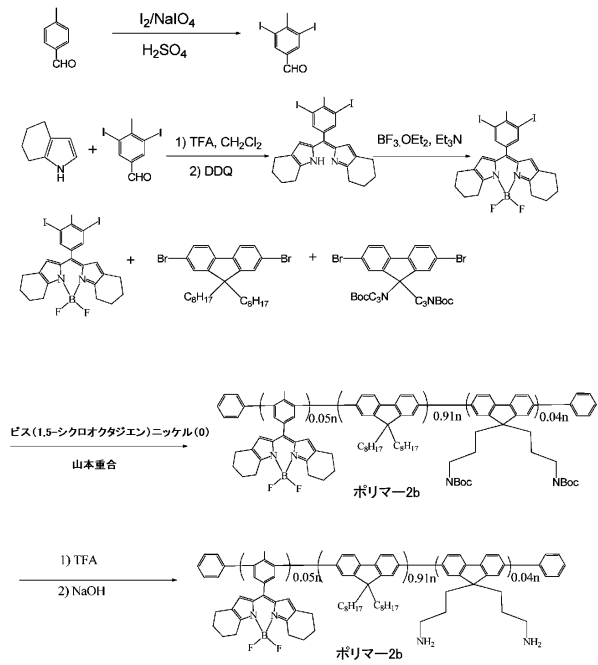


FIG. 37

【 図 3 8 】

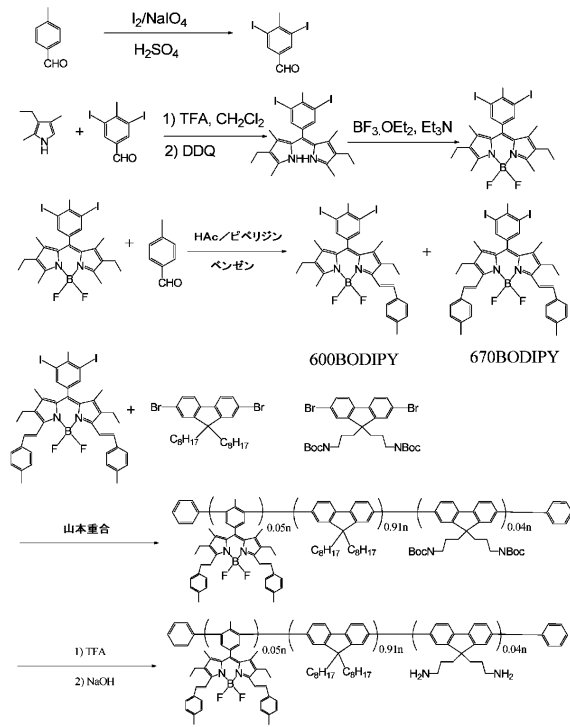


FIG. 38

【 図 3 9 】

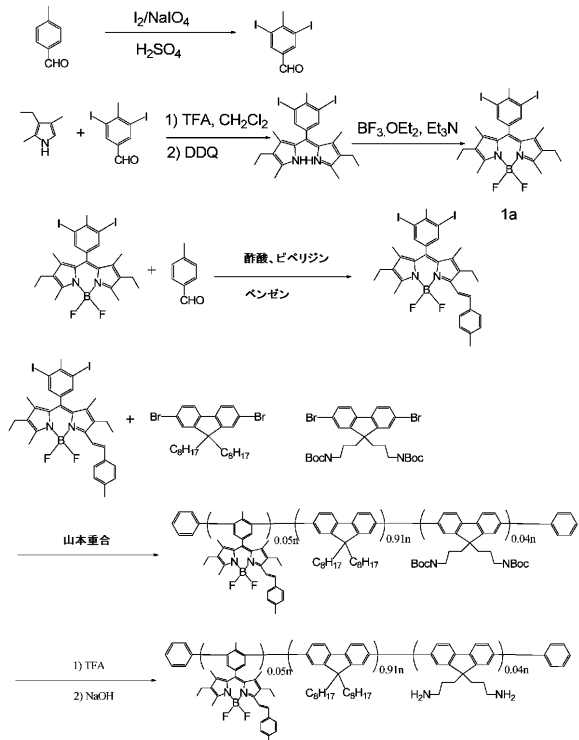


FIG. 39

【 図 4 0 】

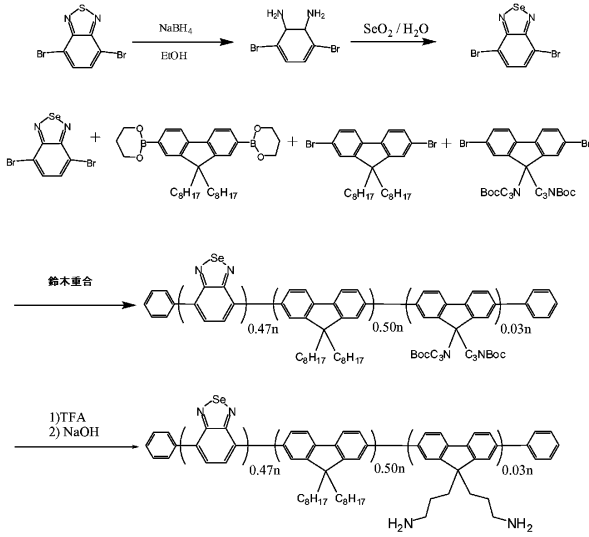


FIG. 40

【 図 4 1 A 】

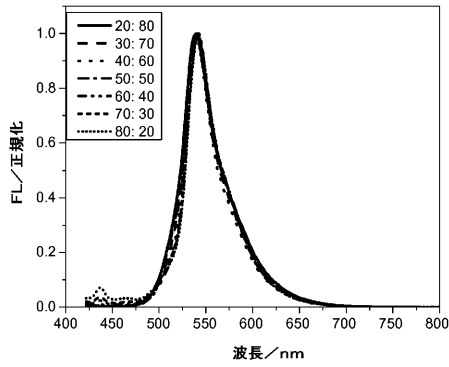
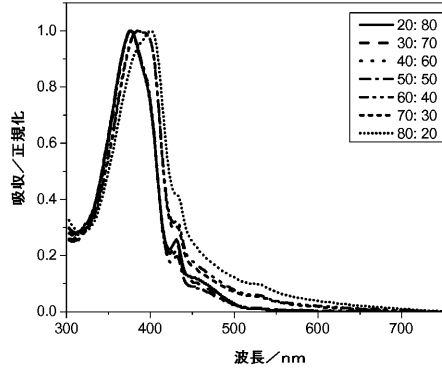


FIG. 41A

【 図 4 1 B 】

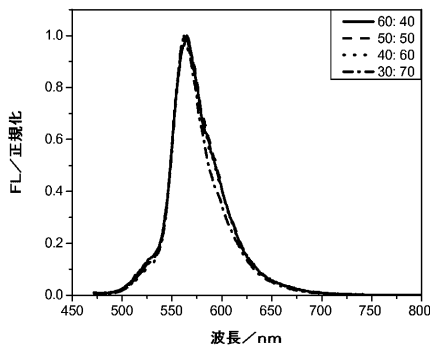
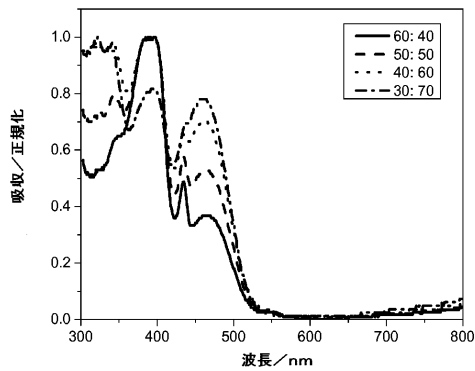


FIG. 41B

【 図 4 1 C 】

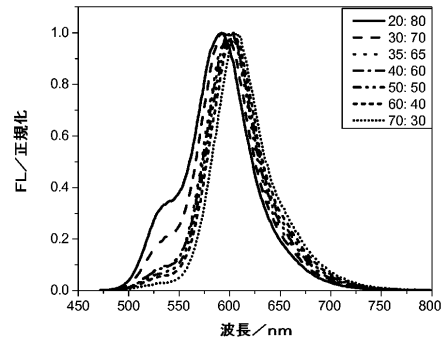
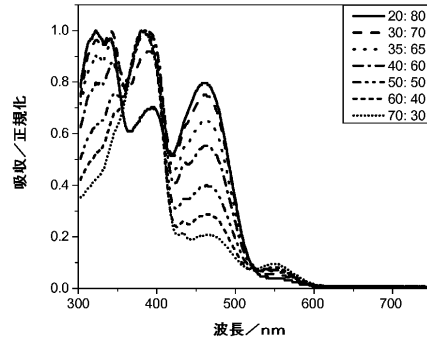


FIG. 41C

【 図 4 1 D 】

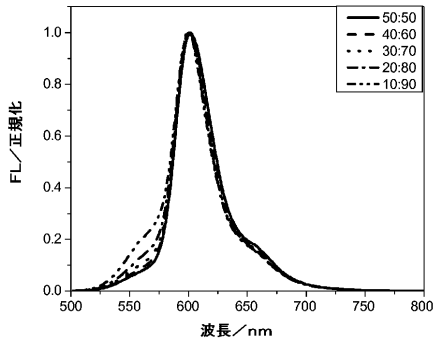
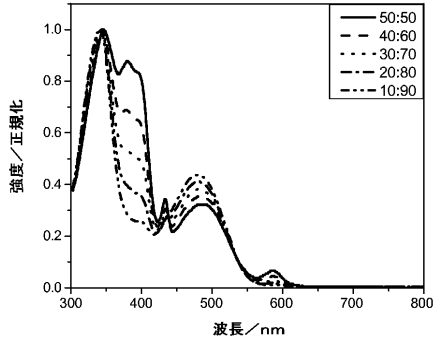


FIG. 41D

【 図 4 1 E 】

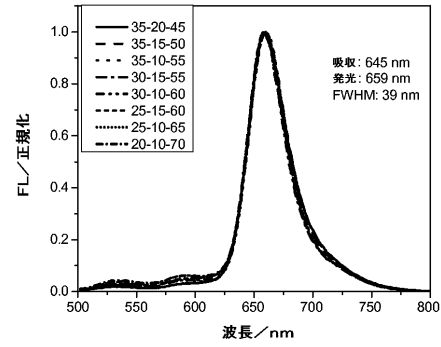
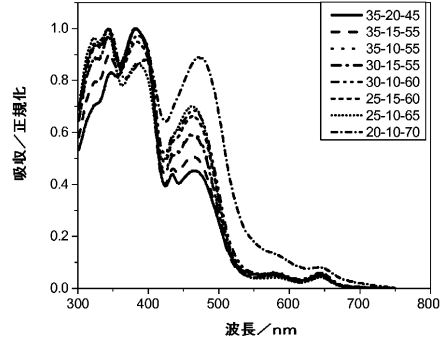


FIG. 41E

【 図 4 1 F 】

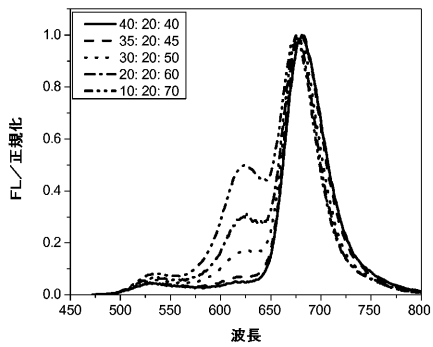
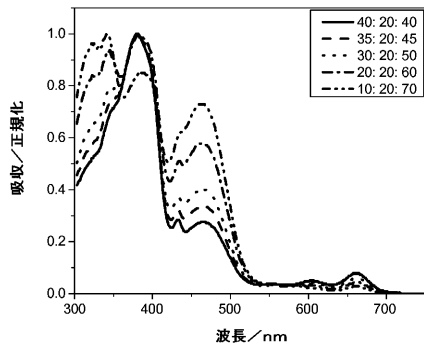


FIG. 41F

【 図 4 2 A 】

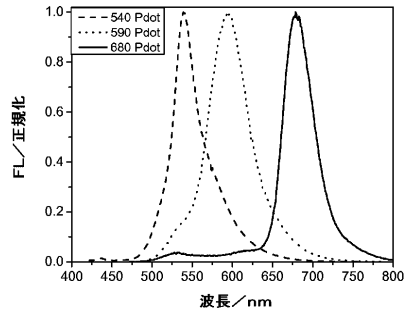
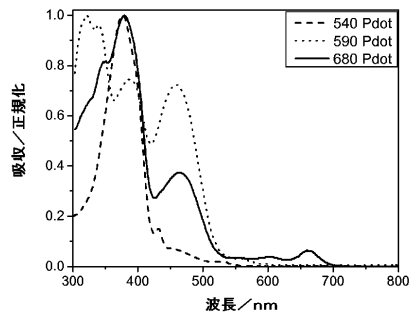


FIG. 42A

【 図 4 2 B 】

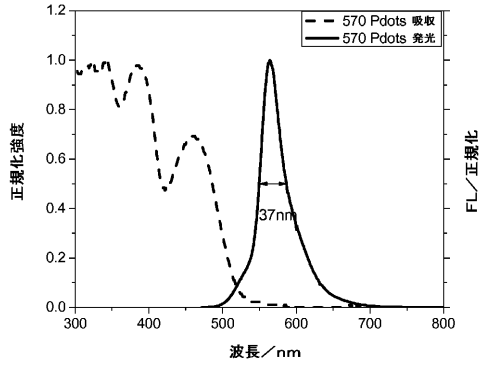


FIG. 42B

【 図 4 2 D 】

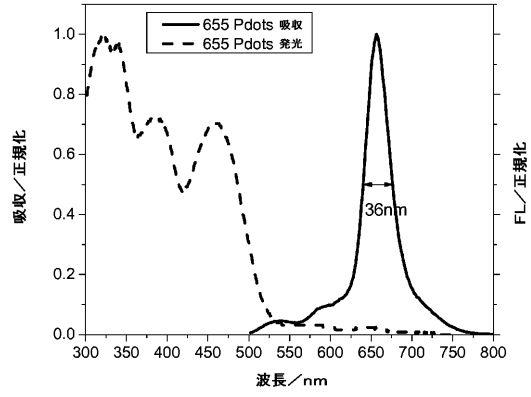


FIG. 42D

【 図 4 2 C 】

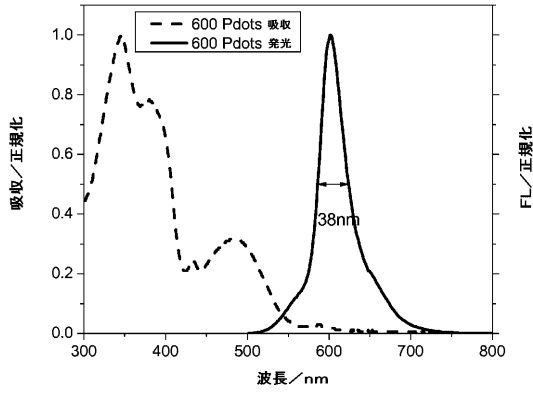


FIG. 42C

【 図 4 3 】

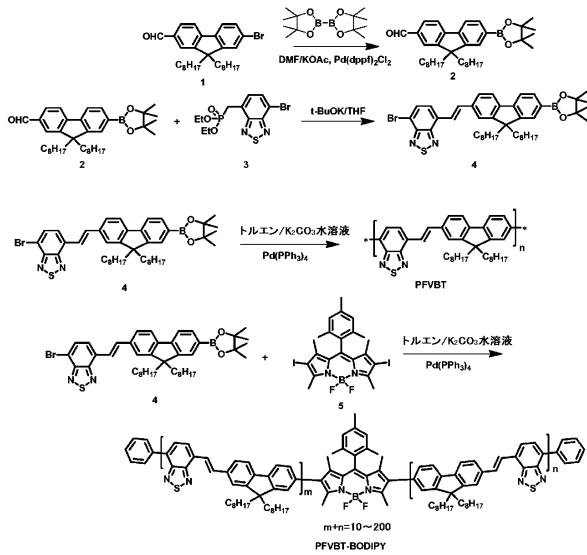


FIG. 43

【 図 4 4 A 】

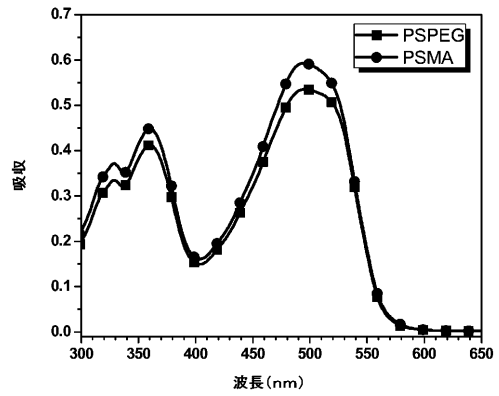


FIG. 44A

【 図 4 4 B 】

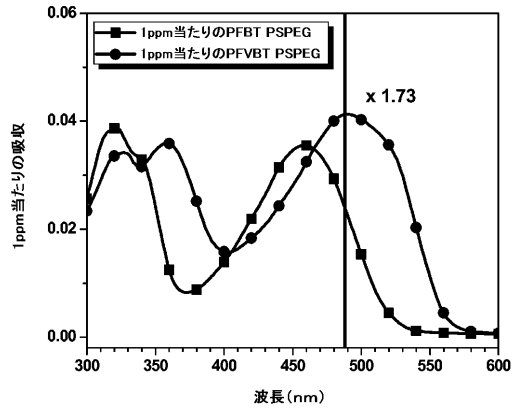


FIG. 44B

【 図 4 4 C 】

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

FIG. 44C

【 図 4 5 A - 1 】

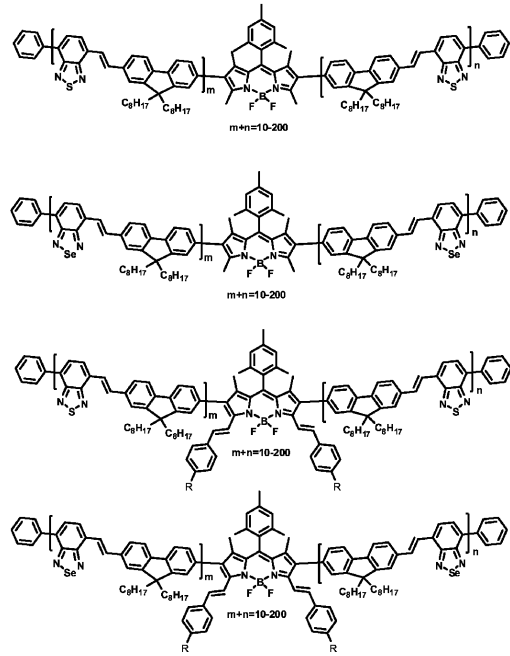


FIG. 45A

【 図 4 5 A - 2 】

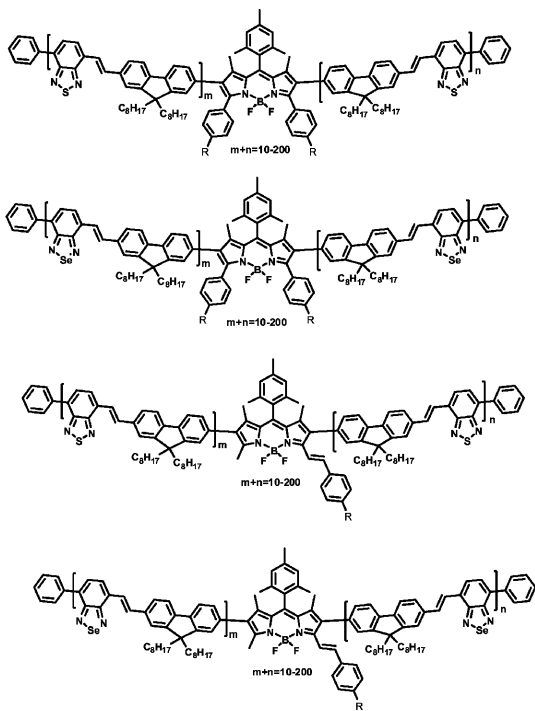


FIG. 45A CONT.

【 図 4 5 B - 1 】

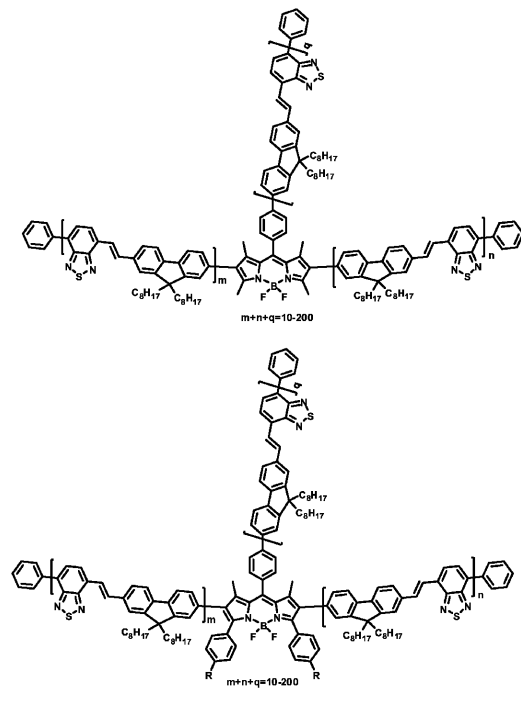


FIG. 45B

【 4 5 B - 2 】

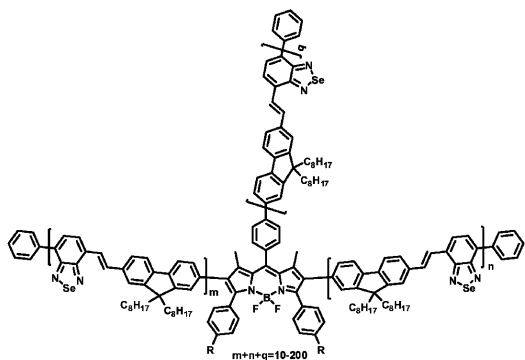
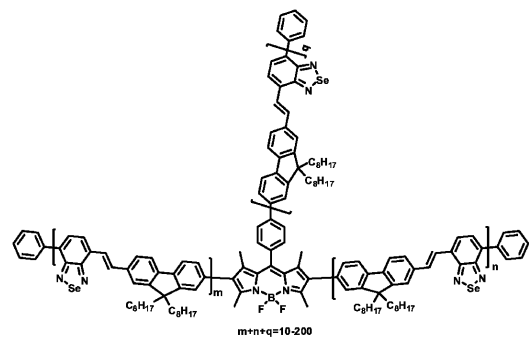


FIG. 45B CONT.

【 4 5 C - 1 】

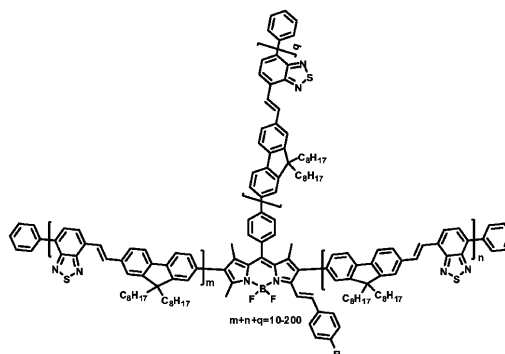
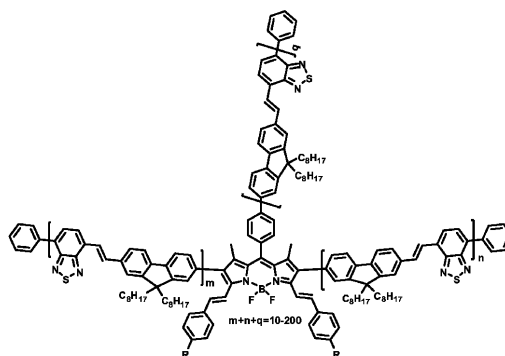


FIG. 45C

【 4 5 C - 2 】

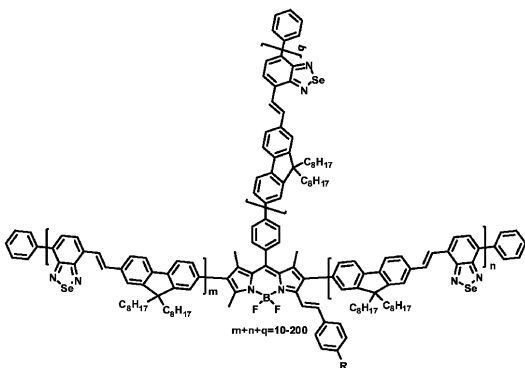
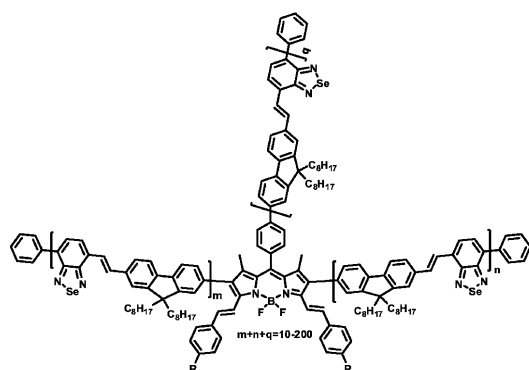


FIG. 45C CONT.

【 4 6 】

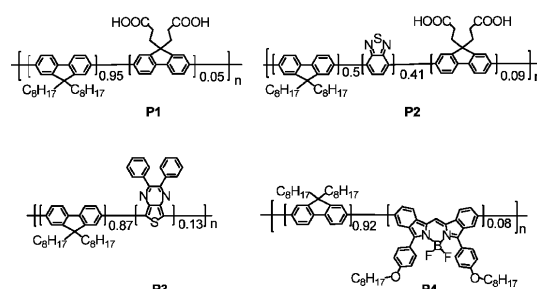


FIG. 46

【 4 7 A 】

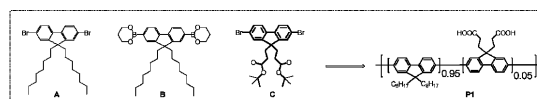


FIG. 47A

【 4 7 B 】

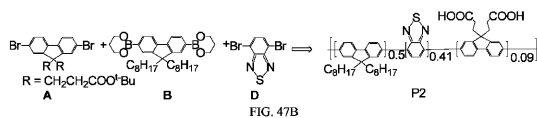


FIG. 47B

【 図 47 C 】

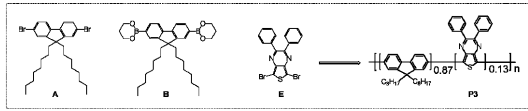


FIG. 47C

【 図 47 D 】

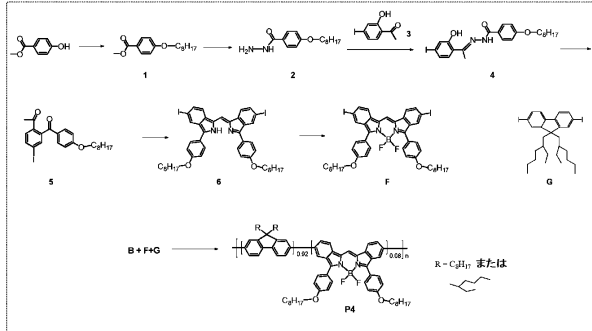


FIG. 47D

【 図 48 】

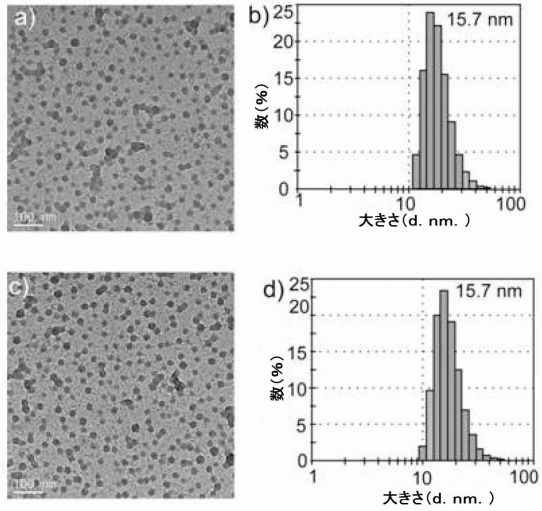


FIG. 48

【 図 49 】

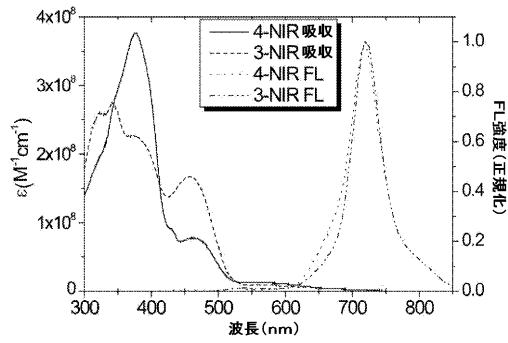


FIG. 49

【 図 50 】

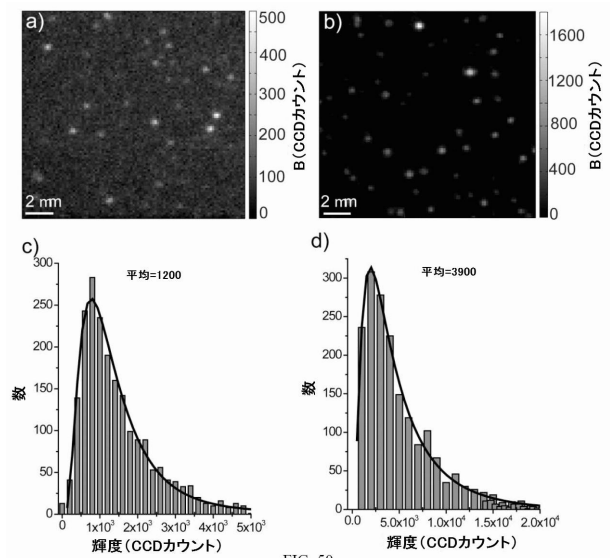


FIG. 50

【 図 5 1 】

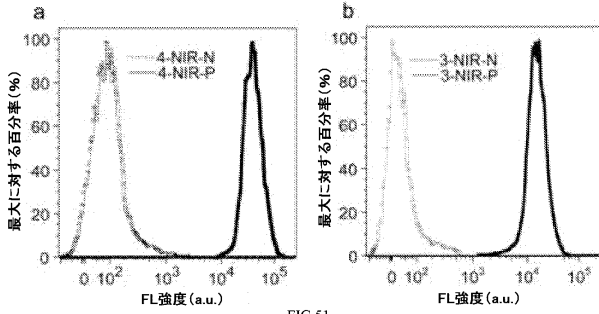


FIG.51

【 図 5 2 】

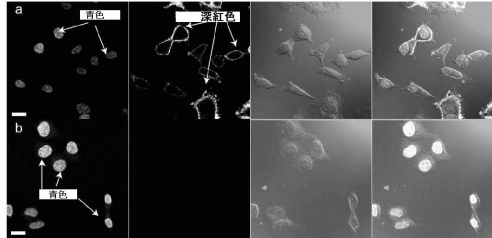


FIG.52

【 図 5 3 】

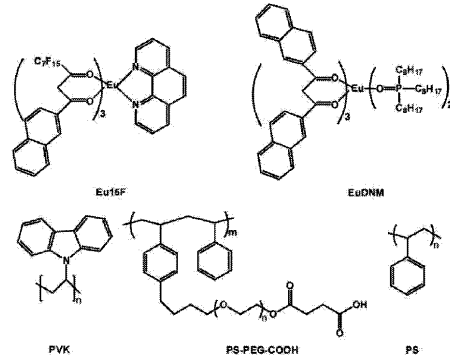


FIG.53

【 図 5 4 】

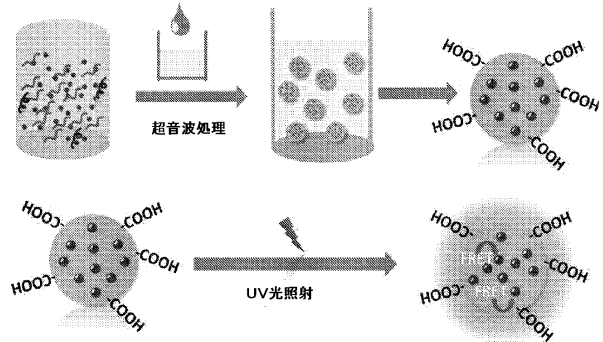


FIG.54

【 図 5 5 】

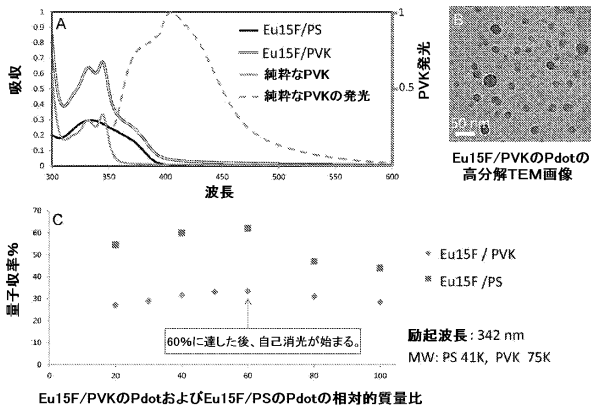


FIG.55

【 図 5 7 】

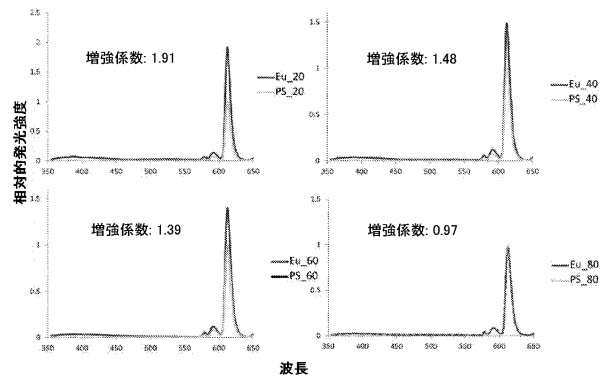


FIG.57

【 図 5 6 】

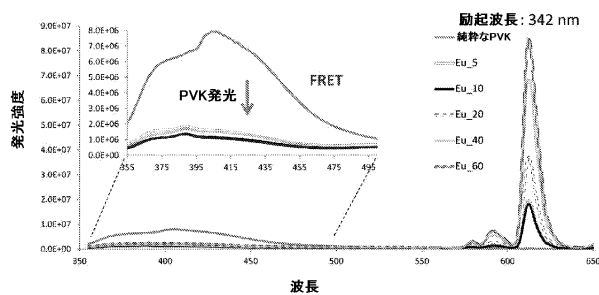


FIG.56

【 図 5 8 】

2. ユーロピウム錯体: EuDNM

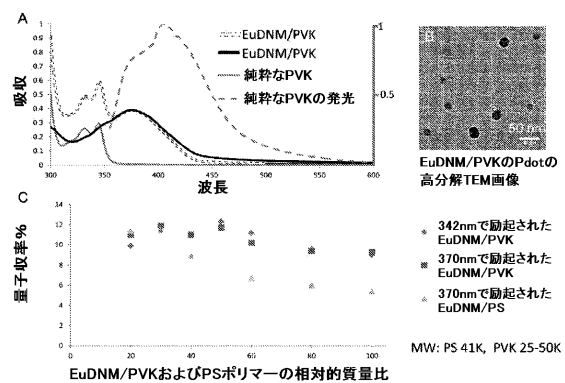


FIG.58

【図 59】

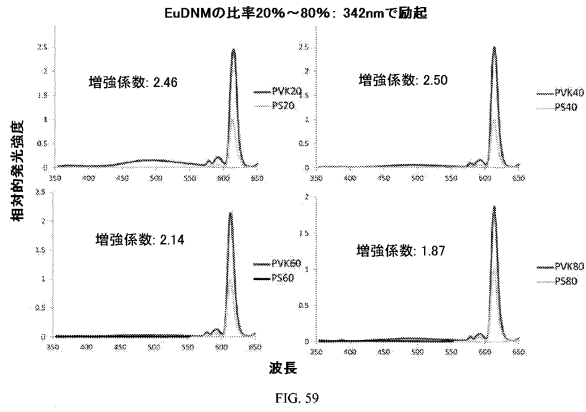


FIG. 59

【図 60】

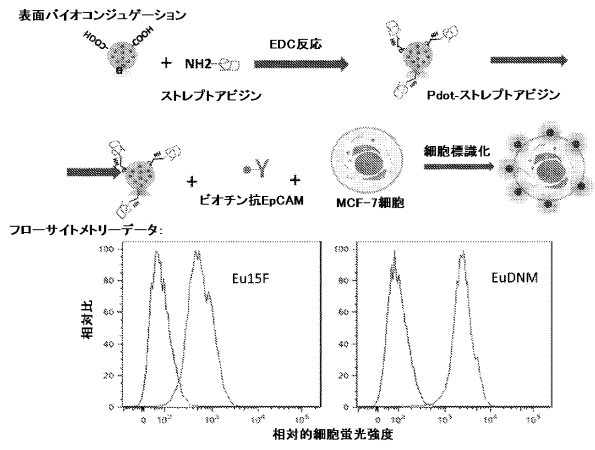


FIG. 60

【図 61】

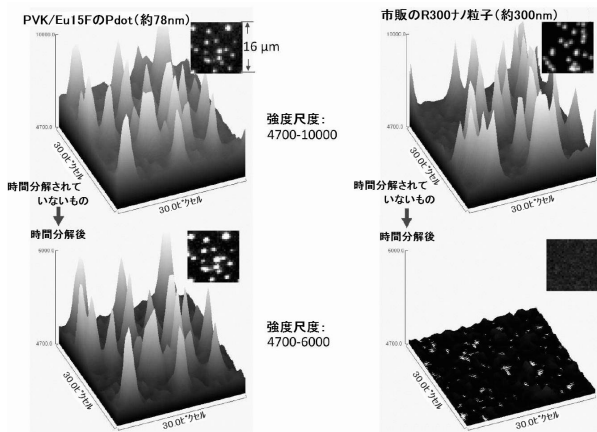


FIG. 61

【図 62】

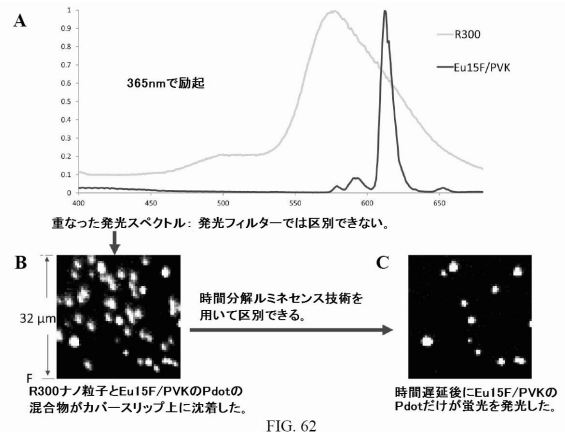
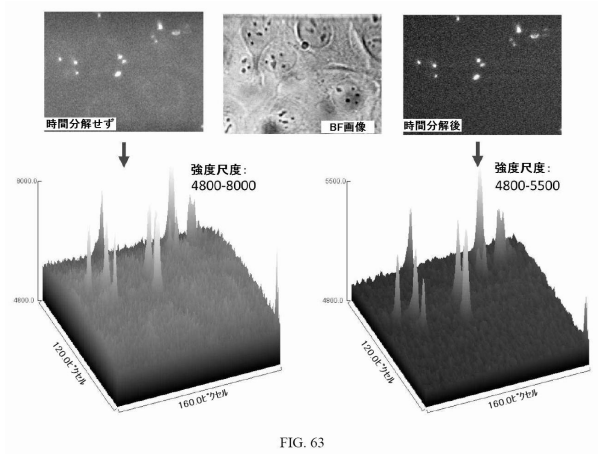


FIG. 62

【 図 6 3 】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 61/12 (2006.01) G 0 1 N 33/58 Z
 C 0 7 F 5/02 (2006.01) C 0 8 G 61/12
 C 0 7 F 5/02 D
- (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 チウ, ダニエル ティー .
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 1 5 , シアトル, 4 0 ティーエイチ アベニュー エヌ
 イー 7 0 0 9
- (72)発明者 ウー, チャンフェン
 中華人民共和国 1 3 0 0 1 2 チャンチュン, チアンジン ストリート 2 2 5 5
- (72)発明者 ロン, ユー
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 1 5 , シアトル, エヌイー 8 8 ティーエイチ ストリ
 ート 3 2 2 0
- (72)発明者 ジャン, ヨン
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 2 5 , シアトル, エヌイー 1 2 3 アールディー スト
 リート 3 1 1 8 , アpartment 3 6
- (72)発明者 ウー, イ-チェ
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 2 5 , シアトル, 2 8 ティーエイチ アベニュー エヌ
 イー 1 2 3 1 6 , アpartment 4 1 5
- (72)発明者 チャン, ヤン-シアン
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 1 5 , シアトル, 1 0 ティーエイチ ピーアイ エヌイ
 ー 1 2 0 1 2 , ディー2 0 1
- (72)発明者 ジャン, シュアンジュン
 スウェーデン国 エス-5 8 3 3 4 リンコピング, トロスカレガタン 1 0 . 1 1 0
- (72)発明者 ユー, ジアンボ
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 , シアトル, 1 6 ティーエイチ アベニュー エヌ
 イー 4 5 5 0 , アpartment 1 5
- (72)発明者 スン, ウェイ
 アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 , シアトル, 2 2 エヌディー アベニュー エヌイ
 ー 4 7 6 0 , アpartment 6

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 Cliferson Thivierge, Aurore Loudet, and Kevin Burgess, Brilliant BODIPY-Fluorene Copolymers with Dispersed Absorption and Emission Maxima, *Macromolecules*, 2 0 1 1 年 5 月 2 4 日, Vol.44, Issue 10, pp.4012-4015

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 6 1 / 1 0
 A 6 1 K 4 9 / 0 0
 C 0 8 G 6 1 / 1 2
 C 0 9 K 1 1 / 0 6
 G 0 1 N 2 1 / 6 4
 G 0 1 N 3 3 / 5 8

C07F 5/02
CAplus/REGISTRY(STN)