

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144666号  
(P5144666)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.

C01B 13/36 (2006.01)  
C07C 65/21 (2006.01)

F 1

C01B 13/36  
C07C 65/21

C

請求項の数 2 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2009-528532 (P2009-528532)  
 (86) (22) 出願日 平成19年9月19日 (2007.9.19)  
 (65) 公表番号 特表2010-504267 (P2010-504267A)  
 (43) 公表日 平成22年2月12日 (2010.2.12)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/078827  
 (87) 國際公開番号 WO2008/036700  
 (87) 國際公開日 平成20年3月27日 (2008.3.27)  
 審査請求日 平成22年9月15日 (2010.9.15)  
 (31) 優先権主張番号 60/826,146  
 (32) 優先日 平成18年9月19日 (2006.9.19)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鑄型化された金属酸化物粒子及び製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属酸化物粒子の製造方法であって、

a )

コア有機材料、

化学的に開裂されることが可能な第1の連結基を介して前記コア有機材料に結合した第1のデンドロンであって、少なくとも2つの第1架橋性基を有する第1デンドロン、及び  
 化学的に開裂されることが可能な第2の連結基を介して前記コア有機材料に結合した第2のデンドロンであって、少なくとも2つの第2架橋性基を有する第2デンドロンを含む  
 デンドリマーを提供すること；

b ) 前記第1架橋性基と前記第2架橋性基とを反応させることによって架橋されたデンドリマーを形成すること；

c ) 前記第1連結基と前記第2連結基の両方を化学反応によって開裂すること；

d ) 前記コア有機材料又はその誘導体を、架橋されたデンドリマーから除去して、内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーを形成すること；

e ) 前記コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中で、金属含有前駆体を前記内部末端基と反応させることによって、結合金属含有前駆体を形成すること；及び

f ) 前記結合金属含有前駆体を反応させて、前記コア抜きされたデンドリマーの前記中央領域の中に金属酸化物粒子を含む複合粒子を形成すること、を含む方法。

## 【請求項 2】

10

20

複合粒子であって、

有機材料を含まない中央内部領域を取り囲んでいる架橋されたデンドロンからなるコア抜きされたデンドリマー、及び

前記コア抜きされたデンドリマーの中の金属酸化物粒子を含む複合粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許出願第60/826,146号(2006年9月19日出願)に対する優先権を主張するものであり、その開示は本明細書において参考としてその全体が組み込まれる。

10

【背景技術】

【0002】

ナノメートルサイズ範囲(例えば、1~100ナノメートル又は1~10ナノメートル)の金属酸化物粒子は、触媒、電子デバイス、及びセンサーなどの多様な用途において関心が高まっている。しかしながら、このサイズ範囲の金属酸化物粒子を調製するために用いられる方法の多くには問題がある。

【0003】

ナノメートルサイズ範囲の金属酸化物粒子は、各種条件下にて金属含有前駆体を反応させることにより調製されてきた。例えば、酸化スズナノ粒子は、例えば、「科学と工業」(中許(Nakamoto)ら著、78巻、503ページ、2004年)に記載されているような、有機金属前駆体の熱分解; 例えば、「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」(ブリオワ(Briois)ら著、16巻、3885ページ、2004年)に記載されているような、ゾル-ゲル・プロセス; 例えば、「ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリーB(J. Phys. Chem. B)」(ジャン(Jiang)ら著、109巻、8774ページ、2005年)に記載されているような、 $\text{SnCl}_2$ の酸化; 例えば、「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」(ズー(Zhu)ら著、12巻、2557ページ、2000年)に記載されているような、音響化学; 及び、例えば、「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」(シェン(Shen)ら著、58巻、3761ページ、2004年)に記載されているような、ハイドロサーマル・プロセス; などの様々な技術を使用して製造されてきた。

20

【0004】

その他の金属酸化物、例えば酸化亜鉛は、例えば、「米国化学会誌(J. Am. Chem. Soc.)」(スパンヘル(Spanhel)、アンダーソン(Anderson)共著、113巻、2826ページ、1991年)にて記載されているような、金属塩が水酸化物イオンと反応する溶液相法によって調製されてきた。これらの方法において、粒径制御のためには、結晶粒粗大化、配向結合、及び凝集などのプロセスの使用と同様に、過飽和溶液からの核生成速度及び成長速度の制御が必要である。

30

【0005】

これらの方法は、ナノメートルサイズ範囲(通常、10ナノメートルより大きい)の粒子製造には効果的ではあるが、通常、粒子表面が不動態化(即ち、表面官能基化)されている。不動態化された金属酸化物は、触媒又は検出などの用途において、非不動態化金属酸化物よりも効果に劣る傾向がある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ナノメートルサイズ範囲の金属酸化物粒子は、樹枝状構造内にて調製されてきた。樹枝状構造は、可溶性金属オキソアニオン塩からの金属オキソアニオンで充填され、次に反応して、金属酸化物粒子が製造される。これらの金属酸化物粒子は、典型的には、樹枝状構造内の官能基によって外表面に配位される。このような配位は、触媒又は検出などの各種

50

用途についての金属酸化物粒子の実用性に悪影響を及ぼすことがある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

金属酸化物粒子及びナノメートルサイズ範囲の金属酸化物粒子の製造方法が開示される。より具体的には、金属酸化物粒子は、コア有機材料（例えば、ゼロ世代材料）又はコア有機材料に加えて他のより下位の世代材料が除去された、架橋された樹枝状構造内に形成される。

【0008】

第1の態様では、金属酸化物粒子の製造方法が提供される。この方法は、コア有機材料を含有するデンドリマーと、化学的に開裂可能な第1連結基を介してコア有機材料に結合した第1デンドロンと、化学的に開裂可能な第2連結基を介してコア有機材料に結合した第2デンドロンとを提供することを含む。第1デンドロンは少なくとも2つの第1架橋性基を有するとともに、第2デンドロンは少なくとも2つの第2架橋性基を有する。この方法は更に、第1架橋性基と第2架橋性基とを反応させることによって架橋されたデンドリマーを形成すること；化学反応によって第1連結基と第2連結基の両方を開裂すること；コア有機材料又はその誘導体を、架橋されたデンドリマーから除去して、内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーを形成すること；コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中で、金属含有前駆体を少なくとも1つの内部末端基と反応させることによって、結合金属含有前駆体を形成すること；及び結合金属含有前駆体を反応させて、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に金属酸化物粒子を形成すること、を含む。

10

【0009】

第2の態様では、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に金属酸化物粒子を含む複合粒子が提供される。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を取り囲む架橋されたデンドロンを有し、該中央内部領域は有機物質を含まない。

【0010】

第3の態様では、有機マトリックス及び該有機マトリックス内の複合粒子を含む組成物が提供される。この複合粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に金属酸化物粒子を含む。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を取り囲む架橋されたデンドロンを有し、該中央内部領域は有機物質を含まない。

20

【0011】

用語「デンドロン」とは、単一の分子鎖を2つ以上の分子鎖に分割する複数の分子分枝基を有する分子構造を指す。追加の分枝基は、既に分割された分子鎖を更に分割することができる。分子鎖は、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせであることができる。

30

【0012】

用語「デンドリマー」又は「樹枝状構造」とは、中央分子種（即ち、コア有機材料）に結合した少なくとも2つのデンドロンを含む分子構造を指す。

【0013】

用語「架橋されたデンドリマー」とは、1つのデンドロンの少なくとも2つの分子鎖が、1つ以上の他のデンドロンの分子鎖に架橋されているデンドリマーを指す。所望により、1つのデンドロン内の分子鎖は、同一デンドロン内の別の分子鎖と架橋されていることができる。架橋は、分子鎖の長さに沿うことができ、あるいはデンドロン分子鎖の外周にあることができる。

40

【0014】

用語「コア抜きされたデンドリマー」とは、化学的に反応して内部領域を除去された、架橋されたデンドリマーを指す。即ち、コア有機材料（即ち、中央分子種）又はその誘導体が、架橋されたデンドリマーから除去されて、コア抜きされたデンドリマーが形成されている。コア抜きされたデンドリマーは、部分的に中空である架橋された高分子球体に類似し得る（即ち、コア抜きされたデンドリマーの中央領域は中空であり、有機材料を含まない）。

50

## 【0015】

用語「配位している」又は「配位」とは、2つの種の間の共有結合であって、種の1つが両方の電子を供与している結合を形成することを指す。このような結合は、場合により、「半極性結合 (dative bond)」として、「配位共有結合 (coordinative covalent bond)」として、「配位結合 (coordinative bond)」として、又は「配位された」として称される。

## 【0016】

用語「水素結合」とは、高度に分極した結合（例えば、O - H又はN - H）の水素と、隣接分子内又は別の官能基内にある小さな電気陰性原子（例えば、フッ素、酸素、又は窒素）の孤立電子対との静電相互作用を意味する。

10

## 【0017】

用語「イオン結合」とは、反対電荷のイオンの静電相互作用を指す。

## 【0018】

用語「ファン・デル・ワールス力」とは、1つの原子又は分子の双極子モーメントの一時的变化によって引き起こされ、同様な変化を隣接原子又は分子に引き起こす、原子又は非極性分子間の弱い引力を指す。

## 【0019】

用語「アシル」とは、式 - (CO)R<sup>a</sup>の一価の基を意味し、式中、R<sup>a</sup>はアルキル、アリール、又は複素環基であり、また、本明細書で用いられる(CO)は、炭素が二重結合で酸素に結合していることを指す。

20

## 【0020】

用語「アシルオキシ」とは、式 - O(CO)R<sup>a</sup>の一価の基を指し、式中、R<sup>a</sup>は、アルキル、アリール、又は複素環基である。

## 【0021】

用語「アシルオキシカルボニル」とは、式

- (CO)O(CO)R<sup>a</sup>の一価の基を指し、式中、R<sup>a</sup>はアルキル、アリール、又は複素環基である。

## 【0022】

用語「アルキル」とは、アルカンから形成される一価の基を指し、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせである基を含む。アルキル基は、典型的には、1~30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキル基は、1~20個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びエチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。アルキル基は、非置換であることも、あるいは、例えば、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノ、アリール、又はハロ基から選択される1つ以上の置換基で置換されていることもできる。

30

## 【0023】

用語「アルコキシ」とは、式 - OR<sup>b</sup>の一価の基を意味し、式中、R<sup>b</sup>はアルキルである。

40

## 【0024】

用語「アミノ」とは、式 - NH<sub>2</sub>の一価の基を指し、式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環基である。

## 【0025】

用語「アリール」とは、一価の芳香族炭素環ラジカルを指す。アリールは、1つの芳香族環を有することができ、又は芳香族環に結合若しくは縮合した、5つ以下の炭素環構造を含むことができる。その他の環状構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであることができる。アリール基の例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられるが、これらに限定されない

50

。アリール基は、非置換であること、あるいは、例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシ、アミノ、又はこれらの組み合わせから選択される、例えば、1つ以上の置換基で置換されていることができる。

## 【0026】

用語「ボロノ」とは、式 - B ( OH )<sub>2</sub> の基を指す。

## 【0027】

用語「カルボニル」とは、式 - ( CO ) - の二価の基を指し、式中、炭素と酸素との間に二重結合がある。

## 【0028】

用語「カルボキシ」とは、式 - ( CO ) OH の一価の基を意味する。

10

## 【0029】

用語「クロロホスホノ」とは、式

- OP ( O ) ( OR<sup>c</sup> ) Cl の一価の基を指し、式中、 R<sup>c</sup> は、水素、アルキル、アリール、又は複素環である。

## 【0030】

用語「クロロホスフィート」とは、式 - OP ( OR<sup>c</sup> ) Cl の一価の基を指し、式中、 R<sup>c</sup> は、水素、アルキル、アリール、又は複素環である。

## 【0031】

用語「クロロスルホニル」とは、式 - SO<sub>2</sub> Cl の一価の基を指す。

20

## 【0032】

用語「クロロシリル」とは、式 - Si R<sup>d</sup> Cl の一価の基を指し、式中、各 R<sup>d</sup> は独立して、アルキル、アリール、又はアルコキシである。

## 【0033】

用語「ホルミル」とは、式 - ( CO ) H の一価の基を指す。

## 【0034】

用語「ハロ」とは、式 - F、 - Cl、 - Br、又は - I の一価の基を指す。

## 【0035】

用語「ハロカルボニル」とは、式

- ( CO ) X の一価の基を指し、式中、 X はハロである。クロロカルボニルは、ハロカルボニル基の一例である。

30

## 【0036】

用語「複素環」又は「複素環式」とは、芳香族又は非芳香族であるとともに、O、N、S、P、又はSiから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有する、環状基又は環式化合物を指す。複素環基又は複素環式化合物は、1つの環を含むことができ、あるいは、縮合又は連結した、5つ以下の環、4つ以下の環、3つ以下の環、又は2つの環（ここで、少なくとも1つの環がヘテロ原子を含有する）を含むことができる。例示的な複素環基又は複素環式化合物は、20個以下の炭素原子、15個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、又は5個以下の炭素原子及び5個以下のヘテロ原子、4個以下のヘテロ原子、3個以下のヘテロ原子、又は2個以下のヘテロ原子を含有する。いくつかの複素環基は、1個、2個、又は3個のヘテロ原子を持つ5員環若しくは6員環である。

40

## 【0037】

用語「ヒドロキシ」とは、式 - OH の一価の基を指す。

## 【0038】

用語「イソシアント」とは、式 - NCO の一価の基を指す。

## 【0039】

用語「金属オキソアニオン」とは、金属及び酸素を含有する多原子アニオンを指す。金属オキソアニオンは、塩、酸、又は酸性塩の形態であることができる。

## 【0040】

用語「メルカプト」とは、式 - SH の一価の基を指す。

## 【0041】

50

用語「ホスホノ」とは、式

-  $P(O)(OH)(OR^c)$  の一価の基を指し、式中、 $R^c$  は、水素、アルキル、アリール、又は複素環である。ホスホノ基は、炭素原子に結合している。

【0042】

用語「ホスフェート」とは、式

-  $OP(O)(OH)(OR^c)$  の一価の基を指し、式中、 $R^c$  は、水素、アルキル、アリール、又は複素環である。

【0043】

用語「ホスホンアミノ」とは、式

-  $NHP(O)(OH)(OR^c)$  の一価の基を指し、式中、 $R^c$  は、水素、アルキル 10、アリール、又は複素環である。

【0044】

用語「シラノール」とは、式 -  $SiR^d_2(OH)$  の一価の基を指し、式中、各  $R^d$  は独立して、アルキル、アリール、又はアルコキシである。

【0045】

用語「スルファミノ」は、式 -  $NHS(O)_2(OH)$  の一価の基を指す。

【0046】

本明細書で使用するとき、用語「スルホノ」は、式

-  $S(O)_2(OH)$  の一価の基を指す。

【0047】

本発明の上記要約は、本発明の開示された実施形態又はすべての実施のそれぞれを説明することを意図するものではない。以下の図、「発明を実施するための形態」、及び「実施例」が、これらの実施形態をより具体的に例示する。

【図面の簡単な説明】

【0048】

本発明は、以下の本発明の各種実施形態の詳細な説明を、添付の図面を関連させて考慮することにより、より完全に理解され得る。

【図1A】酸化スズを含有する複合粒子の透過電子顕微鏡写真。

【図1B】酸化スズを含有する複合粒子の透過電子顕微鏡写真。

【図2A】酸化アルミニウムを含有する複合粒子の透過電子顕微鏡写真。

30

【図2B】酸化アルミニウムを含有する複合粒子の透過電子顕微鏡写真。

【図3】酸化亜鉛を含有する、複合粒子及び複合粒子の凝集の透過電子顕微鏡写真。

【0049】

本発明は種々の改良及び代替的な形態をとることが可能であるが、その明細は図面による例示で示され、かつ詳細に説明される。しかしながら、本発明を、記載した特定の実施形態に限定することを意図するものではないことを理解されたい。それどころか、本発明の趣旨及び範囲に収まるすべての改良、均等物、及び代替物を包含することを意図する。

【発明を実施するための形態】

【0050】

コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に金属酸化物粒子を含む複合粒子が記載される。コア抜きされたデンドリマーは、金属酸化物粒子の形成のための鋳型として機能することができ、典型的には、金属酸化物粒子の最大サイズを規定する。

40

【0051】

一態様において、金属酸化物粒子の製造方法が開示される。コア有機材料と、化学的に開裂されることが可能な第1の連結基を介してコア有機材料に結合された第1のデンドロンと、化学的に開裂されることが可能な第2の連結基を介してコア有機材料に結合された第2のデンドロンとを含むデンドリマーが提供される。各デンドロンは少なくとも2つの架橋性基を有する（第1デンドロンは少なくとも2つの第1架橋性基を有するとともに、第2デンドロンは少なくとも2つの第2架橋性基を有する）。少なくとも2つの第1架橋性基と、少なくとも2つの第2架橋性基とを反応させて、架橋されたデンドリマーを形成

50

する。架橋されたデンドリマーの形成後、第1連結基及び第2連結基が、化学反応によって開裂される。コア有機材料又はコア有機材料の誘導体が架橋されたデンドリマーから除去されて、内部末端基を有するコア抜きされたデンドリマーを形成する。結合金属含有前駆体は、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中の少なくとも1つの内部末端基と金属含有前駆体を反応させることによって形成される。次に、結合金属含有前駆体を反応させて、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に金属酸化物粒子を形成する。

【0052】

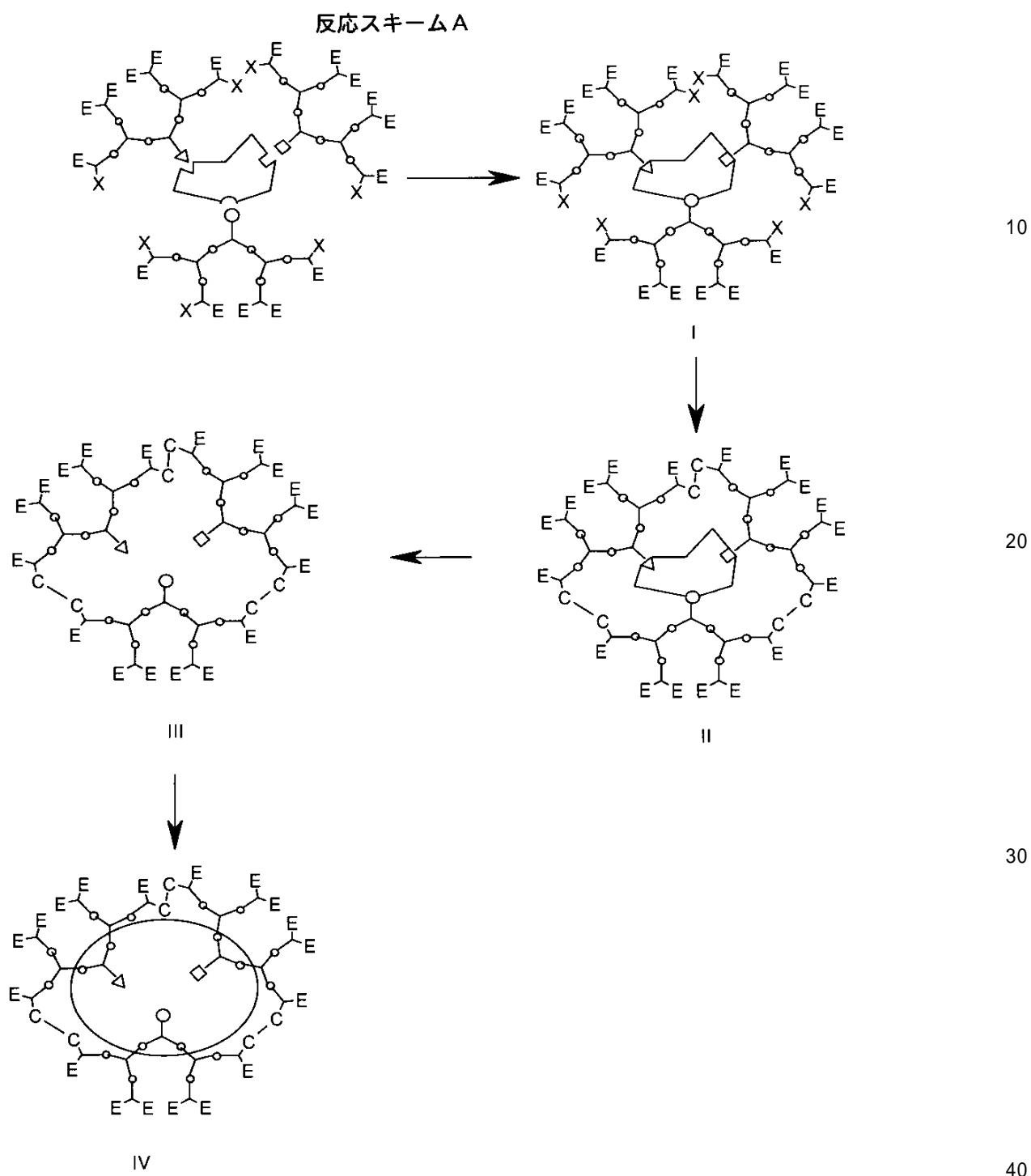
前記方法の一実施形態が、反応スキームA内に概略的に示されている。この反応スキームにおいて、3つのデンドロンが、連結基を介して中央コア有機材料に結合されている。デンドロンのコア有機材料への結合は、デンドリマー（即ち、構造I）の形成をもたらす。連結基（構造Iにおいて、三角形、正方形、及び円の相補的構造によって示されている）は、同一であるか又は異なることができる（例えば、示されているものの場合、これらの連結基は異なっている）。各デンドロンのX基は、架橋性である基を表す（例えば、示されているものの場合、各デンドロンは2つの架橋性基を有する）。E基は、デンドロン内の分枝分子鎖の外周にある末梢基（即ち、コア有機材料から最遠の末端基）を表す。構造IIは、架橋されたデンドリマーを図式的に表す（即ち、2つのデンドロンの間に形成された架橋を表すためにC-C結合が用いられている）。構造IIIは、コア抜きされたデンドリマーを図式的に表す（即ち、コア抜きされたデンドリマーは、架橋されたデンドリマーからコア有機材料を除去され、金属含有前駆体と反応可能な内部末端基を有する）。コア抜きされたデンドリマーの中の内部末端基は、コア有機材料と最初に反応したデンドロン上の基と同じか又は異なることができる。図に示すように、構造III中の円、三角形、及び正方形は、コア抜きされたデンドリマーの内部にある末端基（即ち、内部末端基）を表す。構造IVは、コア抜きされたデンドリマーの内部にある金属酸化物粒子を図式的に表す。

【0053】

10

20

## 【化1】



## 【0054】

金属酸化物粒子の外表面は、コア抜きされたデンドリマーに結合されていない（即ち、金属酸化物粒子の外表面は、コア抜きされたデンドリマーとの配位結合又はイオン結合を含まない）。構造IV中の金属酸化物粒子のサイズは、多くの場合、コア抜きされたデンドリマーの外形寸法以下である。

## 【0055】

コア有機材料（即ち、デンドリマーの中央有機材料）は、脂肪族、芳香族、複素環式、又はこれらの組み合わせであることができ、また、デンドロン上の官能基と反応することによって共有結合を形成することができる少なくとも2つの反応性基を有する。好適なコ

ア有機材料は、多くの場合、100個以下の炭素原子、90個以下の炭素原子、80個以下の炭素原子、70個以下の炭素原子、60個以下の炭素原子、50個以下の炭素原子、40個以下の炭素原子、30個以下の炭素原子、20個以下の炭素原子、又は10個以下の炭素原子を含有する。いくつかのコア有機材料は、少なくとも3つ、少なくとも4つ、少なくとも5つ、少なくとも6つ、少なくとも7つ、又は少なくとも8つの反応性基を含有する。コア有機材料の各反応性基は、デンドロンに対する結合部位であることができる。例示的な反応性基としては、ヒドロキシ、ハロ、カルボキシ、ハロカルボニル、アミノ、メルカブト、スルホノ、スルファミノ、ホスホノ、ホスホンアミノ、アシル、ボロノ、シラノール、クロロシリル、トリフルオロメチルスルホネートシリル、クロロスルホニル、クロロホスホノ、クロロホスフィート、及びイソシアントが挙げられるが、これらに限定されない。10

#### 【0056】

いくつかの実施形態では、コア有機材料は、少なくとも3つの反応性基を有する芳香族化合物を含む。芳香族化合物は、炭素環又は複素環式であることができ、また、複数の環を有することができる。例示的な炭素環芳香族化合物には、1,3,5-トリス-ヒドロキシ-ベンゼン；1,3,5-トリス-ヒドロキシメチル-ベンゼン；1,3,5-トリス-プロモメチル-ベンゼン；1,3,5-ベンゼントリカルボン酸塩化物などのような置換ベンゼン化合物が挙げられる。複数の環を有する例示的な炭素環芳香族化合物には、1,4-ビス[3,5-ジヒドロキシベンゾイルオキシ]ベンゼン；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1,1,1-トリス{4-[4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペントキシ]フェニル}エタン；及びシクロファンが挙げられるが、これらに限定されない。例示的な複素環式芳香族化合物には、5,10,15,20-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-21H,23H-ポルフィン、5,10,15,20-テトラキス(2,6-ジヒドロキシルフェニル)-21H,23H-ポルフィン、及び5,10,15,20-テトラキス(3,5-ジヒドロキシルフェニル)-21H,23H-ポルフィンなどの置換ポルフィン化合物が挙げられる。20

#### 【0057】

その他の実施形態では、コア有機材料は、少なくとも3つの反応性基を有する脂肪族化合物を含む。例示的な脂肪族化合物には、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-プロパン-1,3-ジオール；2,2-ビス-ヒドロキシメチル-プロパン-1,3-ジオール(即ち、ペンタエリスリトール)；1,3-ジブロモ-2,2-ビス-ブロモメチル-ブロパン；3-[3-(2-クロロカルボニル-エトキシ)-2,2-ビス-(2-クロロカルボニル-エトキシメチル(ethyoxyethyl))-プロポキシ]-プロピオニルクロライド；ペンタエリスリトールエトキシレート(即ち、C[CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH]<sub>4</sub>、式中、nは1～10の整数である)；ペンタエリスリトールプロポキシレート(即ち、C[CH<sub>2</sub>[OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>OH]<sub>4</sub>、式中、nは1～10の整数である)などのような置換アルカンが挙げられる。30

#### 【0058】

デンドリマーは、ダイバージェント法又はコンバージェント法を使用して形成することができる。ダイバージェント法では、樹枝状構造は、典型的には、コア有機材料から始めて外方へ放射状にモノマーを順次付加することによって組み上げる。コア有機材料は、ゼロ世代として称することができる。コア有機材料上の全ての反応性部位と反応するのに十分なモノマーが付加された場合、第1世代の樹枝状構造が形成される。少なくとも2つの追加の反応部位を有するモノマーは、単一の分子鎖を2つ又は3つの分子鎖へと分割する分枝基として機能することができる。さらなるモノマーの反復的な付加は、第2、第3、第4、第5、及びより高世代の樹枝状構造をもたらす。コンバージェント法では、デンドロンが合成され、次いでコア有機材料へと共有結合される。40

#### 【0059】

デンドロンは、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合わせであることができ、複数の分枝基を有することができる。デンドロンは、ヘテロ原子を含むことができる。いくつかの50

例示的なデンドロンは、ポリ(エーテル)、ポリ(エステル)、ポリ(チオエーテル)、ポリ(アリールアルキレンエーテル)、ポリ(アミドアミン)、ポリ(アルキレンイミン)などである。G. R. ニューコム(G. R. Newkome)ら著、「デンドリマー及びデンドロン: コンセプト、合成、用途(Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications)」(Wiley-VCH(ニューヨーク)、1~623ページ、2001年)による参考文献は、これらの及び他の好適なデンドロンについて記載している。

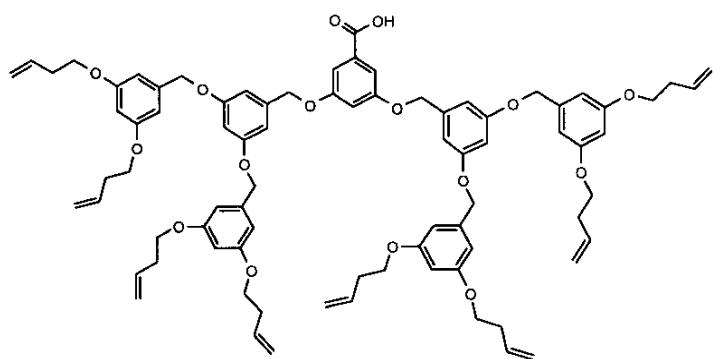
## 【0060】

いくつかの実施形態では、デンドロンは、例えば、ポリ(ベンジルエーテル)などのポリ(エーテル)である。例えば、デンドロンは、

10

## 【0061】

## 【化2】



20

## 【0062】

などの構造、又はそのより高世代類似体を有することができる。この例示的第3世代デンドロンでは、架橋性基はアルケニル基であり、また、コア有機材料と反応可能な局所的官能基はカルボキシ基である。カルボキシ基を有するベンゼン環は、デンドロンの第1世代領域である。本デンドロン及び他の好適な例示的なデンドロンは、S. C. ジマーマン(S. C. Zimmerman)ら著、「ネイチャー(Nature)」(418巻、399~403ページ、2002年)及びウェンドラント(Wendland)ら著、「米国化学会誌(J. Am. Chem. Soc.)」(121巻、1389~1390ページ、1999年)にて、更に記載されている。

30

## 【0063】

各デンドロンは、コア有機材料の反応性基と組み合わされて、デンドロンをコア有機材料へとリンクする連結基を形成することができるフォーカル官能基を有する。2つ以上のデンドロンの、コア有機材料への結合は、デンドリマーの形成をもたらす。連結基は、典型的には、開裂(即ち、反応)して、金属含有前駆体と結合可能な(例えば、配位結合又はイオン結合、水素結合、又はファン・デル・ワールス力を介した相互作用を、該金属含有前駆体と形成可能な)、コア抜きされたデンドロンの内部にある末端基を提供することができる、化学結合を含有する基である。好適な連結基は、得られた化学結合が開裂されて、例えば、カルボキシ、ヒドロキシ、アミノ、メルカブト、スルホノ、スルファミノ、ホスホノ、ホスホニアミノ、ホスフェート、ボロノ、シラノール、ホルミル、又はアシルなどの末端基を、コア抜きされたデンドリマーの内部空間の中に形成することができるよう、コア有機材料に連結可能なものである。

40

## 【0064】

連結基は、デンドロンをコア有機材料へと連結する。各連結は、式

D e n - A - C o r e

によって表されることができ、式中、D e n はデンドロンを表し、A は連結基を表し、

50

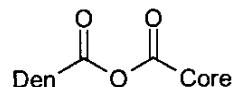
及び Core はコア有機材料を表す。各コアは、少なくとも 2 つのこのような連結を有する（即ち、各デンドリマーは、コア有機材料に連結された少なくとも 2 つのデンドロンを有する）。しかし、議論を容易にするために、式では、コア有機材料に対する 2 つ以上の連結のうち、1 つだけを示している。

【0065】

Den - A - Core によって表される連結は、例えば、式

【0066】

【化3】



【0067】

の無水物；

次式のカルボン酸及びスルホン酸から形成される混合無水物

【0068】

【化4】

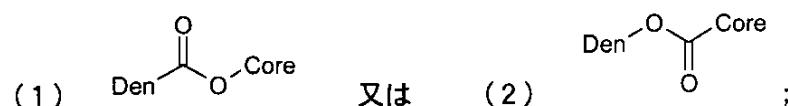


【0069】

次式のカルボン酸エステル

【0070】

【化5】

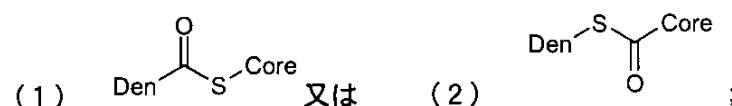


【0071】

次式のチオエステル

【0072】

【化6】

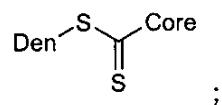


【0073】

次式のジチオエステル

【0074】

【化7】



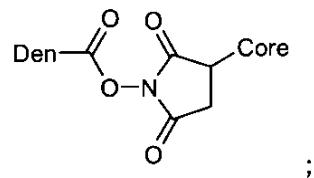
【0075】

次式のスクシンイミドエステル

【0076】

【化8】

10



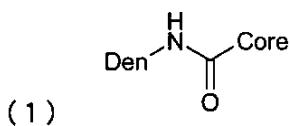
【0077】

20

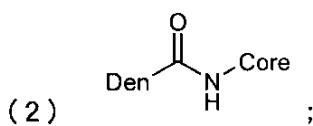
次式のアミド

【0078】

【化9】



又は



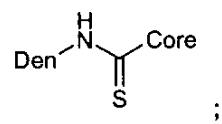
【0079】

30

次式のチオアミド

【0080】

【化10】



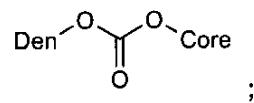
【0081】

40

次式のカーボネート

【0082】

【化11】



【0083】

50

次式のジチオカーボネート - O - エステル

【0084】

【化12】



【0085】

10

次式のカルバメート

【0086】

【化13】



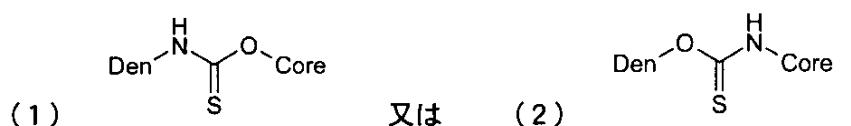
【0087】

20

次式のチオカルバメート - O - エステル

【0088】

【化14】



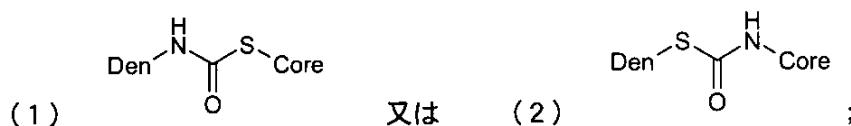
【0089】

30

次式のチオカルバメート - S - エステル

【0090】

【化15】



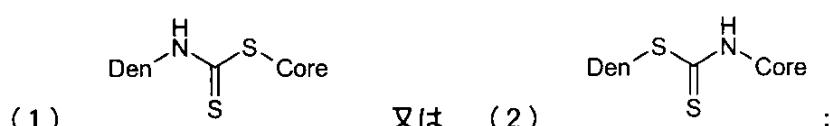
【0091】

40

次式のジチオカルバメート

【0092】

【化16】



【0093】

50

次式のスルホネート

【0094】

【化17】



10

【0095】

次式のスルファミド

【0096】

【化18】



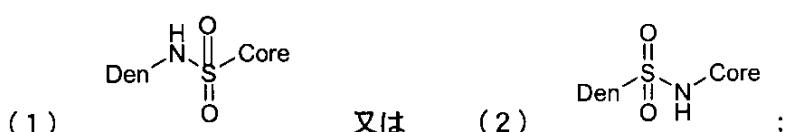
20

【0097】

次式のスルホンアミド

【0098】

【化19】



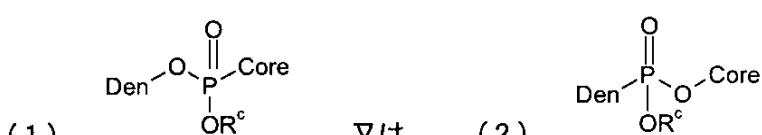
30

【0099】

次式のホスホネート

【0100】

【化20】



40

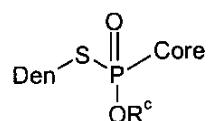
【0101】

(式中、R' は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;

次式のチオホスホネート

【0102】

【化21】



【0103】

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;  
次式のホスホラミデート

10

【0104】

【化22】



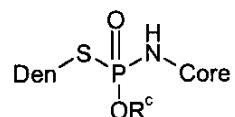
【0105】

20

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;  
次式のチオホスホンアミド

【0106】

【化23】



30

【0107】

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;  
次式のホスホラミダイト

【0108】

【化24】



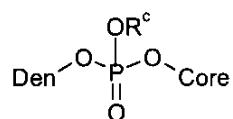
40

【0109】

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;  
次式のホスフェート

【0110】

【化25】



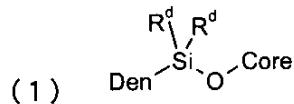
【0111】

(式中、 $\text{R}^c$  は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;  
次式のシロキサン

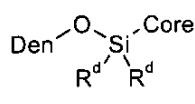
10

【0112】

【化26】



又は



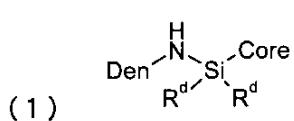
【0113】

(式中、各  $\text{R}^d$  は、独立してアルキル、アルコキシ、又はアリールである) ;  
次式のシラザン

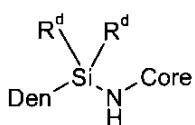
20

【0114】

【化27】



又は



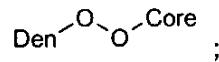
【0115】

30

(式中、各  $\text{R}^d$  は、独立してアルキル、アルコキシ、又はアリールである) ;  
次式の過酸化物

【0116】

【化28】



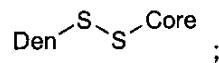
【0117】

40

次式のジスルフィド

【0118】

【化29】



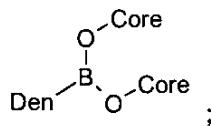
【0119】

50

次式のボロン酸エステル (boronic ester)

【0 1 2 0】

【化3 0】



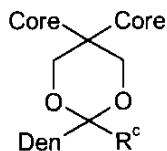
【0 1 2 1】

次式のアセタール

10

【0 1 2 2】

【化3 1】



【0 1 2 3】

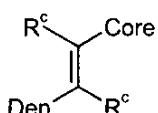
20

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;

次式の二置換アルケン

【0 1 2 4】

【化3 2】



30

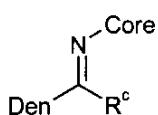
【0 1 2 5】

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;

次式のイミン

【0 1 2 6】

【化3 3】



40

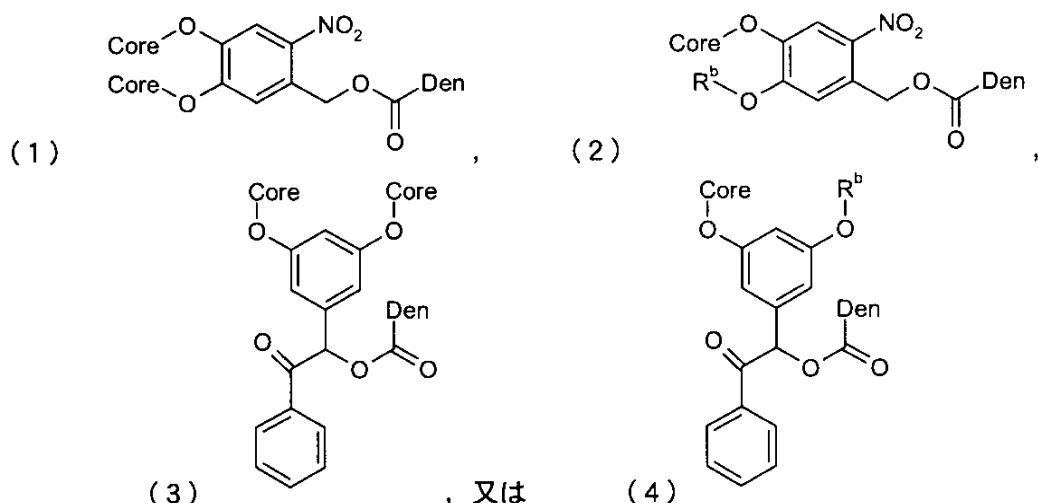
【0 1 2 7】

(式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) ;

例えば、次のもののような光分解的に不安定なエステル

【0 1 2 8】

## 【化34】



## 【0129】

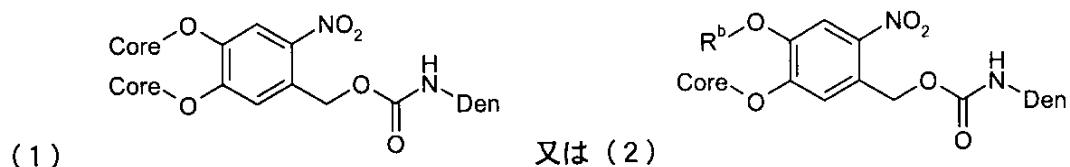
(式中、R<sup>b</sup>は、アルキルである)；

又は、例えば、次式のような光分解的に不安定なカルバメート

20

## 【0130】

## 【化35】



30

## 【0131】

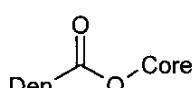
(式中、R<sup>b</sup>は、アルキルである)であり得る。

## 【0132】

本明細書で使用するとき、Den-A-Coreのタイプについての多重構造は、(1)又は(2)などの数で示される。例えば、以上のリストにおける指示番号を用いることにより、カルボン酸エステル(1)は、次の構造を指し、

## 【0133】

## 【化36】

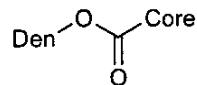


## 【0134】

また、カルボン酸エステル(2)は、次の構造を指す。

## 【0135】

## 【化37】



## 【0136】

連結 Den - A - Core についての式中の 2 つ以上のコアの例挙は、デンドロンが複数個所でコアに共有結合で結合していることを意味する。例えば、ボロン酸エステル、アセタール、いくつかの光分解的に不安定なエステル、及びいくつかの光分解的に不安定なカルバメートは、少なくとも 2 箇所でコア有機材料に結合している。10

## 【0137】

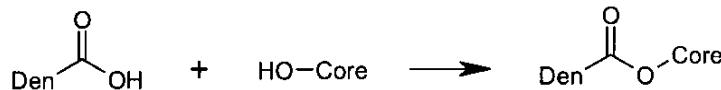
Den - A - Core 連結は、任意の既知の方法により生成することができる。これらの連結のいくつかは、求電子基（例えば、活性化エステル）の、アルコールのヒドロキシ基、アミンのアミノ基、又はメルカプタンのメルカブト基などの求核基との反応により形成することができる。求核基は、コア有機材料又はデンドロンのいずれか一方の上にあることができる。

## 【0138】

いくつかの実施形態では、Den - A - Core はカルボン酸エステルである。各種化学的アプローチを、このような連結を生成するために用いることができる。例えば、カルボキシ基を有するデンドロン（即ち、デンドロンはカルボン酸である）を、コア有機材料上のヒドロキシ基（即ち、コア有機材料はアルコールである）と反応させて、カルボン酸エステル（1）を形成することができる。20

## 【0139】

## 【化38】



30

## 【0140】

この反応は、例えば、DCC 及び、D MAP 又はピリジンの一方； DCC 及び DPTS ； EDC 及び、D MAP 又はピリジンの一方； DCC 及び HBT ； DCC 及び PPY ；又は PPh<sub>3</sub> 及び、DEAD 又は DIAD の一方；などの 1 種以上の試薬の存在下において生じることができる。用語「DCC」とは、N, N' - デシクロヘキシルカルボジイミドを指す。用語「D MAP」とは、4 - (ジメチルアミノ) ピリジンを指す。用語「DPTS」とは、D MAP と p - トルエンスルホン酸との 1 : 1 の混合を指す。用語「EDC」とは、N - (3 - デシメチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミド・塩酸塩を指す。用語「HBT」とは、1 - ヒドロキシ - 1H - ベンゾトリアゾールを指す。用語「PPY」とは、4 - (ピロリジン - 1 - イル) ピリジンを指す。用語「PPh<sub>3</sub>」とは、トリフェニルホスフィンを指す。用語「DEAD」とは、ジエチルアゾジカルボキシレートを指す。用語「DIAD」とは、ジイソプロピルアゾジカルボキシレートを指す。40

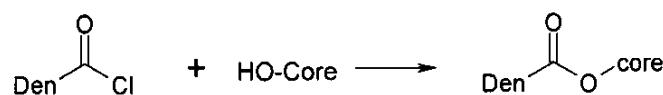
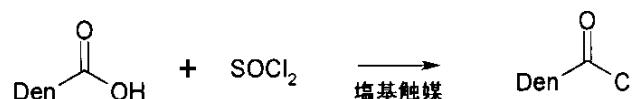
## 【0141】

あるいは、カルボン酸エステル（1）連結は、デンドロン上のカルボキシ基を、塩化チオニル (SOC<sub>1</sub><sub>2</sub>) 又は塩化オキサリル (COCl)<sub>2</sub> と、塩基触媒の存在下で反応させて、クロロカルボニル基を有するデンドロンを形成することによって、形成することができる。次に、クロロカルボニル基は、コア有機材料上のヒドロキシ基（即ち、コア有機材料はアルコールである）と、ピリジン又は D MAP などの試薬の存在下で反応させるこ50

とができる。

【0142】

【化39】



10

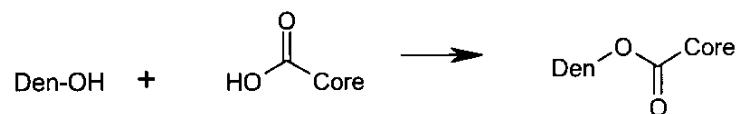
【0143】

その他の実施形態では、Den-A-Coreはカルボン酸エステル(2)である。カルボン酸エステル(1)を用いた場合と同様に、各種化学的アプローチを使用して、このような連結を生成することができる。例えば、カルボキシ基を有するコア有機材料(即ち、コア有機材料はカルボン酸である)は、ヒドロキシ基を有するデンドロン(即ち、デンドロンはアルコールである)と反応させることができる。

【0144】

【化40】

20



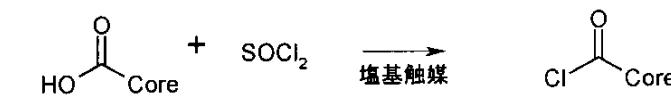
【0145】

この反応は、カルボン酸エステル(1)の調製に適した同一試薬の存在下に実施することができる。あるいは、コア有機材料上のカルボキシ基を、塩化チオニル又は塩化オキサリルと、塩基触媒の存在下で反応させて、クロロカルボニル基を有するコア有機材料を形成することができる。クロロカルボニル基は、デンドロン上のヒドロキシ基(即ち、デンドロンはアルコールである)と、ピリジン又はD MAPなどの弱塩基の存在下で反応させることができる。

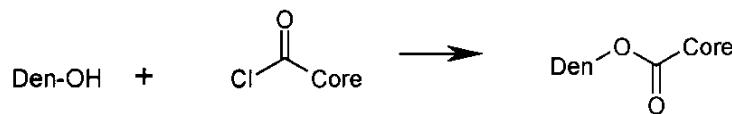
30

【0146】

【化41】



40



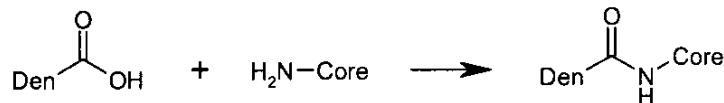
【0147】

アミド連結は、カルボン酸エステルを調製するために使用されるものと類似の反応を使用して調製可能である。しかし、上記反応において、アルコールに代わる求核試薬として、一級又は二級アミンが使用されるであろう。より具体的には、カルボキシ基を有するデンドロン(即ち、デンドロンはカルボン酸である)は、アミノ基を有するコア有機材料(

50

即ち、コア有機材料はアミンである)と反応して、アミド(2)を形成することができる。

【0148】  
【化42】

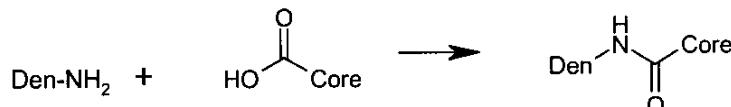


10

【0149】

あるいは、アミノ基を有するデンドロン(即ち、デンドロンはアミンである)は、カルボキシ基を有するコア有機材料(即ち、コア有機材料はカルボン酸である)と反応して、アミド(1)を形成することができる。

【0150】  
【化43】



20

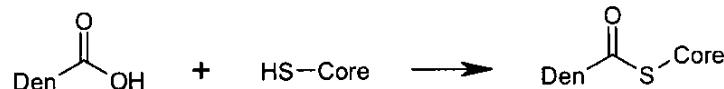
【0151】

カルボン酸エステルを用いた場合と同様に、カルボキシ基は、アミンとの反応に先立つて、クロロカルボニル基に転換することができる。

【0152】

チオエステル連結は、カルボン酸エステル及びアミドを形成するために使用されるものに類似した反応を使用して調製可能である。しかし、アルコール又はアミンに代わる求核試薬として、メルカプタンが使用される。より具体的には、カルボキシ基を有するデンドロン(即ち、デンドロンはカルボン酸である)を、メルカプト基を有するコア有機材料(即ち、コア有機材料はメルカプタンである)と反応させて、チオエステル(1)を形成することができる。

【0153】  
【化44】



30

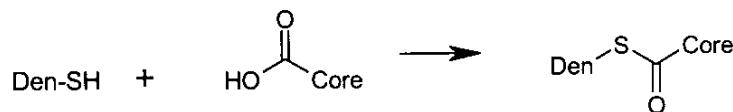
【0154】

あるいは、メルカプト基を有するデンドロン(即ち、デンドロンはメルカプタンである)を、カルボキシ基を有するコア有機材料(即ち、コア有機材料はカルボン酸である)と反応させて、チオエステル(2)を形成することができる。

【0155】

40

## 【化45】

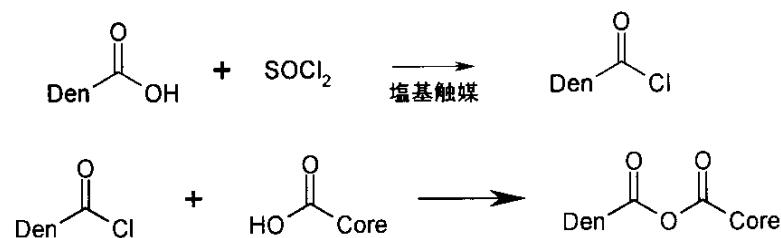


## 【0156】

更に他の実施形態では、Den-A-Core連結は無水物である。このような連結は、先ず、デンドロン上のカルボキシ基を、塩化チオニル又は塩化オキサリルと、塩基触媒の存在下で反応させて、クロロカルボニル基を有するデンドロンを形成することにより、形成することができる。次に、クロロカルボニル基を、コア有機材料上のカルボキシ基と、D M A P 又はピリジンなどの弱塩基の存在下で反応させることができる。

## 【0157】

## 【化46】



## 【0158】

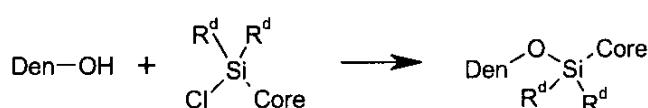
あるいは、コア有機材料上のカルボキシ基を、塩化チオニル又は塩化オキサリルと、塩基触媒の存在下で反応させて、クロロカルボニル基を有するコア有機材料を形成することができる。クロロカルボニル基は、デンドロン上のカルボキシ基と反応して、無水物連結を形成することができる。

## 【0159】

いくつかの他のDen-A-Core連結は、シロキサンである。クロロシランコア有機材料のクロロシリル基を、アルコールであるデンドロンと反応させることにより、シロキサン(2)を形成することができる。通常、反応は、塩基(例えば、トリエチルアミン、イミダゾール、水酸化ナトリウムなど)の存在下で実施される。クロロシリル基の各R<sup>d</sup>基は、アルキル、アリール、又はアルコキシ基から独立して選択することができる。

## 【0160】

## 【化47】



## 【0161】

あるいは、トリフルオロメチルスルホネートシランコア有機材料のトリフルオロメチルスルホネートシリル基を、ヒドロキシ基を有するデンドロンと反応させることにより、シロキサン(2)連結を形成することができる。通常、反応は、塩基の存在下で実施される。トリフルオロメチルスルホネートシリル基の各R<sup>d</sup>基は、アルキル、アリール、又はアルコキシ基から独立して選択することができる。

## 【0162】

10

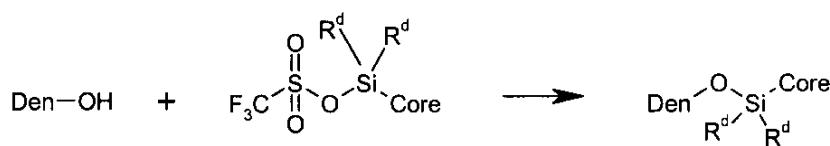
20

30

40

50

## 【化48】



## 【0163】

同様に、クロロシラン又はトリフルオロメチルスルホネートシランデンドロンを、アルコールであるコア有機材料と反応させて、シロキサン(1)を形成することができる。

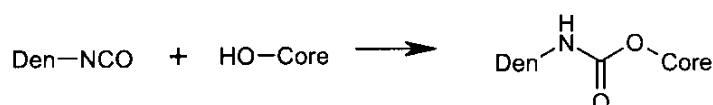
10

## 【0164】

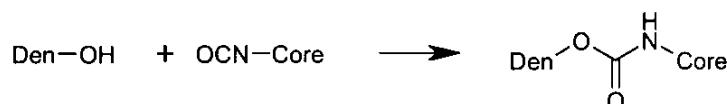
カルバメート連結は、例えば、アルコールをイソシアネートと反応させることによって形成することができる。イソシアナト基は、次の反応で示すように、コア有機材料又はデンドロンのどちらか一方の上にあることができる。

## 【0165】

## 【化49】



20



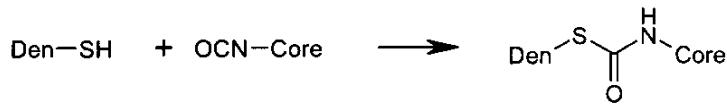
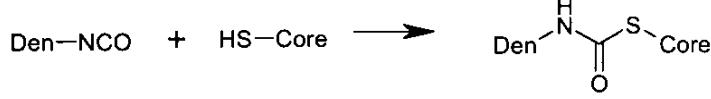
## 【0166】

チオカルバメート-S-エステル連結は、カルバメート連結を形成するために使用されるものに類似した反応を使用して形成することができる。コア又はデンドロン上のヒドロキシ基ではなくむしろメルカプト基が、イソシアナト基と反応可能である。

30

## 【0167】

## 【化50】



40

## 【0168】

コア有機材料又はデンドロンのいずれか一方が、メルカプタンであることができる。これらのチオカルバメート-S-エステルは、カルバメート及びチオカルバメート-O-エステルよりも、より容易に開裂することができる。

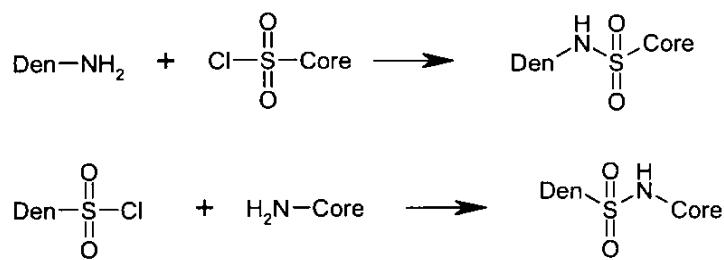
## 【0169】

スルホンアミド連結は、アミノ基を、クロロスルホニル基と、D M A P 又はピリジンなどの穏和な塩基の存在下で反応させることによって、形成することができる。コア有機材料とデンドロンのいずれか一方は、アミンであることができる。

## 【0170】

50

## 【化51】



10

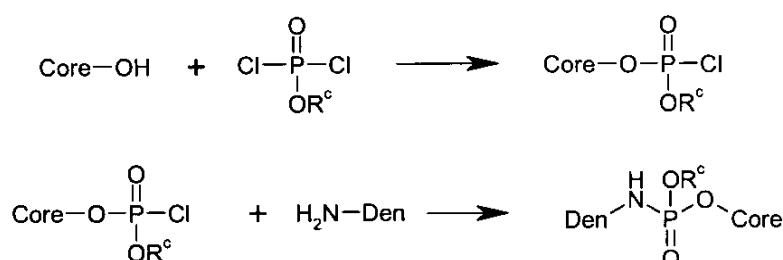
## 【0171】

ホスホラミデート連結は、先ず、アルキルジクロロホスフェート（例えば、エチルジクロロホスフェート）を、アルコールと、ピリジン又はD M A Pなどの穏和な塩基の存在下で反応させて、クロロホスホノ基を形成することにより、形成することができる。次に、クロロホスホノ基は、アミンと反応させることができる。いくつかの実施例では、コア有機材料はアルコールであり、デンドロンはアミンである。

## 【0172】

## 【化52】

20



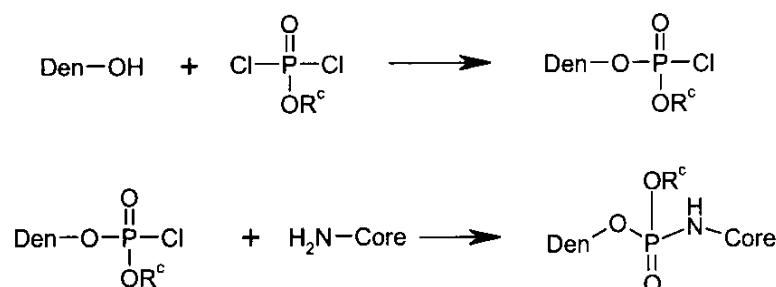
## 【0173】

30

他の実施例では、デンドロンはアルコールであり、アミノ基はコア有機材料上にある。

## 【0174】

## 【化53】



40

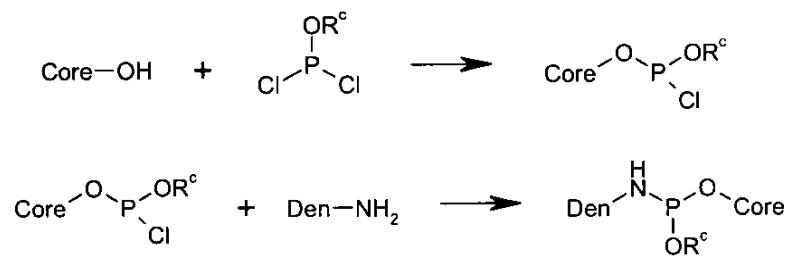
## 【0175】

ホスホラミダイト連結は、先ず、アルキルジクロロホスファイト（例えば、エチルジクロロホスファイト）を反応させて、ピリジン又はD M A Pなどの穏和な塩基の存在下でクロロホスフィート基を生成することにより、形成することができる。クロロホスフィート基は、アミノ基と反応することができる。いくつかの実施例では、アミノ基はデンドロン上にある（即ち、デンドロンはアミンであり、コア有機材料はアルコールである）。

## 【0176】

50

【化54】



10

【0177】

あるいは、アミノ基はコア有機材料上にあることができ、かつ、デンドロンはアルキルジクロロホスファイトと反応するアルコールである。

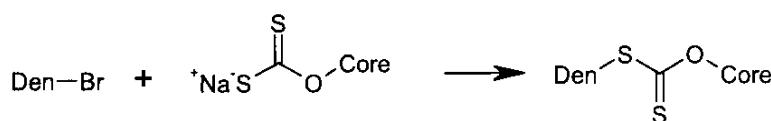
【0178】

ジチオカーボネート（即ち、キサンテート）連結は、ハロ基を、ジチオ炭酸-O-エステルの塩と反応させることにより形成することができる。いくつかの実施例では、ハロ基はデンドロン上にある。

【0179】

【化55】

20



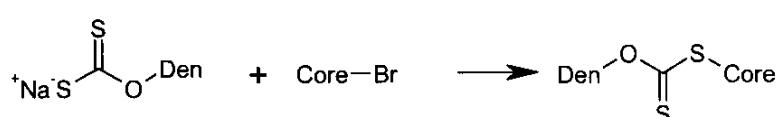
【0180】

他の実施例では、ハロ基はコア有機材料上にある。

【0181】

【化56】

30



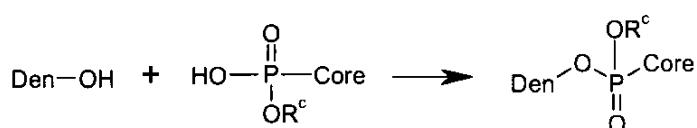
【0182】

ホスホネート連結は、ヒドロキシ基及びホスホノ基を、光延エステル化条件を使用して（例えば、 $\text{PPh}_3$  及び、DEAD 又は DIAO の一方の存在下で）反応させることにより形成することができる。いくつかの実施例では、ヒドロキシ基はデンドロン上にある（即ち、デンドロンはアルコールであり、コア有機材料はホスホネートである）。

40

【0183】

【化57】



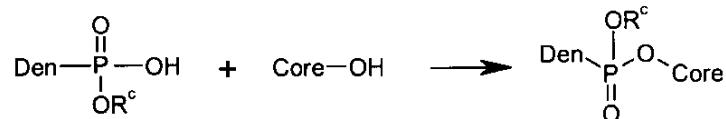
【0184】

50

他の実施例では、ヒドロキシ基はコア有機材料上にある（即ち、コア有機材料はアルコールであり、デンドロンはホスホネートである）。

【0185】

【化58】



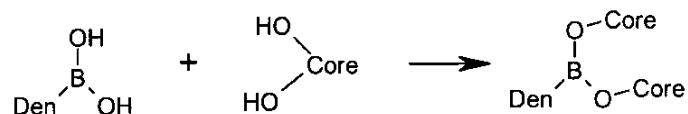
10

【0186】

ボロン酸エステル連結は、ボロン酸を、少なくとも2つのヒドロキシ基を有するコア有機材料と反応させることにより形成することができる。ボロン酸エステルは、コア有機材料への2つの共有結合を含む。即ち、ボロン酸エステルは、2箇所でコアに結合している。

【0187】

【化59】



20

【0188】

デンドロンのコア有機材料への連結後、デンドロンは架橋されて、架橋されたデンドリマーが形成される。各デンドロンは、1つのデンドロンを少なくとも1つの他のデンドロンへ架橋するために使用可能な、少なくとも2つの架橋性基を有する。各デンドロンは、1つ又は2つの他のデンドロンへと架橋される。デンドリマーが2つのデンドロンから調製されるとき、第1デンドロンと第2デンドロンとの間には2つの架橋がある。デンドリマーが3つ以上のデンドロンから調製されるとき、第1デンドロンは、第2デンドロン及び第3デンドロンへと架橋することができる。即ち、3つ以上のデンドロンがデンドリマー中にある場合、各デンドロンは、2つの他のデンドロンと架橋される。

30

【0189】

第1デンドロンは、少なくとも2つの第1架橋性基を有し、第2デンドロンは少なくとも2つの第2架橋性基を有する。架橋されたデンドリマーを形成するために、第1架橋性基及び第2架橋性基を反応させる。第1及び第2架橋性基は、相互に、又は他の架橋性基と反応することができる。いくつかの実施例では、2つのデンドロンのみから形成されるデンドリマーなどにおいて、第1架橋性基の2つが、第2架橋性基の2つと架橋される。いくつかの他の実施例では、少なくとも3つのデンドロンから形成されたデンドリマーなどにおいて、第1デンドロン上の第1架橋性基の1つは、第2デンドロン上の第2架橋性基の1つと架橋され、第1デンドロン上の第1架橋性基の1つは、第3デンドロン上の架橋性基と反応し、第2デンドロン上の第2架橋性基の1つは、第3デンドロン上の架橋性基と反応する。この例は、反応スキームAにて示されている。

40

【0190】

更に、1つのデンドロンの分子鎖は、同一デンドロンの別の分子鎖へと架橋することができる。いくつかのデンドロンは、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、又は10個を超える架橋性基を有する。デンドロン中において、架橋性基は、分子鎖の長さに沿って、又は分子鎖の最外の末梢（例えば、反応スキームAに示すように）に、位置することができる。いくつかの実施形態では、デンドロンは、架橋性基を、各外側分子鎖の最外末梢（即ち、反応スキームAに示すように、デンドロンの各外側側鎖の末

50

端) に有する。

【0191】

架橋性基は、反応して可逆性又は非可逆性架橋を形成することができる。架橋密度は、コア有機材料を除去した際に、樹枝状構造の分解を防止できるだけ十分に高い。即ち、架橋により、コア抜きされたデンドリマーを形成するプロセスにおいて、中央コア有機材料を除去後であったとしても、架橋されたデンドリマーが原型を維持できる。他方では、架橋密度は、架橋を破壊することなく、引き続いてコア有機材料の除去ができるほどに、十分に低い。更に、架橋密度は、金属含有前駆体及び他の試薬が、コア抜きされたデンドリマー内へ入ることができる程、十分に低い。

【0192】

架橋を形成する1つの方法において、第1架橋性基が、第2架橋性基と直接的に反応する。架橋を形成する別の方法において、二官能性架橋性化合物は、第1架橋性基及び第2架橋性基の両方と反応する。

【0193】

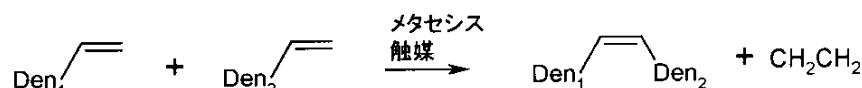
次式において、 $Den_1$  は、第1架橋性基の1つを除く第1デンドロンを示し、一方で  $Den_2$  は、第2架橋性基の1つを除く第2デンドロンを示す。各  $Den_1$  及び各  $Den_2$  はまた、コア有機材料に結合されている。架橋性反応の説明を容易にするために、コア有機材料は反応に含まれていない。各  $Den_1$  及び  $Den_2$  は、少なくとも1つの他の架橋性基を含む。架橋反応の説明を容易にするために、1つの架橋性基だけが反応に含まれている。

【0194】

各種化学的アプローチを使用して、第1架橋性基を、第2架橋性基と直接的に反応させることにより、架橋を形成することができる。第1の実施例では、メタセシス触媒を添加して、次の反応に示すように、2つのアルケン基を架橋することができる。

【0195】

【化60】



【0196】

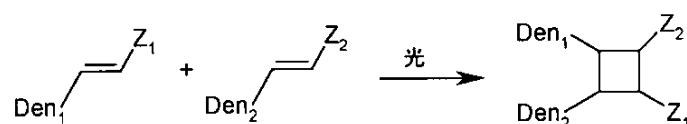
例示的なメタセシス触媒には、ルテニウム、モリブデン、タンゲステン、又はレニウム錯体が挙げられるが、これらに限定されない。アルケンは、多くの場合、単官能性である。アルケニル基上の水素原子を置き換えると、架橋反応の速度を低下させる傾向がある。

【0197】

架橋性基を直接的に反応させる別の例は、光の存在下での、[2+2]環化付加反応を含む。

【0198】

【化61】



【0199】

反応体は、スチルベン(例えば、 $Z_1$  及び  $Z_2$  はフェニルである)、シンナメート(例えば、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は、カルボキシ若しくはカルボキシレート基である)、又はウラシルであることができる。より具体的な実施例では、反応体は、トミナガ(Tominaga)ら著、

10

20

30

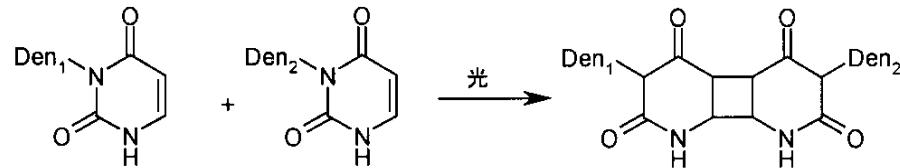
40

50

「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」(374 ~ 375 ページ、2000 年) にて更に記載されているようなウラシルである。

【0200】

【化62】



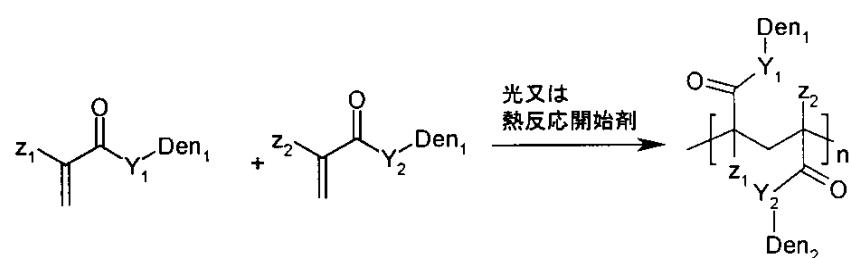
10

【0201】

更に、架橋性基は、典型的な重合反応を使用して、直接的に反応させることができる。例えば、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、及びメタクリルアミドは、熱又は光開始剤の存在下に架橋することができる。

【0202】

【化63】



20

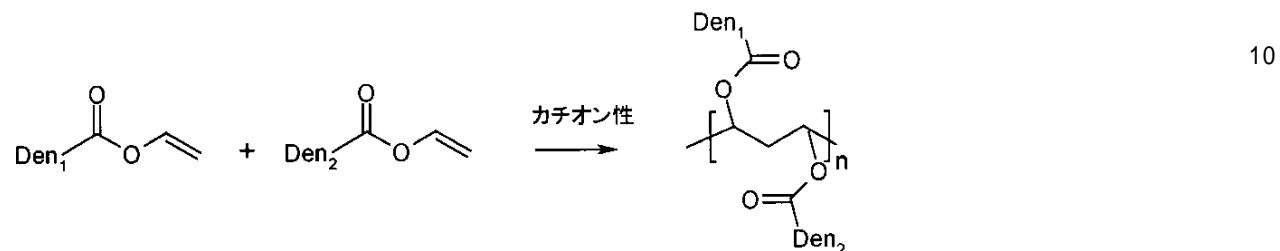
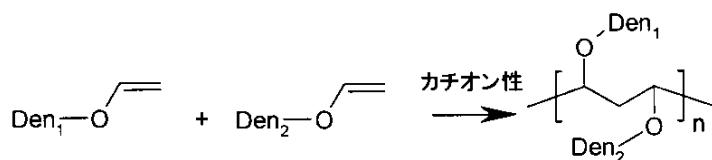
【0203】

本反応において、 $z_1$  及び  $z_2$  は、各々独立して、水素又はメチルであり； $Y_1$  及び  $Y_2$  は、各々独立して、酸素又は  $NR^c$  (ここで、 $R^c$  は水素、アルキル、アリール、又は複素環式である) であり； $n$  は 1 ~ 100 の整数である。他の重合架橋反応において、ビニルエーテル又はビニルエステルは、以下に示すように、カチオン重合反応を受けることができ、ここで、 $n$  は 1 ~ 100 の整数である。

【0204】

30

【化64】



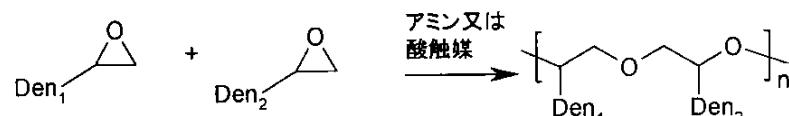
【0205】

更に他の重合架橋反応において、エポキシドは、開環重合反応を、酸又はアミン触媒の存在下で受けることができ、ここで、 $n$ は1～100の整数である。

10

【0206】

【化65】



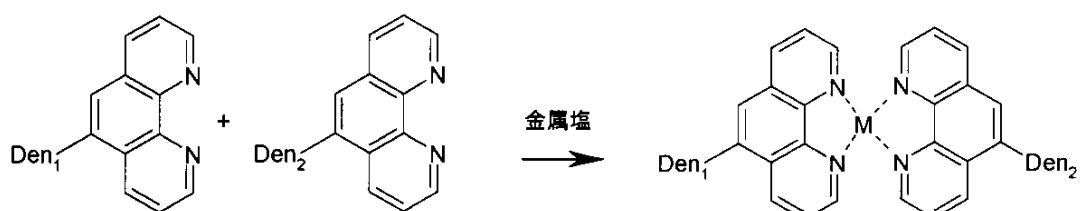
【0207】

デンドロンを架橋する別の方法には、金属種との配位架橋の形成が挙げられる。第1及び第2架橋性基の両方が、单一金属種に結合する。例えば、フェナントレニル基は、銅塩などの金属塩( $M$ )の存在下に、配位架橋を形成することができる。

30

【0208】

【化66】



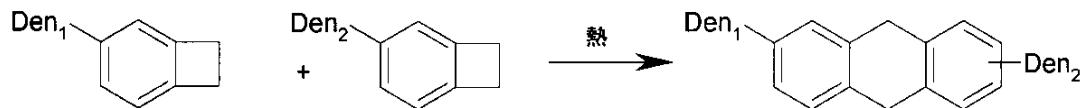
【0209】

直接反応の別の例として、各架橋性基は、シクロブチルフェニル基であることができる。加熱によって、2つのこのような基は、次の反応に示されるとおり、三環系構造を形成することができる。

【0210】

40

## 【化67】



## 【0211】

上記架橋反応においては、第1デンドロンは第2デンドロンに架橋される。第1デンドロン及び第2デンドロンは、多くの場合、同一樹枝状構造の一部である（即ち、架橋されるデンドロンが、同一のコア有機材料に結合している）。しかし、いくつかの実施例では、架橋されるデンドロンは、異なる樹枝状構造中にある（即ち、架橋されるデンドロンは、同一コア有機材料に結合していない）。架橋が同一コア有機材料に結合しているデンドロン間にあるのが所望である場合、架橋反応は、多くの場合、比較的少量のデンドリマーを有する媒体中で生じて、異なる樹枝状構造間の相互作用を最小化する。

10

## 【0212】

架橋されたデンドリマーを形成する第2の方法において、各種多官能性（例えば、二官能性）架橋剤が、2つのデンドロンを結合するために使用することができる。架橋剤は、第1架橋性基及び第2架橋性基の両方と反応することができる。いくつかの実施形態では、架橋剤は求核性であり、架橋性基は求電子性である。あるいは、架橋剤は求電子性であり、架橋性基は求核性である。好適な架橋剤には、二官能性活性化カルボニル、二官能性アズラクトン、二官能性イソシアネート、二官能性シラン、二官能性シロキサン、二官能性ハロゲン化アルキル、二官能性ハロゲン化アリール、二官能性アルデヒド、二官能性ケトン、二官能性アリールハロゲン化第二銅、二官能性（メタ）アクリレート、二官能性（メタ）アクリルアミド、二官能性アルコール、二官能性アミン、ヒドロキシ及びアミノ基を有する二官能性化合物、ヒドロキシ及びメルカプト基を有する二官能性化合物、メルカプト及びアミノ基を有する二官能性化合物、二官能性アルキレン、二官能性共役ジエン、二官能性-ケトン、二官能性-ケトエステル、二官能性-ケトアミドなどが挙げられる。用語「二官能性」とは、列挙した化合物に特徴的なタイプの2つの官能基を指す。例えば、二官能性アミンは2つのアミノ基を有し、二官能性イソシアネートは2つのイソシアナト基を有する。

20

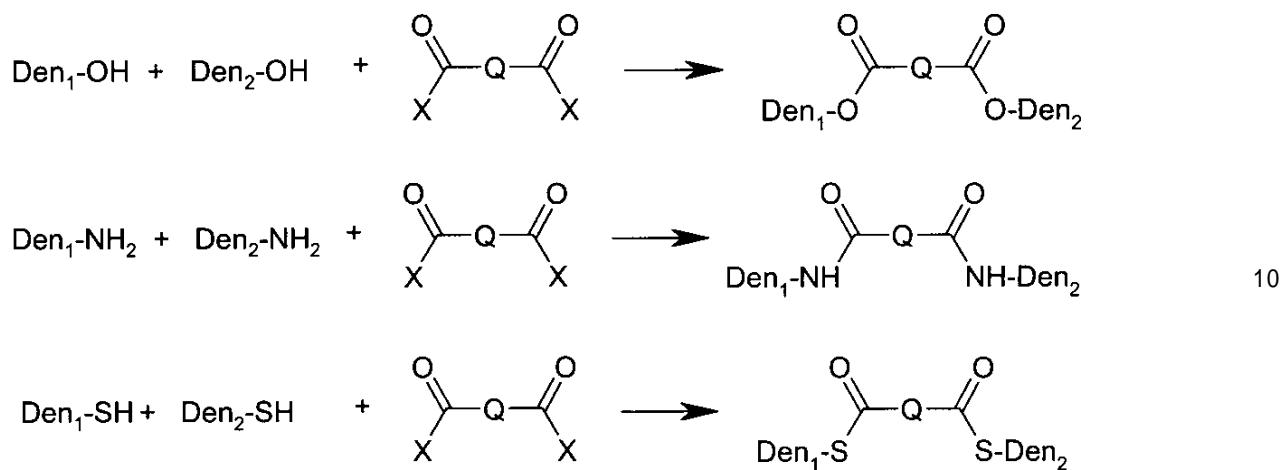
## 【0213】

いくつかの実施例では、架橋剤は、二官能性カルボン酸ハロゲン化物、二官能性無水物、若しくは二官能性スクシンイミドエステルなどの、二官能性カルボン酸、又は二官能性活性化カルボニルである。このような架橋剤は、次の反応によって例示されるとおり、デンドロン上の、ヒドロキシ架橋性基、アミノ架橋性基、又はメルカプト架橋性基と反応することができる。

30

## 【0214】

## 【化68】



## 【0215】

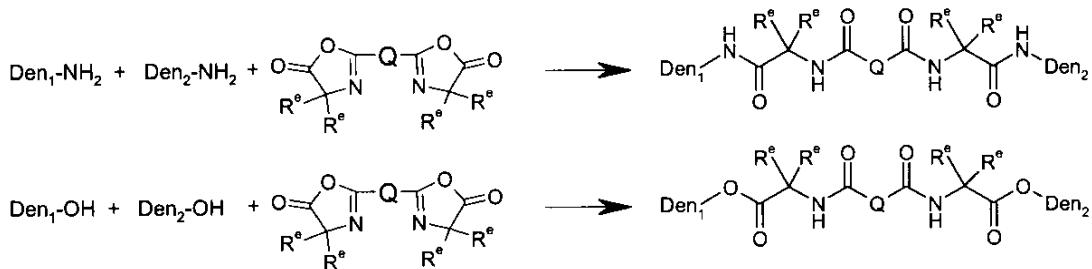
これらの反応において、Xは、クロロ、ブロモ、ヒドロキシ、アシルオキシ、又はオキシスクシニルから独立して選択され；Qは、脂肪族、芳香族、複素環式、又はこれらの組み合わせである連結基である。これらの式に示される架橋性基は同一であるが、架橋性基は、異なることができる（即ち、各架橋性基は、アミノ、ヒドロキシ、及びメルカプト基から独立して選択することができる）。あるいは、架橋剤は、ハロカルボニル、カルボキシ、アシルオキシカルボニル、又はスクシニルオキシカルボニル基から選択される架橋性基を有する、アミノ、メルカプト、及びヒドロキシ基から独立して選択される2つの官能基を有することができる。

## 【0216】

他の実施例では、架橋剤は二官能性アズラクトンである。このような架橋剤は、次の反応によって例示されるとおり、アミノ架橋性基又はヒドロキシ架橋性基と反応可能である。

## 【0217】

## 【化69】



## 【0218】

各R<sup>e</sup>基は、独立して、水素、アルキル、又はアリールであり；Qは、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである連結基である。これらの式に示される架橋性基は同一であるが、1つの架橋性基はヒドロキシであることができ、他の架橋性基はアミノであることができる。あるいは、デンドロンはアズラクトンであることができ、架橋剤は、アミノ及びヒドロキシ基から独立して選択される2つの官能基を有することができる。両タイプの実施例において、架橋された反応生成物は、エステル又はアミドである。

## 【0219】

更に他の実施例では、架橋剤は二官能性イソシアネートであり、架橋性基はアミノ基又

20

30

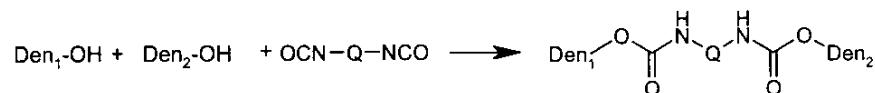
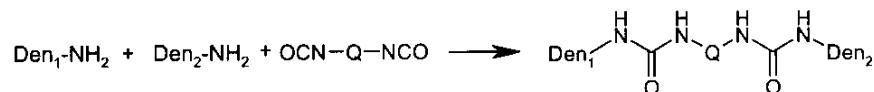
40

50

はヒドロキシ基である。

【0220】

【化70】



10

【0221】

これらの反応において、Qは、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである、連結基である。これらの式に示される架橋性基は同一であるが、1つの架橋性基はヒドロキシであることができ、他の架橋性基はアミノであることができる。あるいは、架橋性基はイソシアナト基であることができ、架橋剤は、ヒドロキシ及びアミノ基から独立して選択される2つの官能基を有することができる。両タイプの実施例において、架橋された反応生成物は、尿素又はウレタンである。

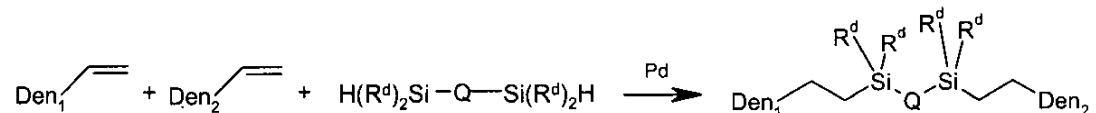
【0222】

20

二官能性シリル含有架橋剤は、パラジウム触媒の存在下で、アルケニル基と反応することができる。

【0223】

【化71】



30

【0224】

本反応において、各R<sup>d</sup>基は、独立して、アルキル、アリール又はアルコキシ基であり；Qは、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである連結基である。あるいは、架橋剤は二官能性アルケン（即ち、2つの炭素-炭素二重結合）であることができ、架橋性基は、式-Si(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>Hのシリル基（式中、R<sup>d</sup>は上記と同一である）であることができる。これらの両実施例において、架橋された反応生成物は、シランである。

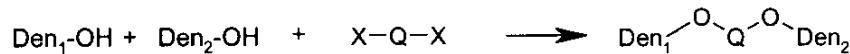
【0225】

二ハロゲン化アルカン架橋剤は、次の反応で例示されるとおり、ヒドロキシ、アミノ、又はメルカブト基と反応することができ、ここで、架橋性基はヒドロキシである。

【0226】

40

【化72】



【0227】

本反応において、各Xは、独立して、ブロモ、クロロ、フルオロ、又はヨードであり；Qは、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである連結基である。この反応中の両デンドロンは同一の架橋性基を有するが、各架橋性基は、ヒドロキシ、アミノ、

50

又はメルカプト基から独立して選択することができる。補完的実施例では、架橋剤は、アミノ、メルカプト、及びヒドロキシ基から独立して選択される2つの官能基を有し、各架橋性基はハロアルキルである。

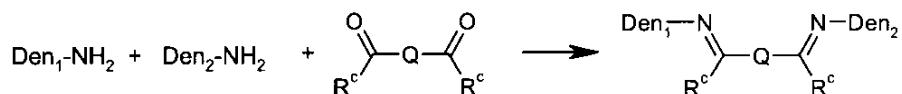
## 【0228】

二官能性アルデヒド又は二官能性ケトン架橋剤は、次の反応に示すように、アミノ基と反応してイミンを形成することができ、ここで、各R<sup>c</sup>は、独立して、水素、アルキル、アリール、又は複素環であり、Qは芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである連結基である。

## 【0229】

## 【化73】

10



## 【0230】

補完的実施例では、架橋剤は二官能性アミンであり、架橋性基は、ホルミル又はアシル基から独立して選択される。

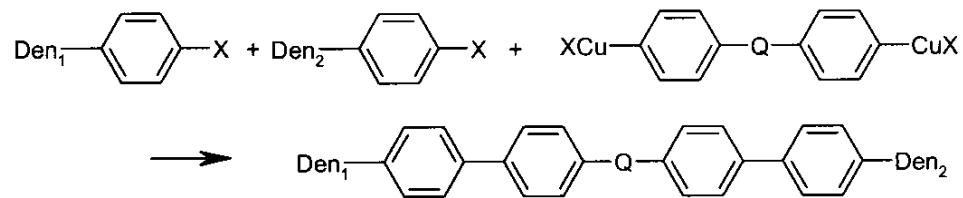
## 【0231】

ハロゲン化アリール架橋性基は、ウルマン反応を用いて、二官能性アリールハロゲン化第二銅架橋剤を生成するために、銅で処理される、二官能性アリールハロゲン化物と反応することができる。本反応において、Xはハロであり、Qは、芳香族、脂肪族、複素環式、又はこれらの組み合わせである、連結基である。

20

## 【0232】

## 【化74】



30

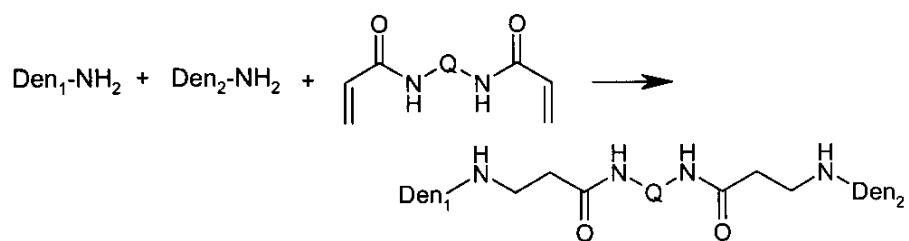
## 【0233】

架橋はまた、マイケル付加反応を使用して形成することができる。第1の実施例では、架橋性基は、アミノ、ヒドロキシ、又はメルカプト基であることができ、架橋剤は二官能性(メタ)アクリレート(即ち、二官能性アクリレート若しくは二官能性メタクリレート)又は二官能性(メタ)アクリルアミド(即ち、二官能性アクリルアミド又は二官能性メタクリルアミド)であることができる。このような反応は、アミノ架橋性基及び二官能性アクリルアミド架橋剤について、次の反応で示されている。

40

## 【0234】

【化75】

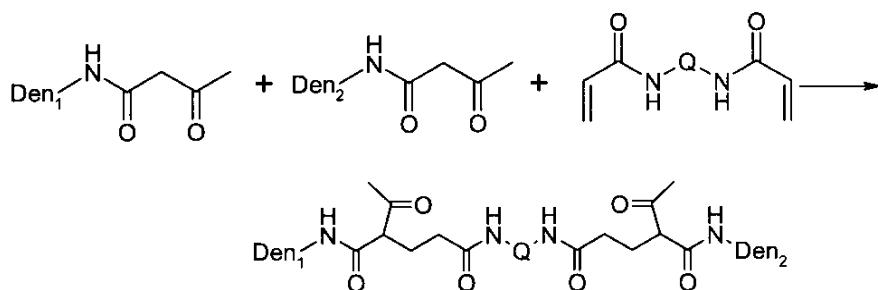


【0235】

第2の実施例では、架橋性基は -ジケトン、-ジケトエステル、又は -ジケトアミドであることができ、架橋剤は二官能性(メタ)アクリレート又は二官能性(メタ)アリールアミドであることができる。このような反応は、二官能性アクリルアミド架橋剤及び -ジケトンについて、次の反応で示されている。

【0236】

【化76】



【0237】

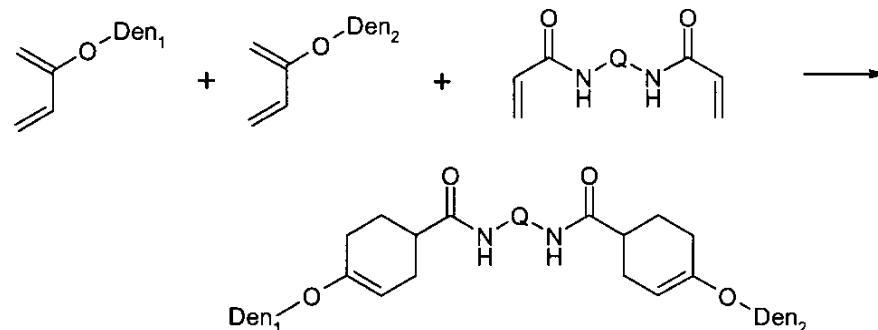
これらの反応において、Qは、芳香族基、脂肪族基、複素環式基、又はこれらの組み合わせから選択される、連結基である。

【0238】

架橋は、ディールス-アルダー反応を使用して形成することができる。即ち、ジエンである2つの架橋性基は、二官能性求ジエン体である架橋剤(即ち、2つの炭素-炭素二重結合がある)と反応することができる。一例が、次の反応にて示されている。

【0239】

【化77】



【0240】

本反応において、Qは、芳香族基、脂肪族基、複素環式基、又はこれらの組み合わせか

50

ら選択される、連結基である。

#### 【0241】

架橋されたデンドリマーの形成後、デンドロンをコア有機材料に連結する連結基は、化学的に開裂される。コア有機材料又はコア有機材料の誘導体が、架橋されたデンドリマーから除去される。コア有機材料又はコア有機材料の誘導体の除去後に残る構造が、コア抜きされたデンドリマーである。コア抜きされたデンドリマーは、中央、内部領域において、少なくとも部分的に中空である、架橋された高分子材料（例えば、架橋された高分子球体）である。コア抜きされたデンドリマーは、例えば、金属、塩などの金属含有前駆体と結合（即ち、配位結合、イオン結合、水素結合又はファン・デル・ワールス力による相互作用などの結合又は非共有結合性相互作用）可能な内部末端基を有する（例えば、金属含有前駆体は、金属オキソアニオン、金属塩、金属水和酸化物又は有機金属錯体を含有する）。金属オキソアニオンは、塩、酸、又は酸性塩の形態であることができる。

#### 【0242】

コア有機材料は、典型的には、連結基の開裂後、架橋されたデンドリマーから遊離することができる。しかし、いくつかの実施例では、コア有機材料は、加水分解又は還元反応などによって更に分解され、架橋されたデンドリマーの内部から、コア有機材料がより容易に抜け出るようになる。架橋されたデンドリマーからコア有機材料を除去して、コア抜きされたデンドリマーが形成された後、コア抜きされたデンドリマーの内部にあるデンドロンの追加領域が、加水分解又は還元反応などにより、除去及び／又は更に変性することができる。コア有機材料の除去は、デンドリマーのゼロ世代の除去に相当する。追加の世代、例えば、第1世代又は第1世代に加えて第2世代を、より高世代の樹枝状構造から除去することもまた可能である。

#### 【0243】

コア抜きされたデンドリマーは、1つのデンドロンと他のデンドロンとの架橋の存在、単一のデンドロンの分子鎖間の架橋の存在、又はこれらの組み合わせにより、コア有機材料の除去後も、少なくとも部分的に原型を維持する。コア抜きされたデンドリマーの形成をもたらす、架橋されたデンドリマーから除去された有機材料には、典型的には、デンドロン間又はデンドロンの分子鎖間の架橋の除去は含まない。樹枝状構造を形成するために使用される、元のデンドロンの少なくとも1つの世代が、コア抜きされたデンドリマーに残留する。

#### 【0244】

コア有機材料又はその誘導体の除去後に残される樹枝状構造の最も低い世代は、コア抜きされたデンドリマーの内部末端基、又はコア抜きされたデンドリマー内部空間の中の末端基と称される反応性基を有する。コア抜きされたデンドリマーの内部にある末端基は、多くの場合、カルボキシ、ヒドロキシ、アミノ、メルカプト、スルホノ、スルファミノ、ホスホノ、ホスホンアミノ、ホスフェート、ボロノ、シラノール、ホルミル、又はアシル基である。コア抜きされたデンドリマー内部空間の中には少なくとも2つの末端基があり、これらの末端基は、同一であるか又は異なることができる。

#### 【0245】

いくつかの実施形態では、連結基の開裂及びコア有機材料又はその誘導体の除去は、コア抜きされたデンドリマーの内部にある開裂したデンドロンの末端基としてのカルボキシ基の形成をもたらす。開裂したデンドロンは、連結基の化学的開裂後も残るデンドロンの世代と称される。開裂したデンドロンは、式

#### 【0246】

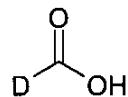
10

20

30

40

## 【化78】



## 【0247】

を有し、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。コア抜きされたデンドリマー内部空間の中のカルボキシ末端基は、穏やかな加水分解条件下で、カルボン酸エステル(1)、無水物、スクシンイミドエステル、チオエステル(1)、又はカルボン酸とスルホン酸との混合無水物(1)などのD en - A - C o r e 連結から形成することができる。カルボキシ末端基はまた、強酸又は強塩基条件下で、アミド(2)から形成することもできる。更に、コア抜きされたデンドリマー内部空間の中のカルボキシ末端基は、好適な化学線へ曝露することによって、光分解的に不安定なエステル結合から、形成することができる。

## 【0248】

他の実施形態では、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部にある開裂されたデンドロンの末端基としてのヒドロキシ基の形成をもたらす。即ち、開裂したデンドロンは、式

## 【0249】

## 【化79】



## 【0250】

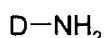
を有し、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。ヒドロキシ末端基は、例えば、スルホネート(1)、ホスホネート(1)、ホスフェート、カーボネート、スルファミド(1)、ホスホラミデート(1)、カルボン酸エステル(2)、又はシロキサン(2)を、穏やかな加水分解条件に曝露することによって形成することができる。シロキサン(2)はまた、フッ化テトラブチルアンモニウムなどのフッ化物塩によっても開裂することができる。強塩基の存在下で、カルバメート(1)、ジチオカルバメート-O-エステル(2)、又はチオカルバメート-O-エステル(2)を加水分解することで、ヒドロキシ末端基を生成することができる。更に、熱又はラジカル源に曝露されると、過酸化物は、ヒドロキシ末端基を生成することができる。

## 【0251】

他の実施形態では、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部にある開裂したデンドロンの末端基としてのアミノ基の形成をもたらす。即ち、開裂したデンドロンは、式

## 【0252】

## 【化80】



## 【0253】

を有し、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。アミノ末端基は、アミド(1)、チオアミド、カルバメート(

10

20

30

40

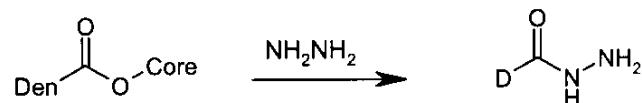
50

2)、チオカルバメート-O-エステル(1)、ジチオカルバメート(1)、チオカルバメート-S-エステル(1)、スルホンアミド(1)、スルファミド(2)、又はシラザン(1)の、加水分解によって(例えば、比較的厳しい条件下で)又は還元によって(例えば、NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>などのような試薬を用いて)、デンドリマー内部に形成することができる。ホスホラミダイト(1)及びホスホラミデート(2)は、穏やかな条件下で、アルコール又は水によって開裂することができる。更に、アミノ末端基は、光分解的に不安定なカルバメートによって形成することができる。アミノ末端基はまた、エステルをヒドラジンで開裂することによって形成することもできる。

【0254】

【化81】

10



【0255】

更に他の実施形態では、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部にある開裂したデンドロンの末端基としてのメルカブト基の形成をもたらすことができる。即ち、開裂したデンドロンは、式

20

【0256】

【化82】

D-SH

【0257】

を有することができ、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。メルカブト末端基は、例えば、チオエステル(2)、ジチオエステル、チオホスホネート、チオホスホンアミド、及びジチオカーボネート(1)から、穏やかな加水分解条件から厳しい加水分解条件下で連結基を開裂することにより、形成することができる。チオカルバメート-S-エステル(2)及びジチオカルバメート(2)は、アミノ末端基の生成に用いられるものと類似の、厳しい加水分解条件又は穏やかな還元条件を用いて、開裂することができる。ジスルフィドは、還元条件を使用して開裂し、メルカブト末端基を提供することができる。

30

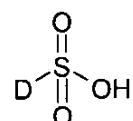
【0258】

更に、連結基の開裂は、コア抜きされたデンドリマーの内部の開裂したデンドロンの末端基としてのスルホノ基の形成をもたらすことができる。即ち、開裂したデンドロンは、式

【0259】

【化83】

40



【0260】

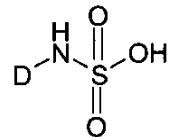
を有し、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。これらの末端基は、穏やかな加水分解条件下で、スルホネ

50

ート(2)及び混合無水物(2)から、形成することができる。穏やかな加水分解条件はまた、スルファミド(2)からスルファミノ末端基を形成するためにも使用することができる。

【0261】

【化84】



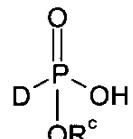
10

【0262】

連結基の開裂は、開裂したデンドリマー内部の開裂したデンドロンの末端基としてのホスホノ基の形成をもたらすことができる。即ち、開裂したデンドロンは、式

【0263】

【化85】



20

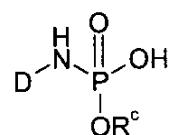
【0264】

を有し、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表し、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環である。ホスホノ基は、穏やかな加水分解条件を使用して、ホスホネート(2)から形成することができる。穏やかな加水分解条件はまた、ホスホラミデート(2)からホスホンアミノ末端基

30

【0265】

【化86】



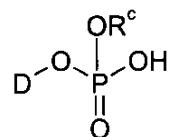
【0266】

を形成するために、又はホスホルアミダイト(2)からホスフェート末端基

40

【0267】

【化87】



【0268】

50

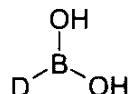
を形成するために使用することもできる。

【0269】

コア抜きされたデンドリマーの内部にある末端基は、対応するボロン酸エステルの水中での加水分解によって生成されるボロノであることができる。

【0270】

【化88】



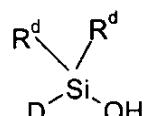
10

【0271】

Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表す。

【0272】

【化89】



20

【0273】

更に、シラノールを形成することができ、式中、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中に残る内部末端基を除く、デンドロン領域を表し、各R<sup>d</sup>は、独立して、アルキル、アリール、又はアルコキシである。シラノールは、対応するシロキサン(1)の水中での加水分解により、又はフッ化テトラブチルアンモニウムによる開裂により、生成することができる。更に、シラノールは、シラザン(2)から、強塩基によって形成することができる。

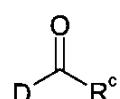
30

【0274】

コア抜きされたデンドリマーの内部にあるデンドロン末端基は、アシル又はホルミル基であることができ、

【0275】

【化90】



40

【0276】

式中、R<sup>c</sup>は、水素、アルキル、アリール、又は複素環であり、Dは、コア抜きされたデンドリマーの中央領域に残る内部末端基を除くデンドロン領域を表す。各種化学作用を使用して、アシル又はホルミル末端基を生成することができる。例えば、イミンは、穏やかな条件を使用して、加水分解することができる。更に、アセタールは、希酸(例えば、希塩酸)によって、アセトンなどの溶媒中で開裂することができる。更に、シス-又はトランス-二置換アルケンは、酸化条件(例えば、オゾン分解又はヨー化ナトリウムなどのような各種酸化剤)にさらすことができる。

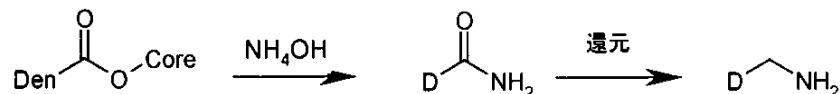
【0277】

50

開裂後修飾反応を使用して、金属含有前駆体を誘引可能な、コア抜きされたデンドリマー内のデンドロンのための末端基を提供することができる。例えば、活性化エステルを、アンモニア又は水酸化アンモニウムで処理して、アミドを生成することができる。引き続いて形成されたアミドを、還元条件（例えば、 $\text{NaBH}_4$ ）にさらして、アミンを形成することができる。

【0278】

【化91】

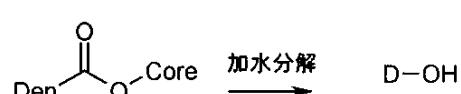


【0279】

開裂後修飾反応の別の例において、エステルはアルコールへと加水分解することができる。

【0280】

【化92】

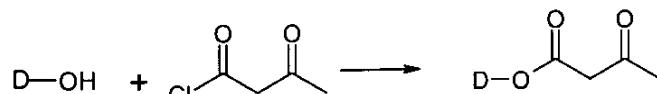


【0281】

引き続いて形成されたアルコールは、酸塩化物（例えば、アセト酢酸クロライド）と反応して、例えば、アセトアセチル基などの他の官能性を提供することができる。

【0282】

【化93】

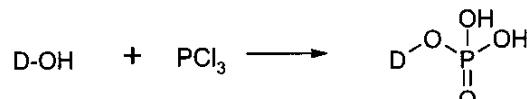


【0283】

アルコールはまた、 $\text{PCl}_3$ 又は $\text{P}_2\text{O}_5$ と反応して、ホスフェートを生成することができる。

【0284】

【化94】



【0285】

コア抜きされたデンドリマーの中の内部末端基は、金属含有前駆体との結合を形成することができる。即ち、内部末端基は、金属含有前駆体と反応して、結合金属含有前駆体を形成する。結合金属含有前駆体は、コア抜きされたデンドリマーの中央領域の中にあるコ

ア抜きされたデンドリマーに結合している。金属含有前駆体は、配位結合、イオン結合、水素結合の形成又はファン・デル・ワールス力による相互作用によって結合している。好適な金属含有前駆体には、金属オキソアニオン、金属塩、金属水和酸化物、又は有機金属錯体が挙げられるが、これらに限定されない。金属オキソアニオンは、塩、酸、又は酸性塩の形態であることができる。いくつかの実施形態では、内部末端基をイオン性形態に転換するためにpHが調整される。例えば、pHは、対応する酸末端基のイオン性塩基を形成するために上げることができ、pHは、対応する塩基末端基のイオン性酸を形成するために下げることができる。引き続き、金属含有前駆体を反応させて、コア抜きされたデンドリマー内に金属酸化物粒子を形成することができる。即ち、コア抜きされたデンドリマーは、金属酸化物粒子調製のための鋳型として機能する。金属酸化物粒子は、コア抜きされたデンドリマーの有機材料を含まない中央内部領域の中に形成される。

#### 【0286】

いくつかの実施形態では、コア有機材料又はその誘導体の除去後に形成される内部末端基のみが、金属含有前駆体と結合可能である（即ち、配位結合若しくはイオン結合を形成するか、又は水素結合若しくはファン・デル・ワールス力による相互作用などの非共有結合性相互作用を形成するかのいずれかである）。コア抜きされたデンドリマーは、金属含有前駆体と結合することができる他の基を含まない傾向がある。

#### 【0287】

金属含有前駆体は、コア抜きされたデンドリマーの内部末端基と、配位結合若しくはイオン結合などの結合を形成することができるか、又は、水素結合若しくはファン・デル・ワールス力による相互作用などの非共有結合性の力によってデンドリマー内部に保持することができるか、のいずれかである化学種又は化合物を含む。金属含有前駆体の混合物を使用して、各種金属酸化物を含有する合金を調製することができる。コア抜きされたデンドリマーの中の内部末端基との結合形成後、金属含有前駆体を、反応剤で処理して、金属酸化物粒子を、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に形成する。

#### 【0288】

いくつかの例示的な金属酸化物粒子は、例えば、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、又は酸化亜鉛などの遷移金属酸化物である。他の例示的な金属酸化物には、例えば、酸化アルミニウムなどの非遷移金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物のための好適な金属含有前駆体には、例えば、水又は、例えば、 $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{KA}_1\text{O}_2$ などの極性溶媒に可溶である、塩、酸、又は酸性塩の形態の金属オキソアニオンが挙げられる。他の好適な金属含有前駆体には、例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{SnCl}_2$ ；及び例えば、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ などの有機金属錯体などの金属塩が挙げられる。

#### 【0289】

可溶性金属含有前駆体は、コア抜きされたデンドリマー中央内部領域の中の内部末端基と、配位結合、イオン結合、水素結合、又はファン・デル・ワールス力による相互作用を形成することができる。結合金属含有前駆体は、二酸化炭素又はトリメチルアミンオキシドなどの試薬に曝露されることで金属酸化物へと変換することができる。場合によっては、結合金属含有前駆体の水との反応によって、金属酸化物粒子が形成される。他の場合、結合金属含有前駆体を、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、又は水酸化リチウムなどの塩基と反応させることにより、金属酸化物粒子が形成される。

#### 【0290】

金属含有前駆体をコア抜きされたデンドリマーの内部にある基に結合する反応、及び、結合金属含有前駆体を金属酸化物へと転換する反応は、典型的には、水、極性溶剤、又は二相系などの溶媒混合物中にて実施される。反応は、多くの場合、室温（例えば、20～25）で又は約100以下の温度で生じる。

#### 【0291】

いくつかの実施形態では、コア抜きされたデンドリマーは、金属酸化物粒子の形成後に除去することができる。コア抜きされたデンドリマーは、例えば、金属酸化物粒子を溶解

10

20

30

40

50

しない有機溶媒に溶解することができる。

【0292】

第2の態様では、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に金属酸化物粒子を含む複合粒子が提供される。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を取り囲む架橋されたデンドロンを有し、中央内部領域は有機材料を含まない。

【0293】

複合粒子のコア抜きされたデンドリマーは、有機材料を、球体中央領域の中に含まない架橋高分子球体である。コア抜きされたデンドリマーは、中央領域の中のコア有機材料とデンドロンとの間の連結基の開裂後に、架橋されたデンドリマーの内部領域を除去することにより形成される。コア抜きされたデンドリマーは、材料の少なくともいくつかの前の世代が除去された第n世代材料（即ち、nは、2～20の整数）を含有する。例えば、いくつかのコア抜きされたデンドリマーは、ゼロ世代が除去され、ゼロ及び第1世代が除去され、又はゼロ、第1、及び第2世代が除去されていることができる。

【0294】

コア抜きされたデンドリマーは、デンドロン間に、及び所望により、デンドロン内の個別の分子鎖間に複数の架橋を含有する。個別の外側分子鎖の架橋は、堅牢なコア抜きされたデンドリマーを生成する傾向がある。架橋密度は、金属含有前駆体及び金属酸化物粒子を形成するために使用される他の反応体を、コア抜きされたデンドリマー内部へ通過させるのに十分なだけ小さい傾向にある。

【0295】

いくつかの実施形態では、コア抜きされたデンドリマーの中の金属酸化物粒子の成長は、架橋位置によって制限される。架橋は、金属酸化物粒子の更なる成長を阻害する傾向を有する。金属酸化物粒子は、架橋がデンドロン分子鎖の外周にあるコア抜きされたデンドリマーに対応する寸法を有することができる。即ち、コア抜きされたデンドリマーのサイズが、多くの場合、金属酸化物粒子の最大サイズを規定する。コア抜きされたデンドリマーが、デンドロン分子鎖の周辺部以外の位置に架橋を有する場合（即ち、架橋は、デンドロンの中の側鎖の長さに沿っている）、架橋の位置は、コア抜きされたデンドリマーの中に形成される金属酸化物粒子の最大サイズを規定する傾向がある。いくつかの実施形態では、金属酸化物粒子は、有機材料を含まないコア抜きされたデンドリマーの中央領域よりも大きいサイズを有する。

【0296】

他の実施形態では、金属酸化物粒子は、单一のコア抜きされたデンドリマーのサイズよりも大きいサイズに調製され得る。即ち、金属酸化物粒子は、コア抜きされたデンドリマーの外形寸法よりも大きいサイズを有する。本実施形態では、無機粒子は、2つ以上のコア抜きされたデンドリマーを随伴してよい。即ち、金属酸化物粒子は、2つ以上のコア抜きされたデンドリマーを有する複合材料を形成することができる。

【0297】

典型的には、平均粒径は100ナノメートル未満である。いくつかの実施形態では、平均粒径は、80ナノメートル未満、60ナノメートル未満、50ナノメートル未満、40ナノメートル未満、30ナノメートル未満、20ナノメートル未満、又は10ナノメートル未満である。平均サイズは、通常は0.1ナノメートル以上、0.2ナノメートル以上、0.5ナノメートル以上、1ナノメートル以上、又は2ナノメートル以上である。例えば、平均粒径は、0.1～100ナノメートルの範囲、0.5～50ナノメートルの範囲、0.5～40ナノメートルの範囲、0.5～30ナノメートルの範囲、0.5～20ナノメートルの範囲、又は0.5～10ナノメートルの範囲であることができる。

【0298】

いくつかの実施形態では、複合粒子は、金属酸化物粒子の外表面及びコア抜きされたデンドリマーの間に、共有結合又はイオン結合を含まない。即ち、コア抜きされたデンドリマーは、金属含有前駆体又は金属酸化物粒子と配位結合又はイオン結合を形成することができるデンドロンの分子鎖の長さに沿った基又はそのデンドロンの分子鎖の外周にある基

10

20

30

40

50

を有さない。金属含有前駆体、金属酸化物粒子、又はその両方と、このような結合を形成可能な唯一の基は、内部末端基である。

【0299】

金属含有前駆体、金属酸化物粒子、又はこれらの組み合わせと結合することができる追加の基の欠如は、不動態化されておらず、かつ、コア抜きされたデンドリマーに結合していない外表面を有する金属酸化物粒子の形成をもたらす。これは、配位された金属酸化物表面が、配位されていない金属酸化物表面より反応性に劣る傾向にある、触媒などの用途に対して有利であり得る。

【0300】

第3の態様では、有機マトリックスと該有機マトリックス内の複合粒子とを含む組成物が提供される。複合粒子は、コア抜きされたデンドリマーの中央内部領域の中に、金属酸化物粒子を含有する。コア抜きされたデンドリマーは、中央内部領域を取り囲む架橋されたデンドロンを有し、中央内部領域は有機材料を含まない。

10

【0301】

有機マトリックスは、通常、重合性モノマー、高分子材料、又はこれらの組み合わせを含有する。複合粒子は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミドなどのような既に形成された高分子材料と混合することができる。あるいは、高分子材料は、複合粒子の存在下で、重合性モノマーから形成することができる。

【0302】

複合材料の有機マトリックスを形成するために使用可能な重合性モノマーの代表例には、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、オレフィン、スチレン、エポキシドなどが挙げられる。また、アクリレート化された又はメタクリレート化された、ポリエステル、ポリウレタン、又はアクリルなどの反応性オリゴマーもまた使用してよい。得られた複合材料は、成形又はコーティングし、次いで、例えば、フリーラジカル機構によって、重合され得る。光重合は、チバスペシャリティケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)(ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown))から、「イルガキュア(IGACURE)」及び「ダロキュア(DAROCUR)」の商標名で、又はBASF(ニューヨーク州マウントオリーブ(Mt. Olive))から、「ルセリン(LUCERIN)」の商標名で市販されているものなどの光開始剤の使用によって開始され得る。他の好適な重合開始剤には、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物などが挙げられる。

20

【0303】

複合粒子の架橋高分子シェルは、有機マトリックス中に置かれた場合に粒子をアグロレーションから保護するよう機能することができる。更に、架橋高分子シェルは、複合粒子の溶解特性、並びに各種バインダーシステム及び溶媒との適合性を決定付ける傾向にある。例えば、ポリ(ベンジルエーテル)を架橋することにより形成されるものなどの非極性である高分子架橋シェルは、例えば、ポリスチレン又はポリ(メチルメタクリレート)などの有機マトリックスと適合する傾向にある。別の実施例では、ポリ(アミドアミン)を架橋することによって形成されるものなどの脂肪族である高分子架橋シェルは、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミドなどのようなより極性の大きな有機マトリックスと適合する傾向にある。

30

【0304】

複合粒子又は該複合粒子を含む組成物は、多様な用途のために使用することができる。例えば、金属酸化物を含有するものなどの複合粒子は、商業的に重要な各種化学反応の触媒及びセンサーのために使用することができる。更に、複合粒子は、有機マトリックスの屈折率を変化させるために、有機マトリックスのX線不透過性を高めるために、又はこの両方のために、有機マトリックスに添加することができる。いくつかの実施例では、有機マトリックスは、屈折率又はX線不透過率を増大したとしても、光学的には透明のままであり得る。

40

【実施例】

50

## 【0305】

これらの実施例は、例示のためだけのものであり、及び添付の特許請求の範囲を限定することを意味しない。実施例及び明細書の他の箇所におけるすべての部、パーセント、比などは、他に記載がない限りにおいて、重量当たりである。使用される溶媒類及び他の試薬類は、特に記載のない限り、シグマ・アルドリッヂ・ケミカル社（ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee））から入手した。

## 【0306】

## 試験方法

## TEM分析

透過電子顕微鏡（TEM）を使用して、各タイプの材料についての粒径（及び粒度分布）の評価を実施した。各試料タイプについて初期調査画像を一旦得て、より詳細な画像を、粒子カウント及びサイジング用に準備した。

10

## 【0307】

TEMを使用して分析した試料は、典型的に液体中に分散している。TEM分析を実施するために、試料を十分に振盪し、2マイクロリットルの分散体を、TEMグリッド上にマイクロピペットを使用して置いた。TEMグリッドは、テッドペラ社（Ted Pella, Inc.）（カルフォルニア州レディング（Redding））から入手した極薄炭素／フォームバー（formvar）顕微鏡グリッドであった。極薄炭素／フォームバー・グリッドを、該グリッドをアセトン（5秒）、クロロホルム（20秒）、及びアセトン（5秒）に連続的に浸漬して、支持フィルムのフォームバー領域を溶解除去することにより、前処理した。

20

## 【0308】

型式H9000透過電子顕微鏡（アメリカ日立ハイテクノロジーズ社（Hitachi High Technologies America, Inc.）（カルフォルニア州プレザントン（Pleasanton））製、300kVにて動作）、又は型式200CX透過電子顕微鏡（JEOL - USA社（マサチューセッツ州ピーボディ（Peabody））製、200kVにて動作）のいずれかを使用して、電子顕微鏡写真を得た。デジタル画像は、ガタン（GATAN）社製・型式794・CCDカメラを使用して記録した。明視野／暗視野・画像を粒子サイジングについて記録し、高解像度電子顕微鏡画像（HREM）を、粒子結晶性及び粒子形状の確認のために使用した。HREMイメージングモードによって、粒子内の格子面間隔の原子分解が可能であった。

30

## 【0309】

散乱（回折）電子ビームの一部又は全てを対物アーバーチャで遮蔽したときに、TEM明視野画像を透過ビームから得た。電子ビームに、散乱（小粒子、粒界又は転位など）又は回折（回折条件において配向されたグレイン）を生じさせる任意の特徴は、一般に、TEM明視野画像中において、暗く現れた。

## 【0310】

TEM暗視野画像を、視認されている粒子の回折パターンからの特定の回折ビームから形成した。この技術を使用すると、特定の回折条件からの（例えば、強く回折するように配向された特定の粒子からの）情報のみが明るく現れた。更に、特定の回折スポットへの拡散である任意の特徴は、明るく現れた（例えば、欠陥、粒界、転位、積層欠陥、又は双晶）。

40

## 【0311】

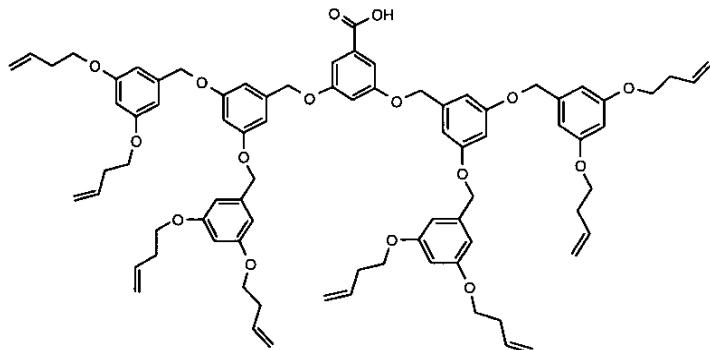
## 調製例1

S. C. ジマーマン（S. C. Zimmerman）ら著、「ネイチャー（Nature）」（418巻、399～403ページ、2002年）及びウェンドラント（Wendland）ら著、「米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc.）」（121巻、1389～1390ページ、1999年）によって詳述されているとおり、8つの内部カルボン酸官能基を含有するコア抜きされたデンドリマーを調製し、特性決定した。コア有機材料は、5,10,15,20-テトラキス（3,5-ジヒドロキシルフェニル）-21H,23H-ポルフィンであった。コア有機材料に結合したデンドロンは、次の構造を有していた。

50

## 【0312】

## 【化95】



10

## 【0313】

連結基は、カルボン酸エステルであった。デンドロン上のアルケニル架橋性基を、グラブス・ルテニウムアルキリデン触媒を使用して架橋した。テトラヒドロフラン・水・混合物中の水酸化カリウムを使用して、連結基を開裂した。

## 【0314】

20

## (実施例1)

スズ酸カリウム(3.1ミリグラム)を、2ミリリットルガラスバイアル瓶内の100マイクロリットルの水(スズ酸カリウムが部分的にのみ溶解した)に添加した。本混合物へ、調製例1で調製したコア抜きされたデンドリマー溶液515マイクロリットル(クロロホルム中、0.001モル/リットル)を添加した。本混合物を、16時間、室温で、蓋をしたバイアル瓶内、リストシェーカー上で振盪させた。バイアル瓶の蓋を外し、ゴム隔膜と交換した。二酸化炭素が、本混合物から30分間泡立った。得られた混合物を減圧下で乾燥し、次に引き続いて高真空(66.7Pa(0.5mmHg))にて1時間、室温で乾燥した。2ミリリットルのクロロホルムを乾燥した残留物に添加した。得られた溶液を0.2ミクロンフィルタ(ライフサイエンス社製・GHP ACRODISC、25mm注射器フィルタ、0.2ミクロンGHP膜付き)を通して濾過した。この濾過した溶液の内容物を、TEMによって分析した。図1Aは、実施例1のTEM(倍率X400,000)であり、図1Bは更にデジタル拡大した同一TEMである。コア抜きされたデンドリマー内の酸化スズ粒子は、1.5~2.0ナノメートルの範囲のサイズを有した。

30

## 【0315】

## (実施例2)

アルミニン酸ナトリウム(4.4ミリグラム)を、500マイクロリットルの水中に溶解させた。100マイクロリットルの本溶液を、2ミリリットルのバイアル瓶に入れた。本混合物へ、調製例1で調製したコア抜きされたデンドリマー溶液515マイクロリットル(クロロホルム中、0.001モル/リットル)を添加した。本混合物を、16時間、室温で、蓋をしたバイアル瓶内、リストシェーカー上で振盪した。バイアル瓶の蓋を外し、ゴム隔膜と交換した。二酸化炭素が、本混合物から30分間泡立った。得られた混合物を減圧下で乾燥し、次に引き続いて高真空(66.7Pa(0.5mmHg))にて1時間、室温で乾燥した。2ミリリットルのクロロホルムを乾燥した残留物に添加した。本溶液を0.2ミクロンフィルタ(ライフサイエンス社製・GHP ACRODISC、25mm注射器フィルタ、0.2ミクロンGHP膜付き)を通して濾過した。この濾過した溶液の内容物を、TEMによって分析した。図2Aは、実施例2のTEM(倍率X400,000)であり、図2Bは更にデジタル拡大した同一TEMである。コア抜きされたデンドリマー内の酸化アルミニウム粒子は、1.5~2.0ナノメートルの範囲のサイズを有した。

40

50

## 【0316】

## (実施例3)

亜鉛イオン溶液は、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ をメタノール中に、0.27モル/リットルの濃度で溶解させることによって調製した。100マイクロリットルの本溶液を、2ミリリットルのバイアル瓶に入れた。本混合物へ、調製例1で調製したコア抜きされたデンドリマー溶液500マイクロリットル(クロロホルム中、0.002モル/リットル)及び50マイクロリットルの1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン(PMP)を添加した。本混合物は、1時間室温で蓋をしたバイアル瓶内でマグネットスターラにて(magnetically)攪拌した。125マイクロリットルの0.1M・NaOH水溶液をバイアル瓶に添加し、それに続いて混合物を、蓋をしたバイアル瓶を油浴中に吊り下げて40で22時間マグネットスターラにて攪拌した。TEM分析によって、粒子が7.3ナノメートルの平均サイズを有することが明らかとなった。倍率 $\times 10,000$ のTEMを図3に示す。

## 【0317】

## (実施例4)

実施例4は、ポリスチレン中に分散された複合粒子を含有するフィルムであった。複合粒子は、実施例3において調製されたものであった(コア抜きされたデンドリマー中の酸化亜鉛)。ポリスチレンは、280,000g/molの重量平均分子量( $M_w$ )を有していた。実施例3の複合粒子とポリスチレンとのクロロホルム溶液は、溶液の質量百分率が、0.6%の複合粒子及び1.5%のポリスチレンであるように調製した。

## 【0318】

本溶液を使用して、シリコンウェーハ上にスピンドルコーティング(1,000rpm、120秒)することによって、ポリスチレン中に分散された複合粒子の光学的透過フィルムを作製した。スピンドルコーティングは、ローレル・テクノロジーズ社(Laurell Technologies, Corp.) (ペンシルベニア州ノースウェールズ(North Wales))製であった。

## 【図1A】

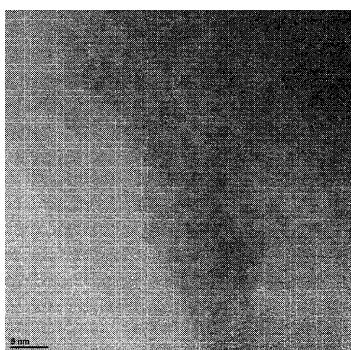


Fig. 1A

## 【図1B】

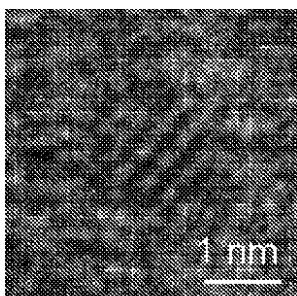


Fig. 1B

## 【図2A】

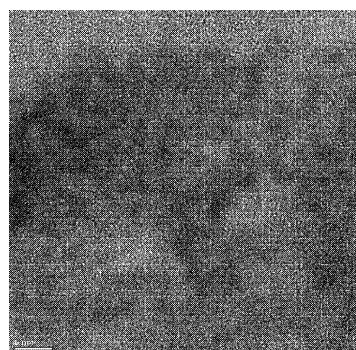


Fig. 2A

## 【図2B】

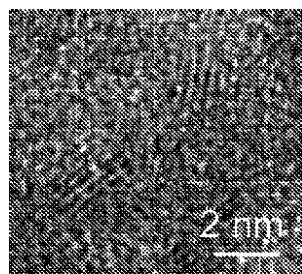
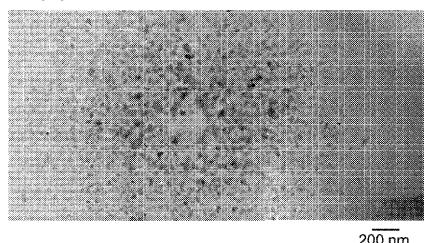


Fig. 2B

【図3】

*Fig. 3*

---

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ウエンドランド,マイケル エス.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 ラコウ,ニール エー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 33427,スリーエム センター

(72)発明者 パケット,メアリー アイ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 33427,スリーエム センター

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第2004/031732 (WO, A2)

特開2003-64281 (JP, A)

特開平5-254819 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 13/00 - 13/36

C07C 65/21