



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511729 B

(45) 授权公告日 2012.08.08

(21) 申请号 200780033380.7

(22) 申请日 2007.09.19

(30) 优先权数据

60/826,146 2006.09.19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/078827 2007.09.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036700 EN 2008.03.27

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迈克尔·S·文德兰 尼尔·A·拉科

玛丽·I·巴克埃特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C01B 13/14 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20050004293 A1, 2005.01.06, 权利要求  
1 和 8, 实施例 10.

CN 1362307 A, 2002.08.07, 实施例 1-5.

审查员 张艳艳

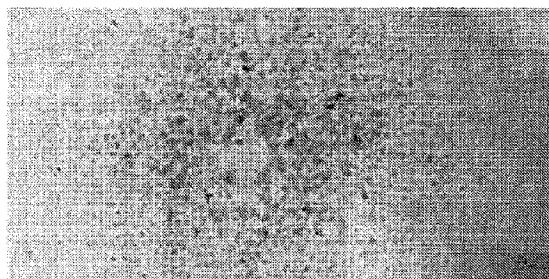
权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 3 页

(54) 发明名称

模板化的金属氧化物粒子及其制备方法

(57) 摘要

本文描述了在交联的、成核的树状物内的金属氧化物粒子的复合粒子。另外,描述了制备该复合粒子和包含该复合粒子的组合物的方法。



200 nm

1. 一种制备金属氧化物粒子的方法,所述方法包括:
  - a) 提供树状物,所述树状物包括:
    - 核有机材料;
    - 第一树枝状物,其通过能够被化学断裂的第一附着基团键合到所述核有机材料,所述第一树枝状物具有至少两个第一可交联的基团;和
    - 第二树枝状物,其通过能够被化学断裂的第二附着基团键合到所述核有机材料,所述第二树枝状物具有至少两个第二可交联的基团;
  - b) 通过使所述第一可交联的基团与所述第二可交联的基团反应来形成交联的树状物;
  - c) 通过化学反应使所述第一附着基团和所述第二附着基团两者均断裂;
  - d) 从所述交联的树状物除去所述核有机材料或其衍生物以形成具有内部端基的成核的树状物;
  - e) 通过使含金属的前体与在所述成核的树状物中心区域内的所述内部端基反应来形成结合的含金属的前体;并且
  - f) 使所述结合的含金属的前体反应以在所述成核的树状物的所述中心区域内形成包含金属氧化物粒子的复合粒子。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中形成所述交联的树状物包括使所述第一树枝状物的至少一个第一可交联的基团与所述第二树枝状物的至少一个第二可交联的基团反应。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中形成所述交联的树状物包括使所述第一树枝状物的至少一个第一可交联的基团和所述第二树枝状物的至少一个第二可交联的基团与双官能的交联剂反应。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述成核的树状物内部中的端基包括:羧基、羟基、氨基、巯基、磺基、磺氨基、膦酰基、膦酰基氨基、磷酸根、二羟硼基、硅烷醇、或酰基。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述酰基为甲酰基。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一树枝状物和所述第二树枝状物包括聚苄基醚。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中各树枝状物在各分子链的外周边具有可交联的基团。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属氧化物粒子包括:氧化锡、氧化铝、氧化锌、氧化铁、二氧化钛或它们的混合物。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属氧化物粒子具有不大于所述成核的树状物外部尺寸的尺寸。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含金属的前体包括:金属氧阴离子、金属盐、金属水合氧化物、或有机金属配合物,所述含金属的前体溶于水或极性溶剂。
11. 一种复合粒子,包括:
  - 成核的树状物,其包括围绕不含有机材料的中心内部区域的交联的树枝状物,和在所述成核的树状物内的金属氧化物粒子,
  - 其中所述复合粒子在所述金属氧化物粒子的外表面和所述成核的树状物之间没有共价键或离子键。

12. 根据权利要求 11 所述的复合粒子,其中所述金属氧化物粒子具有小于 50 纳米的平均粒度。

13. 根据权利要求 11 所述的复合粒子,其中所述成核的树状物包括交联的聚苜基醚。

14. 根据权利要求 11 所述的复合粒子,其中所述金属氧化物粒子包括:氧化锡或氧化铝、氧化锌、氧化铁、二氧化钛或它们的混合物。

15. 根据权利要求 11 所述的复合粒子,其中所述金属氧化物粒子具有不大于所述成核的树状物外部尺寸的尺寸。

16. 一种包括复合粒子和有机基质的组合物,所述复合粒子包括:

成核的树状物,其包括围绕不含有机材料的中心内部区域的交联的树枝状物;和

在所述成核的树状物内的金属氧化物粒子,

其中所述复合粒子在所述金属氧化物粒子的外表面和所述成核的树状物之间没有共价键或离子键。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述金属氧化物粒子具有小于 50 纳米的平均粒度。

18. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述成核的树状物包括交联的聚苜基醚。

19. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述有机基质包括聚合物材料、可聚合的材料、或它们的组合。

20. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中所述金属氧化物粒子具有不大于所述成核的树状物外部尺寸的尺寸。

## 模板化的金属氧化物粒子及其制备方法

### [0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请要求提交于 2006 年 9 月 19 日的美国临时专利申请 No. 60/826, 146 的优先权, 其公开内容全文以引用方式并入本文。

### 背景技术

[0003] 纳米尺寸范围内 (例如 1 至 100 纳米或 1 至 10 纳米) 的金属氧化物粒子在多种应用 (例如催化、电子装置以及传感器) 中引起人们越来越多的兴趣。然而, 用于制备该尺寸范围内的金属氧化物粒子的许多方法是有问题的。

[0004] 已经通过在各种条件下使含金属的前体反应来制备纳米尺寸范围内的金属氧化物粒子。例如, 已经使用各种技术制备氧化锡纳米粒子, 例如 Nakamoto 等人在“化学与工业”(Kagaku to Kogyo) 第 78 期第 503 页 (2004 年) 中所描述的有机金属前体的热解法; 例如 Briois 等人在“化学材料”(Chem. Mater.) 第 16 期第 3885 页 (2004 年) 中所描述的溶胶-凝胶方法; 例如 Jiang 等人在“物理化学学报 B”(J. Phys. Chem. B) 第 109 期第 8774 页 (2005 年) 中所描述的  $\text{SnCl}_2$  的氧化法; 例如 Zhu 等人在“化学材料”(Chem. Mater.) 第 12 期第 2557 页 (2000 年) 中所描述的声化学法; 例如 Shen 等人在“材料导报”(Mater. Lett.) 第 58 期第 3761 页 (2004 年) 所描述的热液方法。

[0005] 已经通过溶液相方法制备其他金属氧化物 (例如氧化锌), 其中例如由 Spanhel 和 Anderson 在“美国化学会志”(J. Am. Chem. Soc.) 第 113 期第 2826 页 (1991 年) 所描述的金属盐与氢氧离子反应。就这些方法而言, 控制粒度要求控制成核速率和从过饱和溶液的生长以及 (例如) 晶粒长大、定向附着和聚集的方法的使用。

[0006] 虽然这些方法用于制备纳米尺寸范围的粒子 (通常大于 10 纳米) 时有效, 但是粒子表面通常被钝化 (即表面功能化)。在例如催化或传感的应用中, 钝化的金属氧化物往往不如非钝化的金属氧化物有效。

[0007] 已经在树枝状结构内制备纳米尺寸范围的粒子。将来自可溶的金属氧阴离子盐的金属阴离子载入树枝状结构, 然后反应以产生金属氧化物粒子。这些金属氧化物粒子通常通过树枝状结构内的官能团在外表面上配位。这样的配位对于各种应用 (例如催化或传感) 的金属氧化物粒子的效用有不利的影响。

### 发明内容

[0008] 本发明公开了金属氧化物粒子和一种制备纳米尺寸范围内的金属氧化物粒子的方法。更具体地讲, 金属氧化物粒子在交联树枝状结构内形成, 该交联树枝状结构具有核有机材料 (例如零代材料) 或核有机材料加上除去的其他较低代材料。

[0009] 在第一个方面, 提供了一种制备金属氧化物粒子的方法。该方法涉及提供: 包含核有机材料的树状物、通过可被化学断裂的第一附着基团键合到核有机材料的第一树枝状物、以及通过可被化学断裂的第二附着基团键合到核有机材料的第二树枝状物。第一树枝状物具有至少两个第一可交联的基团, 第二树枝状物具有至少两个第二可交联的基团。该

方法进一步涉及：通过第一可交联的基团与第二可交联的基团反应形成交联的树状物；通过化学反应使第一附着基团和第二附着基团两者均断裂；从交联的树状物除去核有机材料或其衍生物，以形成具有内部端基的成核的树状物；通过使含金属的前体与在成核的树状物中心区域内的至少一个内部端基反应，形成结合的含金属的前体；并且使结合的含金属的前体反应，以在成核的树状物的中心区域内形成金属氧化物粒子。

[0010] 在第二个方面，提供了一种复合粒子，所述复合粒子包括在成核的树状物中心区域内的金属氧化物粒子。成核的树状物具有围绕中心内部区域的交联的树枝状物，该中心内部区域不含有机材料。

[0011] 在第三个方面，提供了一种组合物，所述组合物包括有机基质和在有机基质中的复合粒子。复合粒子包括在成核的树状物中心区域内的金属氧化物粒子。成核的树状物具有围绕中心内部区域的交联树枝状物，该中心内部区域不含有机材料。

[0012] 术语“树枝状物”是指具有多个将单分子链断裂成两个或多个分子链的分子分支基团的分子结构。另外的分支基团可进一步对先前断裂的分子链进行断裂。分子链可以是芳烃、杂环、或它们的组合。

[0013] 术语“树状物”或“树枝状结构”是指包括附着到中心分子种类（即核有机材料）的至少两个树枝状物的分子结构。

[0014] 术语“交联的树状物”是指其中一个树枝状物的至少两个分子链交联到一个或多个另外树枝状物的分子链的树状物。可选地，在一个树枝状物内的分子链可交联到在同一树枝状物内的另一分子链。交联可沿着分子链的长度或者可在树枝状物的分子链的外周边。

[0015] 术语“成核的树状物”是指已进行化学反应以除去内部区域的交联树状物。也就是说，核有机材料（即中心分子种类）或其衍生物已从交联树枝状物中被除去以形成成核的树状物。成核的树状物可类似部分中空的交联的聚合物球（即成核的树状物的中心区域是中空的并且不含有机材料）。

[0016] 术语“配位的”或“配位”是指两种物质之间形成共价键，其中物质之一贡献两个电子。这样的键有时被称为配价键、“配位共价键”、“配位键”、或“配位的”。

[0017] 术语“氢键”是指高度极化键（例如 O-H 或 N-H）的氢和在邻近分子或另一官能团中的小电负性原子（例如氟、氧、或氮）的孤对电子的静电相互作用。

[0018] 术语“离子键”是指相反电荷的离子的静电相互作用。

[0019] 术语“范德华力”是指在一个原子或分子的偶极矩中的临时变化感应相邻原子或分子中的相似变化而引起的原子和非极性分子之间的弱引力。

[0020] 术语“酰基”是指化学式  $-(CO)R^a$  的单价基团，其中  $R^a$  是烷基、芳基、或杂环基，并且其中本文所用的 (CO) 表明碳以双键连接氧。

[0021] 术语“酰氧基”是指化学式  $-O(CO)R^a$  的单价基团，其中  $R^a$  是烷基、芳基、或杂环基。

[0022] 术语“酰氧基羰基”是指化学式

[0023]  $-(CO)O(CO)R^a$  的单价基团，其中  $R^a$  是烷基、芳基、或杂环基。

[0024] 术语“烷基”是指由烷烃形成的单价基团，包括直链、支链、环状、或它们的组合的基团。所述烷基通常具有 1 至 30 个碳原子。在一些实施例中，所述烷基包含 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、或 1 至 4 个碳原子。烷基的实例包括（但不限于）：

甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、和乙基己基。烷基基团可未取代或由选自例如羟基、烷氧基、氨基、芳基或卤素基团的一个或多个取代基取代。

[0025] 术语“烷氧基”是指化学式  $-OR^b$  的单价基团，其中  $R^b$  是烷基。

[0026] 术语“氨基”是指化学式  $-NHR^c$  的单价基团，其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。

[0027] 术语“芳基”是指单价的芳香碳环基。芳基可以具有一个芳环，或可以包括连接到或稠合到芳环的最多 5 个碳环结构。其他环结构可为芳族的、非芳族的或其组合。芳基的例子包括（但不限于）：苯基、联苯基、三联苯基、蒽基、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基、芘基、茚基和芴基。芳基基团可未取代或由选自例如烷基、烷氧基、卤素、羟基、氨基、或它们的一个或多个取代基取代。

[0028] 术语“二羟硼基”是指化学式  $-B(OH)_2$  的基团。

[0029] 术语“羰基”是指化学式  $-(CO)-$  的二价基团，其中在碳和氧之间有一个双键。

[0030] 术语“羧基”是指化学式  $-(CO)OH$  的单价基团。

[0031] 术语“氯膦酰基”是指化学式

[0032]  $-OP(O)(OR^c)Cl$  的单价基团，其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。

[0033] 术语“氯亚膦酸”是指化学式  $-OP(OR^c)Cl$  的单价基团，其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。

[0034] 术语“氯磺酰”是指  $-SO_2Cl$  的单价基团。

[0035] 术语“氯硅基”是指化学式  $-SiR^d_2Cl$  的单价基团，其中  $R^d$  独立地为烷基、芳基、或烷氧基。

[0036] 术语“甲酰基”是指化学式  $-(CO)H$  的单价基团。

[0037] 术语“卤素”是指化学式  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、或  $-I$  的单价基团。

[0038] 术语“卤羰基”是指化学式

[0039]  $-(CO)X$  的单价基团，其中  $X$  是卤素。氯羰基是卤羰基基团的一个实例。

[0040] 术语“杂环”或“杂环的”是指芳香或非芳香的并且包含选自 O、N、S、P 或 Si 的至少一个杂原子的环状基团或环状化合物。杂环基或化合物可包括一个环，或可以包括稠合的或连接的最多 5 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、或最多 2 个环，其中至少一个环包含杂原子。示例性的杂环基或化合物包含最多 20 个碳原子、最多 15 个碳原子、最多 10 个碳原子、或最多 5 个碳原子、以及最多 5 个杂原子、最多 4 个杂原子、最多 3 个杂原子、或最多 2 个杂原子。一些杂环基为具有 1、2、3 个杂原子的五元环或六元环。

[0041] 术语“羟基”是指化学式  $-OH$  的单价基团。

[0042] 术语“异氰酸基”是指化学式  $-NCO$  的单价基团。

[0043] 术语“金属氧阴离子”是指包含金属和氧的多原子阴离子。金属氧阴离子可以是盐、酸或酸式盐的形式。

[0044] 术语“巯基”是指化学式  $-SH$  的单价基团。

[0045] 术语“膦酰基”是指化学式

[0046]  $-P(O)(OH)(OR^c)$  的单价基团，其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。膦酰基基团连接到碳原子。

[0047] 术语“磷酸根”是指化学式

- [0048]  $-OP(O)(OH)(OR^c)$  的单价基团,其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。
- [0049] 术语“膦酰氨基”是指化学式
- [0050]  $-NHP(O)(OH)(OR^c)$  的单价基团,其中  $R^c$  是氢、烷基、芳基、或杂环基。
- [0051] 术语“硅烷醇”是指化学式  $-SiR^d_2(OH)$  的单价基团,其中  $R^d$  独立地为烷基、芳基、或烷氧基。
- [0052] 术语“磺氨基”是指化学式  $-NHS(O)_2(OH)$  的单价基团。
- [0053] 如本文所使用的,术语“磺基”是指化学式
- [0054]  $-S(O)_2(OH)$  的单价基团。
- [0055] 以上发明内容并不旨在描述本发明的每个公开的实施例或每个具体实施方式。下面的附图、具体实施方式和实例更具体地举例说明了这些实施例。

### 附图说明

- [0056] 参照下面结合附图对本发明的各种实施例进行的详细描述,可以更全面地理解本发明,其中:
- [0057] 图 1A 和 1B 为包含氧化锡的复合粒子的电子透射显微照片;并且
- [0058] 图 2A 和 2B 为包含氧化铝的复合粒子的电子透射显微照片。
- [0059] 图 3 为复合粒子和包含氧化锌的复合粒子的聚集的电子透射显微照片。
- [0060] 虽然本发明可有多种修改形式和替代形式,但其具体形式已在附图中通过举例的方式示出并且将详细描述。然而应当理解,其目的并不是将本发明局限于所描述的具体实施例。相反,其目的在于涵盖落入本发明的精神和范围之内内的所有修改形式、等效处理和替代形式。

### 具体实施方式

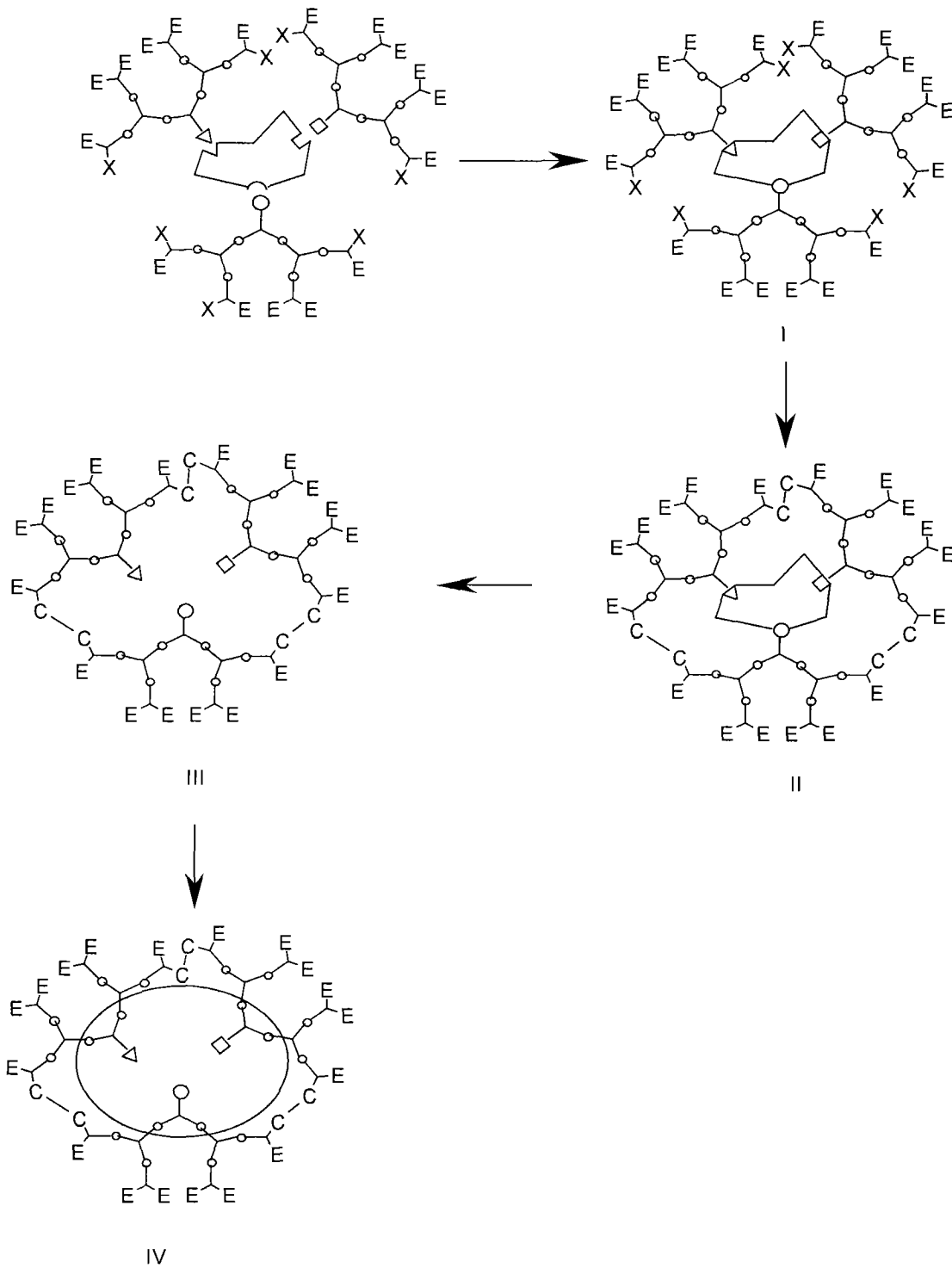
- [0061] 下面描述了在成核的树状物的中心区域内包括金属氧化物粒子的复合粒子。成核的树状物可起到形成金属氧化物粒子的模板的作用,并且通常限定金属氧化物粒子的最大尺寸。
- [0062] 在一个方面,公开了一种制备金属氧化物粒子的方法。提供了一种树状物,该树状物包括:核有机材料、通过可被化学断裂的第一附着基团键合到核有机材料的第一树枝状物、以及通过可被化学断裂的第二附着基团键合到核有机材料的第二树枝状物。各树枝状物具有至少两个可交联的基团(第一树枝状物具有至少两个第一可交联的基团,第二树枝状物具有至少两个第二可交联的基团。)至少两个第一可交联的基团和至少两个第二可交联的基团进行反应,形成交联的树状物。在形成交联的树状物之后,第一附着基团和第二附着基团通过化学反应而断裂。从交联的树状物中除去核有机材料或核有机材料的衍生物,以形成具有内部端基的成核的树状物。通过含金属的前体与在成核的树状物中心区域内的至少一个内部端基进行反应,形成结合的含金属的前体。然后,结合的含金属的前体进行反应,以形成在成核的树状物的中心内部区域内的金属氧化物粒子。
- [0063] 该方法的一个实施例在反应方案 A 中示意地示出。在该反应方案中,三个树枝状物通过附着基团键合到中心核有机材料。树枝状物键合到核有机材料,导致形成树状物(即结构 I)。附着基团(由在结构 I 中三角形、正方形以及圆形的补充结构表示)可以是

相同的或不同的（例如，如所示附着基团是不同的）。在各树枝状物上的 X 基团代表可交联的基团（例如，如所示各树枝状物具有两个可交联的基团）。E 基团代表在树枝状物中的支链分子链的外周边的周边基团（即离核有机材料最远的端基）。结构 II 示意地代表交联的树状物（即 C-C 键用于代表在两个树枝状物中形成的交联）。结构 III 示意地代表成核的树状物（即成核的树状物使核有机材料从交联的树状物除去和具有可与含金属的前体进行反应的内部端基）。比起与核有机材料初始反应的在树枝状物上的基团来，在成核的树状物内的内部端基可以是相同的或不同的。如所示，结构 III 中的圆形、三角形以及正方形代表成核的树状物内部中的端基（即内部端基）。结构 IV 示意地代表在成核的树状物内部中的金属氧化物粒子。

[0064] 反应方案 A

[0065]





[0066] 金属氧化物粒子的外表面没有键合到成核的树状物（即金属氧化物粒子的外表面没有配位键合或离子键合到成核的树状物）。在结构 IV 中的金属氧化物粒子的尺寸通常不大于成核的树状物的外部尺寸。

[0067] 核有机材料（即树状物的中心有机材料）可以是脂族、芳族、杂环、或它们的组合，并且具有可通过与在树枝状物上的官能团反应形成共价键的至少两个反应基。合适的核有机材料通常包含最多 100 个碳原子、最多 90 个碳原子、最多 80 个碳原子、最多 70 个碳原子、最多 60 个碳原子、最多 50 个碳原子、最多 40 个碳原子、最多 30 个碳原子、最多 20 个碳原

子、或最多 10 个碳原子。一些核有机材料包含至少 3 个反应基、至少 4 个反应基、至少 5 个反应基、至少 6 个反应基、至少 7 个反应基、或至少 8 个反应基。核有机材料的各反应基可以是用于树枝状物的键合位。示例性的反应基包括（但不限于）：羟基、卤素、羧基、卤素羰基、氨基、巯基、磺基、磺氨基、膦酰基、膦酰氨基、酰基、二羟硼基、硅烷醇、氯硅基、三氟甲基磺酸氯硅基、氯磺酸、氯膦酰基、氯亚膦酸、以及异氰酸基。

[0068] 在一些实施例中，核有机材料包括具有至少三个反应基的芳族化合物。芳族化合物可以是碳环或杂环的并且可以具有多环。示例性的碳环芳族化合物包括取代的苯化合物，例如 1,3,5-三羟基-苯、1,3,5-三羟甲基-苯、1,3,5-三溴甲基-苯、1,3,5-苯三甲酰氯等。示例性的具有多环的碳环芳族化合物包括（但不限于）：1,4-二[3,5-二羟基苯甲酰氧基]苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,1,1-三{4-[4,4-二(4-羟苯基)戊氧基]苯基}乙烷、以及环芳。示例性的杂环芳族化合物包括取代的吡吩化合物，例如：5,10,15,20-四(4-羟苯基)-21H,23H-吡吩、5,10,15,20-四(2,6-二羟苯基)-21H,23H-吡吩、以及 5,10,15,20-四(3,5-二羟苯基)-21H,23H-吡吩。

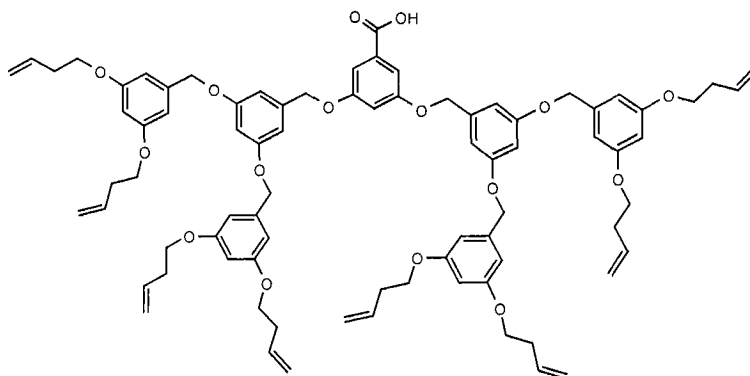
[0069] 在其他实施例中，核有机材料包括具有至少三个反应基团的脂族化合物。示例性的脂族化合物包括取代的烷烃，例如：2-乙基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇、2,2-二-羟甲基-丙烷-1,3-二醇（即季戊四醇）、1,3-二溴-2,2-二溴代甲基-丙烷、3-[3-(2-氯甲酰基-乙氧基)-2,2-二(2-氯甲酰基-乙氧基甲基)-丙氧基]-丙酰氯、季戊四醇乙氧基化物（即， $C[CH_2(OCH_2CH_2)_nOH]_4$ ，其中 n 是 1 至 10 的整数）、季戊四醇丙氧基化物（即， $C[CH_2[OCH_2CH(CH_3)]_nOH]_4$ ，其中 n 是 1 至 10 的整数）等。

[0070] 树状物可使用发散或收敛方法形成。在发散方法中，通常通过从核有机材料起和向外发散的单体的顺序增加来构成树枝状结构。核有机材料可被称作零代。如果加入足够的单体以与核有机材料上的所有反应活性部位反应，那么形成第一代树枝状结构。具有至少两个另外的反应部位的单体可以起将单分子链分裂成两个或三个分子链的分支基团的作用。更多单体的重复增加得到第二、第三、第四、第五和更高代的树枝状结构。在收敛方法中，合成树枝状物，然后共价键合到核有机材料。

[0071] 树枝状物可以是芳烃、脂族、或它们的组合，并且可具有多个分支基团。树枝状物可包括杂原子。一些示例性的树枝状物为：聚醚、聚酯、聚硫醚、聚芳基烷烃、聚酰胺-胺、聚亚烷基亚胺等。由 G. R. Newkome 等人在“树状物和树枝状物：概念、合成、应用”，德国化学学会出版社，纽约 (Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications, Wiley-VCH, New York) 的第 1-623 页 (2001 年) 的参考文献描述了这些和其他合适的树枝状物。

[0072] 在一些实施例中，树枝状物为聚醚，例如聚二苄醚。例如，树枝状物可具有如下结构，

[0073]



[0074] 或其更高代的类似物。在该示例性的第三代树枝状物中,可交联的基团为链烯基,可与核有机材料反应的局部官能团为羧基。具有羧基的苯环是树枝状物的第一代区域。该树枝状物和其他合适的示例性树枝状物在 Zimmerman 等人的“自然”(Nature) 第 418 期第 399-403 页 (2002) 和 Wendland 等人在“美国化学会志”(J. Am. Chem. Soc.) 第 121 期第 1389-1390 页 (1999 年) 中有进一步的描述。

[0075] 各树枝状物具有可与核有机材料的反应基结合的焦点上的官能团,以形成将树枝状物连接到核有机材料的附着基团。两个或多个树枝状物键合到核有机材料导致树状物的形成。附着基团通常是包含可断裂(即反应)的化学键的基团,以提供在成核的树状物内的端基,该端基能够与含金属的前体键合(例如能够形成配位键、离子键、氢键、或通过范德华力与含金属的前体相互作用)。合适的附着基团为可附着到核有机材料的那些,使得所得的化学键可断裂以形成端基,例如在成核的树状物内的羧基、羟基、氨基、巯基、磺基、磺氨基、膦酰基、膦酰氨基、磷酸根、二羟硼基、硅烷醇、甲酰基、或酰基。

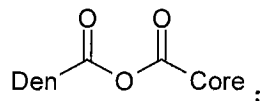
[0076] 附着基团将树枝状物连接到核有机材料。各键合可由以下化学式表示:

[0077] Den-A-Core

[0078] 其中 Den 代表树枝状物,A 代表附着基团,Core 代表核有机材料。各核具有至少两个这样的键合(即各树状物具有附着到核有机材料的至少两个树状物)。然而,为了讨论方便,该化学式仅示出键合到核有机材料的两个或多个键合之一。

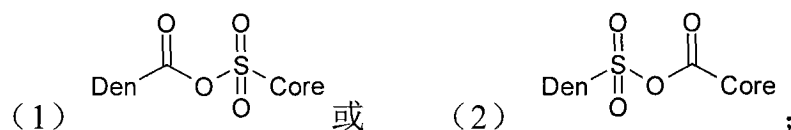
[0079] 由 Den-A-Core 表示的键合可以是(例如)如下化学式的酸酐

[0080]



[0081] 如下化学式的由羧酸和磺酸形成的混合酸酐

[0082]



[0083] 如下化学式的羧酸盐

[0084]



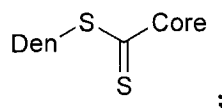
[0085] 如下化学式的硫酯

[0086]



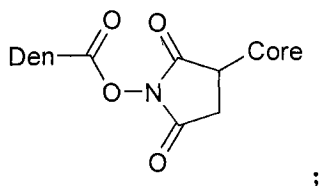
[0087] 如下化学式的二硫酯

[0088]



[0089] 如下化学式的琥珀酰亚胺酯

[0090]



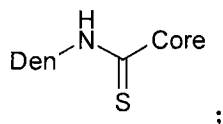
[0091] 如下化学式的酰胺

[0092]



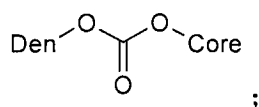
[0093] 如下化学式的硫代酰胺

[0094]



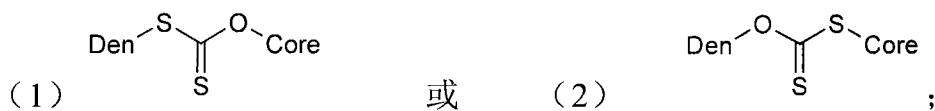
[0095] 如下化学式的碳酸盐

[0096]



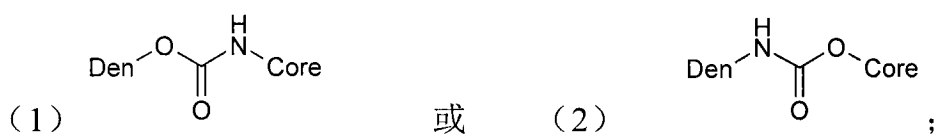
[0097] 如下化学式的二硫代碳酸 -O- 酯

[0098]



[0099] 如下化学式的氨基甲酸酯

[0100]



[0101] 如下化学式的硫代氨基甲酸 -O- 酯

[0102]



[0103] 化学式的硫代氨基甲酸 -S- 酯

[0104]



[0105] 如下化学式的二硫代氨基甲酸酯

[0106]



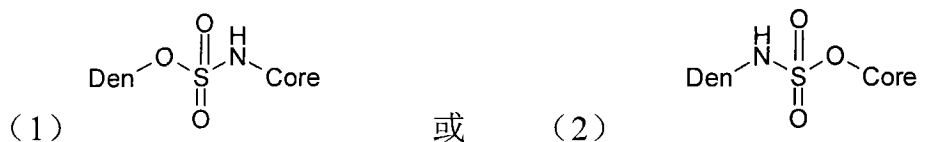
[0107] 如下化学式的磺酸酯

[0108]



[0109] 如下化学式的硫酰胺

[0110]



[0111] 如下化学式的磺酰胺

[0112]



[0113] 如下化学式的磷酸酯

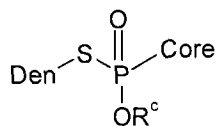
[0114]



[0115] 其中  $R^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0116] 如下化学式的硫磷酸酯

[0117]



[0118] 其中  $R^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0119] 如下化学式的氨基磷酸酯

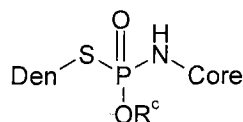
[0120]



[0121] 其中 R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0122] 如下化学式的硫磷酸酰胺

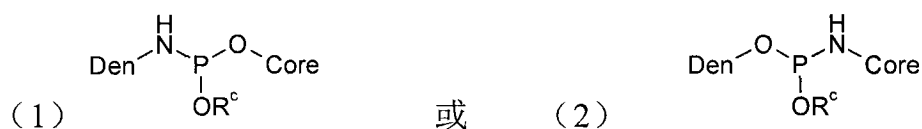
[0123]



[0124] 其中 R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0125] 如下化学式的亚磷酰胺

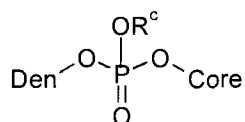
[0126]



[0127] 其中 R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0128] 如下化学式的磷酸酯

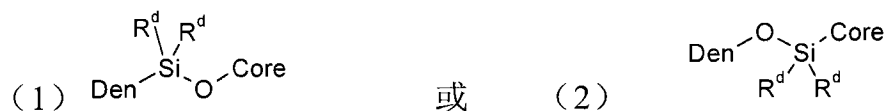
[0129]



[0130] 其中 R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0131] 如下化学式的硅氧烷

[0132]



[0133] 其中各 R<sup>d</sup> 独立地为烷基、烷氧基、或芳基；

[0134] 如下化学式的硅氮烷

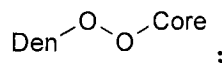
[0135]



[0136] 其中各  $\text{R}^d$  独立地为烷基、烷氧基、或芳基；

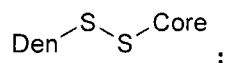
[0137] 如下化学式的过氧化物

[0138]



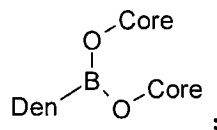
[0139] 如下化学式的二硫化物

[0140]



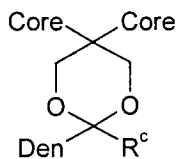
[0141] 如下化学式的硼酸酯

[0142]



[0143] 如下化学式的缩醛

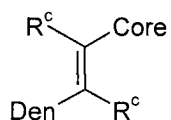
[0144]



[0145] 其中  $\text{R}^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0146] 如下化学式的二取代烯烃

[0147]

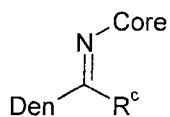


[0148] 其中  $\text{R}^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0149] 如下化学式的亚胺

[0150]

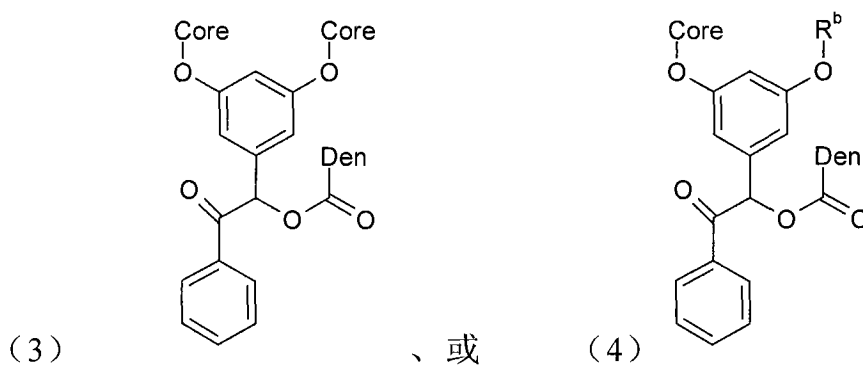
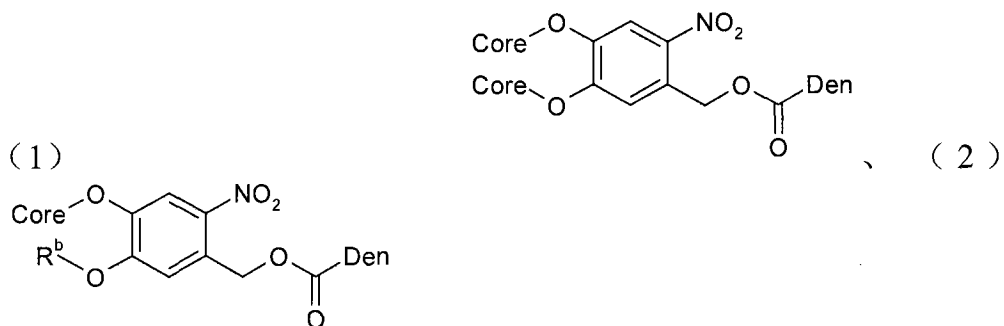




[0151] 其中 R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环；

[0152] 光解不稳定的酯，例如：

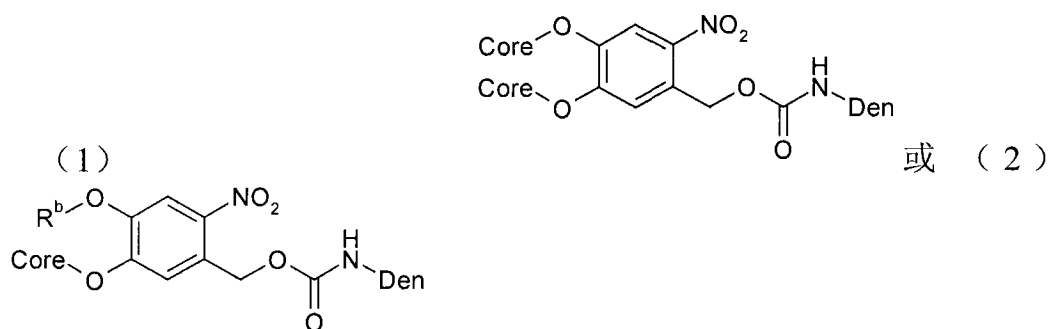
[0153]



[0154] 其中 R<sup>b</sup> 为烷基；

[0155] 或光解不稳定的氨基甲酸酯，例如：

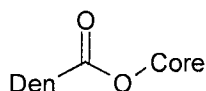
[0156]



[0157] 其中 R<sup>b</sup> 为烷基。

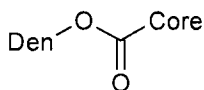
[0158] 如本文所用，用于 Den-A-Core 类型的多个结构以（例如）(1) 或 (2) 的数字来指定。例如，使用上述列出的指定数字，羧酸酯 (1) 是指结构

[0159]



[0160] 并且羧酸酯 (2) 是指结构

[0161]

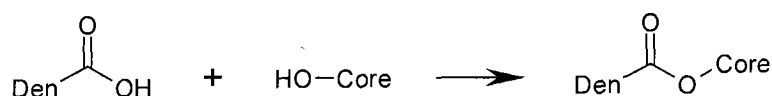


[0162] 对用于键合 Den-A-Core 的化学式中的两个或多个核的列举是指树枝状物在多个位置上共价地附着到核。例如, 硼酸酯、缩醛、一些光解不稳定的酯、以及一些光解不稳定的氨基甲酸酯在至少两个位置上键合到核有机材料。

[0163] Den-A-Core 键合可以由任何已知的方法制备。可通过亲电子基团 (例如活化的酯) 与亲核基团 (例如醇的羟基、胺的氨基、或硫醇的巯基) 反应而形成这些键合中的一些。亲核基团可以在核有机材料上或在树枝状物上。

[0164] 在一些实施例中, Den-A-Core 为羧酸酯。可使用各种化学方法制备这样的键合。例如, 具有羧基的树枝状物 (即树枝状物为羧酸) 可与在核有机材料上的羟基反应 (即核有机材料为醇) 以形成羧酸酯 (1)。

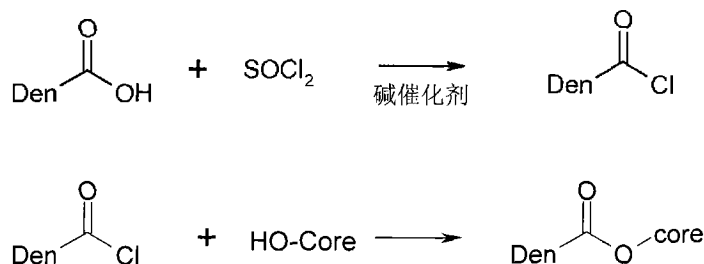
[0165]



[0166] 该反应可在一种或多种试剂 (例如 DCC 和 DMAP 或吡啶两者之一、DCC 和 DPTS、EDC 和 DMAP 或吡啶两者之一、DCC 和 HBT、DCC 和 PPY、或 PPh<sub>3</sub> 和 DEAD 或 DIAD 两者之一) 的存在下发生。术语“DCC”是指 N,N'-二环己基碳二亚胺。术语“DMAP”是指 4-(二甲基氨基)吡啶。术语“DPTS”是指 DMAP 和对甲苯磺酸以 1 : 1 的混合物。术语“EDC”是指 N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐。术语“HBT”是指 1-羟基-1H-苯并三唑。术语“PPY”是指 4-(吡咯烷-1-基)吡啶。术语“PPh<sub>3</sub>”是指三苯基膦。术语“DEAD”是指偶氮二甲酸二乙酯。术语“DIAD”是指偶氮二甲酸二异丙酯。

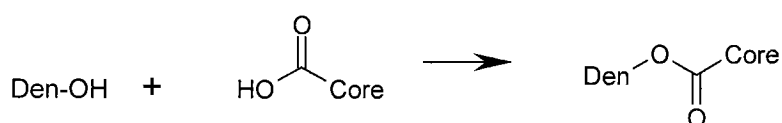
[0167] 作为另外一种选择, 可通过在碱催化剂存在下在树枝状物上的羧基与亚硫酸二氯 (SOCl<sub>2</sub>) 或乙二酰氯 (COCl)<sub>2</sub> 反应以形成具有氯羰基基团的树枝状物来形成羧酸酯 (1) 键合。然后, 在试剂 (例如吡啶或 DMAP) 存在下, 氯羰基基团与在核有机材料上的羟基 (即核有机材料为醇) 反应。

[0168]



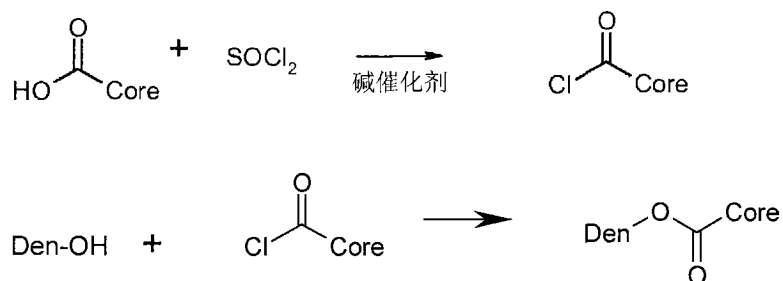
[0169] 在其他实施例中,Den-A-core 为羧酸酯 (2)。如同羧酸酯 (1) 一样,可使用各种化学方法制备这样的键合。例如,具有羧基的核有机材料 (即核有机材料为羧酸) 可与具有羟基的树枝状物反应 (即树枝状物为醇)。

[0170]



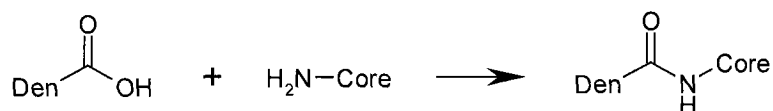
[0171] 在适合于制备羧酸酯 (1) 的相同试剂存在下进行该反应。作为另外一种选择,在碱催化剂存在下,在核有机材料上的羧基与亚硫酰氯或乙二酰氯反应以形成具有氯羰基基团的核有机材料。在 (例如) 吡啶或 DMAP 的弱碱存在下,氯羰基基团可以与在树枝状物上的羟基 (即树枝状物为醇) 反应。

[0172]



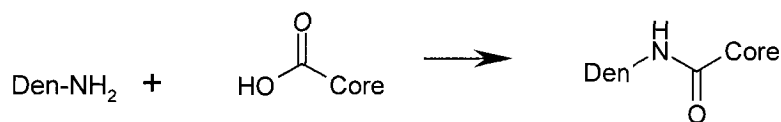
[0173] 可使用类似于制备羧酸酯所使用的那些反应来制备酰胺键合。然而,在上述反应中,使用伯胺或仲胺替代醇作为亲核物质。更具体地讲,具有羧基的树枝状物 (即树枝状物为羧酸) 可与具有氨基的核有机材料 (即核有机材料为胺) 反应以形成酰胺 (2)。

[0174]



[0175] 作为另外一种选择,具有氨基的树枝状物 (即树枝状物为胺) 可与具有羧基的核有机材料反应 (即核有机材料为羧酸) 反应以形成酰胺 (1)。

[0176]



[0177] 如同羧酸酯一样,羧基可在与胺反应之前转换成氯羰基基团。

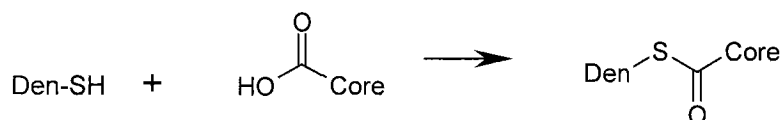
[0178] 可使用类似于形成羧酸酯和酰胺所使用的那些反应来制备硫酯。然而,使用硫醇替代醇或胺作为亲核物质。更具体地讲,具有羧基的树枝状物(即树枝状物为羧酸)可与具有巯基的核有机材料(即核有机材料为硫醇)反应以形成硫酯(1)。

[0179]



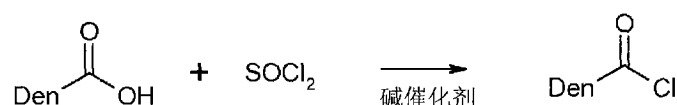
[0180] 作为另外一种选择,具有巯基的树枝状物(即树枝状物为硫醇)可与具有羧基的核有机材料(即核有机材料为羧酸)反应以形成硫酯(2)。

[0181]

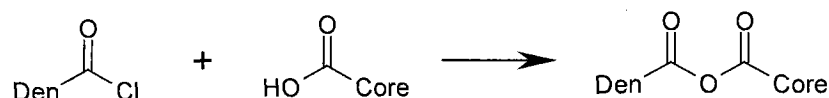


[0182] 在还有的其他实施例中,Den-A-Core 键合是酸酐。可起初通过在碱催化剂存在下在树枝状物上的羧基与亚硫酰二氯或乙二酰氯反应以形成具有氯羰基基团的树枝状物来形成这样的键合。然后,在例如 DMAP 或吡啶的弱碱存在下,氯羰基基团可与在核有机材料上的羧基反应。

[0183]



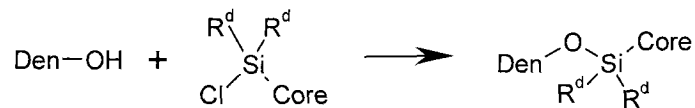
[0184]



[0185] 作为另外一种选择,在碱催化剂存在下在核有机材料上的羧基可与亚硫酰二氯或乙二酰氯反应以形成具有氯羰基基团的核有机材料。氯羰基基团与在树枝状物上的羧基反应以形成酸酐键合。

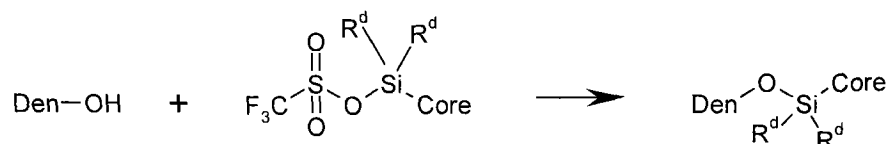
[0186] 一些其他 Den-A-Core 键合为硅氧烷。氯硅烷核有机材料的氯硅基与为醇的树枝状物反应可形成硅氧烷(2)。反应通常在碱(例如三乙基胺、咪唑、氢氧化钠等)存在下进行。氯硅基的各 R<sup>d</sup> 基团可独立地选自烷基、芳基、或烷氧基。

[0187]



[0188] 作为另外一种选择,三氟甲基磺酸硅烷核有机材料的三氟甲基磺酸硅基与具有羟基的树枝状物反应可形成硅氧烷(2)键合。该反应通常在碱存在下进行。三氟甲基磺酸硅基的各 R<sup>d</sup> 基团可独立地选自烷基、芳基、或烷氧基。

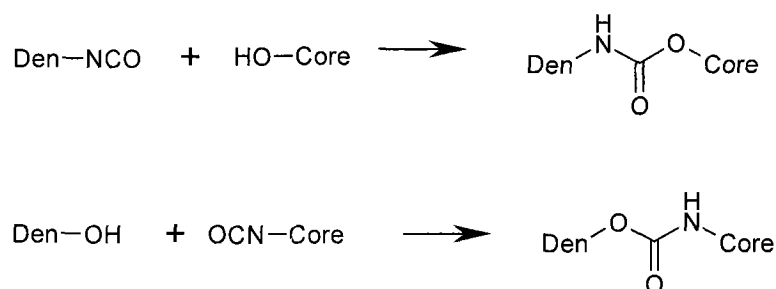
[0189]



[0190] 同样地,氯硅烷或三氟甲基磺酸硅烷树枝状物与为醇的核有机材料反应可形成硅氧烷(1)。

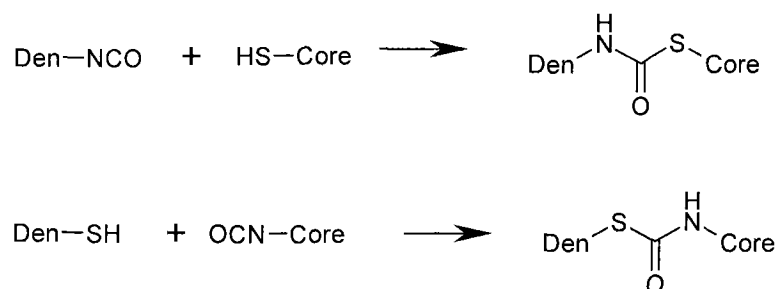
[0191] 可(例如)通过醇与异氰酸根反应形成氨基甲酸酯键合。异氰酸根合基团可在核有机材料或树枝状物上,如下面的反应所示。

[0192]



[0193] 可使用类似于形成氨基甲酸酯键合所使用的那些反应来形成硫代氨基甲酸酯-S-酯键合。在核或树枝状物上的巯基而非羟基可与异氰酸根合基团反应。

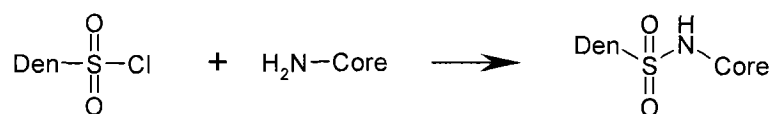
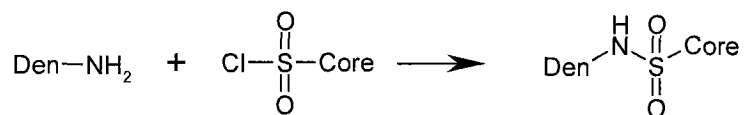
[0194]



[0195] 核有机材料或树枝状物可以为硫醇。这些硫代氨基甲酸酯-S-酯可比氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯-O-酯更容易断裂。

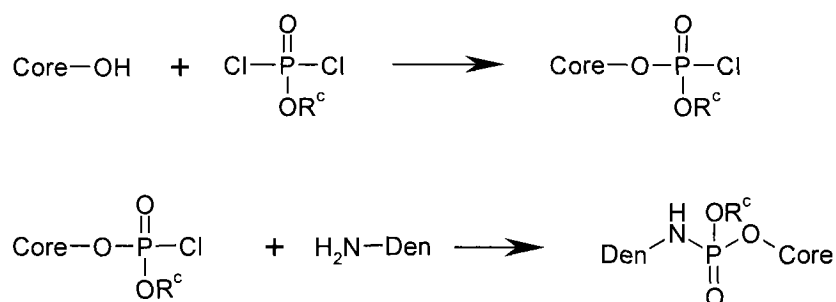
[0196] 可通过在例如 DMAP 或吡啶的温和碱存在下氨基与氯磺酰基反应形成磺酰胺键合。核有机材料或树枝状物可以为胺。

[0197]



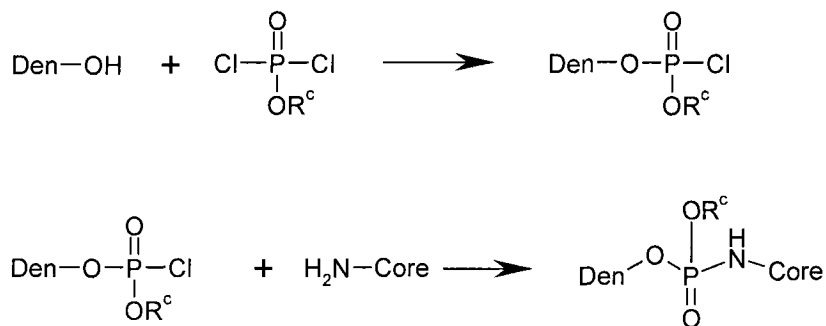
[0198] 可通过首先在(例如)DMAP或吡啶的温和碱存在下烷基二氯磷酸酯(即乙基二氯磷酸酯)与醇反应以形成氯磷酰基来形成氨基磷酸酯键合。然后,氯磷酰基可与胺反应。在一些实例中,核有机材料为醇,树枝状物为胺。

[0199]



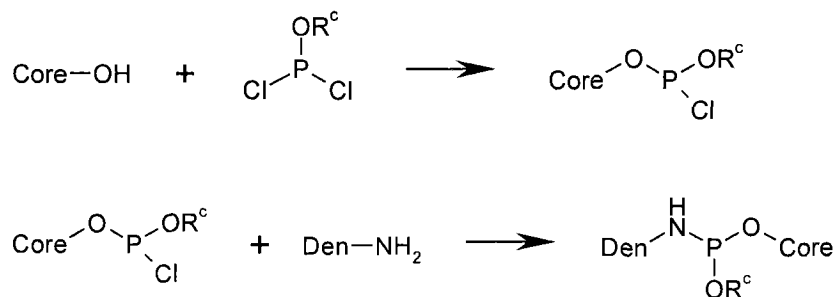
[0200] 在其他实例中,树枝状物为醇,氨基在核有机材料上。

[0201]



[0202] 可通过首先在例如 DMAP 或吡啶的温和碱存在下二氯亚磷酸烷基酯(即二氯亚磷酸乙酯)反应以形成氯亚磷酸基团来形成亚磷酰胺键合。氯亚磷酸基团可与氨基反应。在一些实例中,氨基在树枝状物上(即树枝状物为胺,核有机材料为醇)。

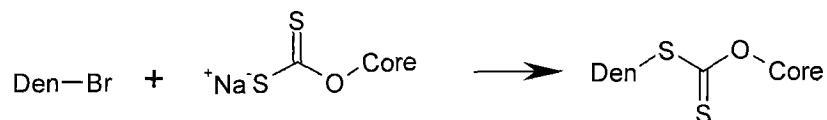
[0203]



[0204] 作为另外一种选择,氨基可在核有机材料上,树枝状物为与二氯亚磷酸烷基酯反应的醇。

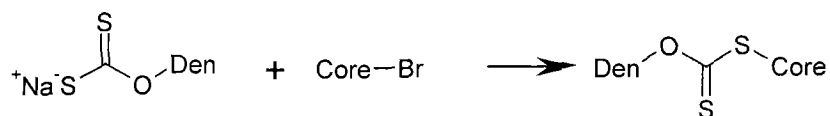
[0205] 可通过卤素基团与二硫代碳酸-O-酯的盐反应形成二硫代碳酸酯(即,黄原酸盐)键合。在一些实例中,卤素基团在树枝状物上。

[0206]



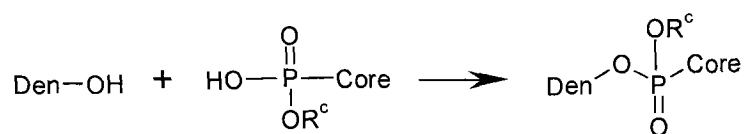
[0207] 在其他实例中,卤素基团在核有机材料上。

[0208]



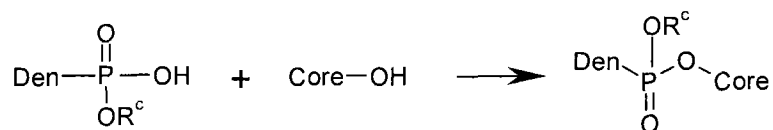
[0209] 可通过使用三信酯化反应条件(例如在PPh<sub>3</sub>和DEAD或DIAD两者之一的存在下)羟基与磷酰基反应形成磷酸酯键合。在一些实例中,羟基在树枝状物上(即树枝状物为醇,核有机材料为磷酸酯)。

[0210]



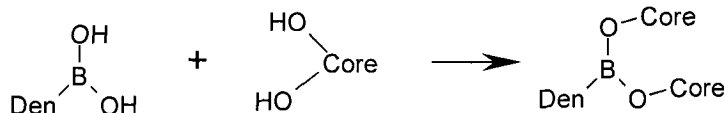
[0211] 在其他实例中,羟基在核有机材料上(即核有机材料为醇,树枝状物为磷酸酯)。

[0212]



[0213] 可通过硼酸与具有至少两个羟基的核有机材料反应来形成硼酸酯键合。硼酸酯包括到核有机材料的两个共价键。也就是说,硼酸酯在两个地方附着到该核。

[0214]



[0215] 在树枝状物附着到核有机材料之后,树枝状物被交联以形成交联的树状物。各树枝状物具有可用于将一个树枝状物交联到至少一个其他树枝状物的至少两个可交联的基团。各树枝状物被交联到一个或两个其他树枝状物。当树状物由两个树枝状物制备时,在第一树枝状物和第二树枝状物之间存在两个交联。当树状物由三个树枝状物或更多树枝状物制备时,第一树枝状物可被交联到第二树枝状物和第三树枝状物。也就是说,当在树状物中有三个树枝状物或更多树枝状物时,各树枝状物被交联到两个另外的树枝状物。

[0216] 第一树枝状物具有至少两个第一可交联的基团,第二树枝状物具有至少两个第二可交联的基团。为了形成交联的树状物,第一可交联的基团与第二可交联的基团进行反应。第一可交联的基团和第二可交联的基团可彼此反应或与其他可交联的基团反应。在一些实例中,如在仅由两个树枝状物形成的树状物中,第一可交联的基团中的两个与第二可交联的基团中的两个进行交联。在一些其他实例中,如在由至少三个树枝状物形成的树状物中,在第一树枝状物上的第一可交联的基团之一与在第二树枝状物上的第二可交联的基团之一进行交联,在第一树枝状物上的第一可交联的基团之一与在第三树枝状物上的可交联的基团反应,在第二树枝状物上的第二可交联的基团之一与在第三树枝状物上的可交联的基团反应。该实例在反应方案 A 中示出。

[0217] 另外,一个树枝状物的分子链可被交联到相同树枝状物的另一分子链。一些树枝状物具有两个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个、十个或大于十个的可交联的基团。在树枝状物内,可交联的基团可以位于沿分子链的长度或在分子链的最外周边(例如,在反应方案 A 中所示的)。在一些实施例中,树枝状物在各外部分子链的最外周边(即如在反应方案 A 中所示在树枝状物的各外部分支的末端)具有可交联的基团。

[0218] 可交联的基团可以进行反应,以形成可逆的或不可逆的交联。交联密度足够高以阻止当除去核有机材料时树枝状结构的分解。也就是说,交联使得交联的树状物保持完整无损,即使在形成成核的树状物的过程中除去核有机材料之后。另一方面,交联密度足够低使得核有机材料的随后除去而不干扰交联。另外,交联密度足够低使得含金属的前体和其他试剂进入成核的树状物内。

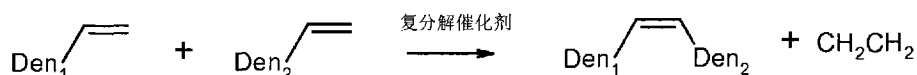
[0219] 在形成交联的一种方法中,第一可交联的基团直接与第二可交联的基团反应。在形成交联的另一种方法中,双官能交联的化合物与第一可交联的基团和第二可交联的基团两者反应。

[0220] 在下面的化学式中,Den<sub>1</sub>表示不包括第一可交联的基团之一的第一树枝状物,而Den<sub>2</sub>表示不包括第二可交联的基团之一的第二树枝状物。各Den<sub>1</sub>和Den<sub>2</sub>也附着到核有机材料。为了方便描述交联反应,核有机材料没有包括在该反应中。各Den<sub>1</sub>和Den<sub>2</sub>包括至少一个其他可交联的基团。为了方便描述交联反应,仅一个可交联的基团包括在该反应中。

[0221] 可使用各种化学方法通过第一可交联的基团与第二可交联的基团直接反应以形成交联。在第一实例中,可加入复分解催化剂以交联两个烯基,如下面反应所示。



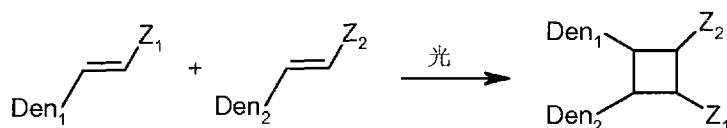
[0222]



[0223] 示例性的复分解催化剂包括（但不限于）钌、钼、钨、或铼络合物。烯烃通常为单官能的。取代链烯基上的氢原子往往降低交联反应的速率。

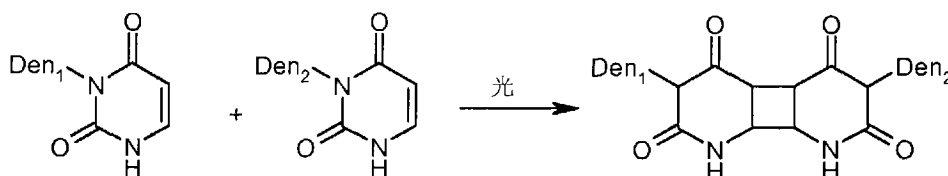
[0224] 使可交联的基团直接反应的另一实例涉及在光存在下 [2+2] 环加成反应。

[0225]



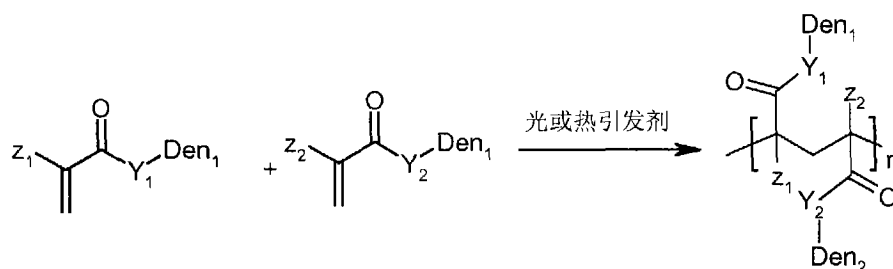
[0226] 反应物可以为二苯乙烯（例如， $Z_1$  和  $Z_2$  为苯基）、肉桂酸酯（例如， $Z_1$  和  $Z_2$  为羧基或羧酸酯基团）、或尿嘧啶。在更具体的实例中，反应物为尿嘧啶，如 Tominaga 等人在“化学快报” (Chemistry Letters), 第 374-375 页 (2000 年) 中所进一步描述的。

[0227]



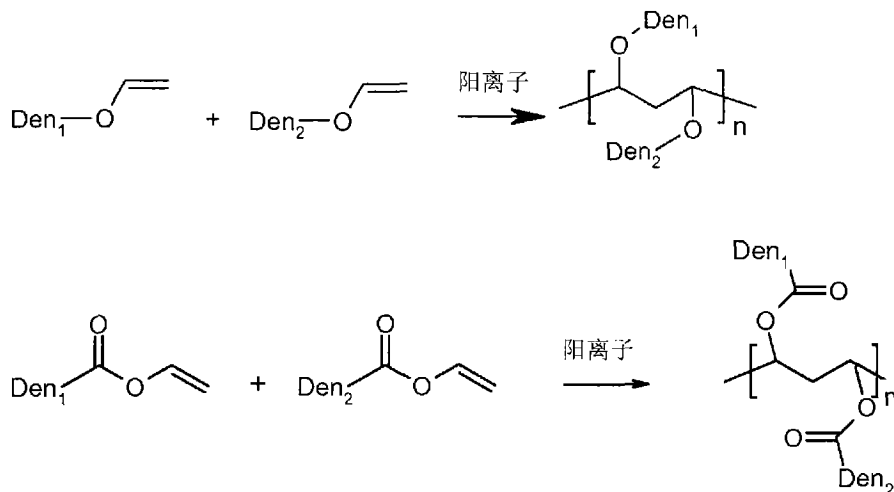
[0228] 另外，可交联的基团可使用典型的聚合反应直接进行反应。例如，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺以及甲基丙烯酰胺可在光引发剂的热存在下交联。

[0229]



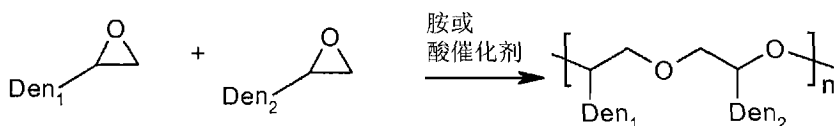
[0230] 在该反应中， $z_1$  和  $z_2$  各自独立地为氢或甲基； $Y_1$  和  $Y_2$  各自独立地为氧、或  $NR^c$  其中  $R^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环；并且  $n$  为 1 至 100 的整数。在其他聚合交联反应中，乙烯基醚或乙烯基酯可经历如下的阳离子聚合反应，其中  $n$  为 1 至 100 的整数。

[0231]



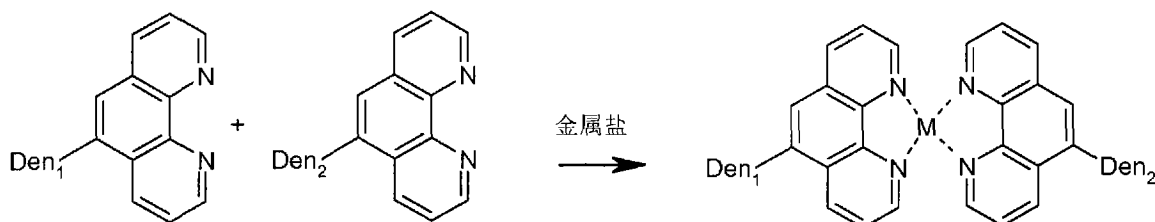
[0232] 在另外其他聚合交联反应中,环氧化物可在酸或胺催化剂存在下经历开环聚合反应,其中  $n$  为 1 至 100 的整数。

[0233]



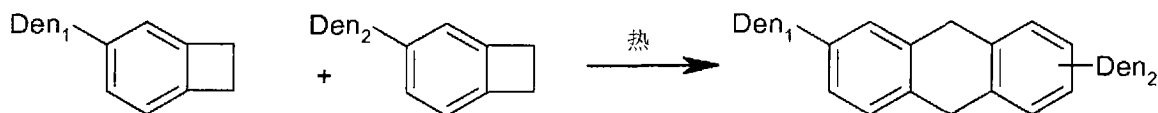
[0234] 交联树枝状物的另一种方法涉及与金属种类的配位交联的形成。第一和第二可交联的基团都配合到单金属种类。例如,菲基基团可在金属盐 (M) (如铜盐) 存在下形成配位交联。

[0235]



[0236] 如直接反应的另一实例,各可交联的基团可以是环丁基苯基基团。当加热时,两种这样的基团可形成如下反应中所示出的三环结构。

[0237]



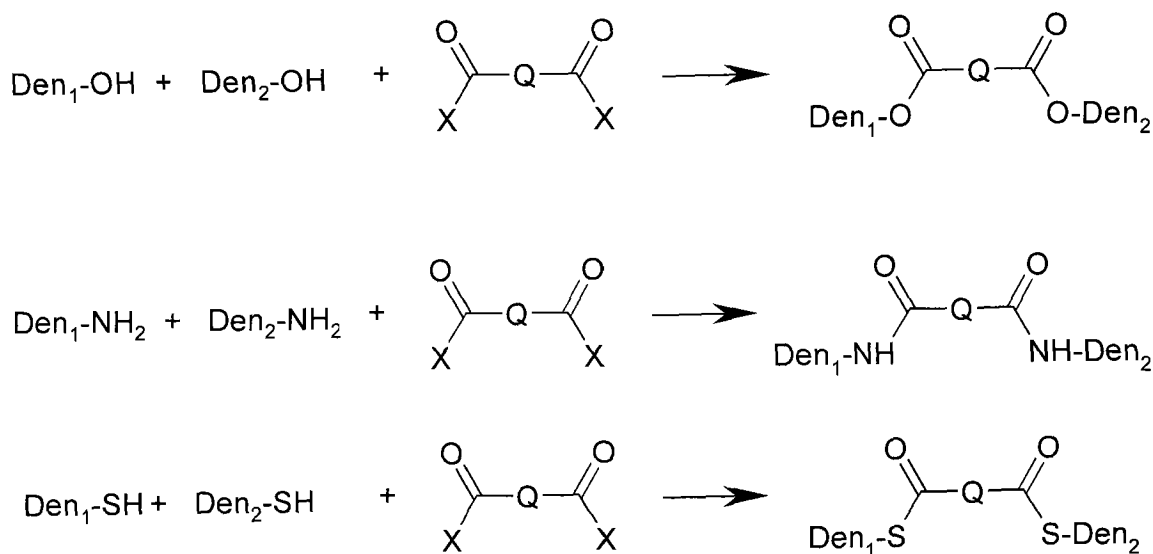
[0238] 在上述交联反应中,第一树枝状物交联到第二树枝状物。第一树枝状物和第二树枝状物通常是相同树枝状结构的部分(即被交联的树枝状物附着到相同的核有机材料)。然而,在一些实例中,被交联的树枝状物在不同的树枝状结构中(即被交联的树枝状物没

有附着到相同的核有机材料)。当期望交联在附着到相同的核有机材料的树枝状物之间时,交联反应经常在具有较低量的树状物的介质中发生,以最小化不同树枝状结构之间的相互作用。

[0239] 在形成交联的树状物的第二种方法中,可使用各种多官能的(例如双官能的)交联剂以结合两个树枝状物。交联剂可与第一可交联的基团和第二可交联的基团两者反应。在一些实施例中,交联剂为亲核物质,并且可交联的基团为亲电子试剂。作为另外一种选择,交联剂为亲电子试剂,并且可交联的基团为亲核物质。合适的交联剂包括:双官能活性的羰基、双官能的吡内酯、双官能的异氰酸酯、双官能的硅烷、双官能的硅氧烷、双官能的卤化烷、双官能的芳基卤化物、双官能的醛、双官能的酮、双官能的芳基二价铜卤化物、双官能的甲基丙烯酸酯、双官能的甲基丙烯酰胺、双官能的醇、双官能的胺、具有羟基和氨基的双官能的化合物、具有羟基和巯基的双官能的化合物、具有巯基和氨基的双官能的化合物、双官能的烷撑、双官能的共轭二烯、双官能的 $\beta$ -酮、双官能的 $\beta$ -酮酸酯、双官能的 $\beta$ -酮酰胺等。术语“双官能的”是指有被命名的化合物的类型特征的两个官能团。例如,双官能的胺具有两个氨基,双官能的异氰酸酯具有两个异氰酸根合基团。

[0240] 在一些实例中,交联剂为双官能的羧酸、或双官能的活性的羰基(如双官能的羧酸)卤化物、双官能的酸酐、或双官能的琥珀酰亚胺酯。如下面反应所示例的,这样的交联剂可与在树枝状物上羟基可交联的基团、氨基可交联的基团、或巯基可交联的基团反应。

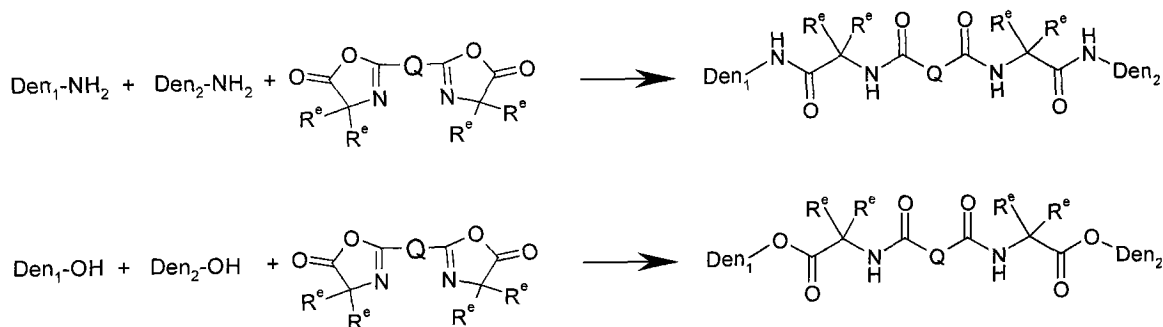
[0241]



[0242] 在这些反应中,X独立地选自氯、溴、羟基、酰氧基、或琥珀酰;Q为脂族、芳族、杂环、或它们的组合的连接基团。虽然在这些公式中所示的可交联的基团是相同的,但是可交联的基团可以是不同的(即各可交联的基团可独立地选自氨基、羟基、以及巯基)。作为另外一种选择,交联剂可具有独立地选自氨基、巯基以及羟基的双官能的基团并具有选自卤代羰基、羧基、酰氧基、或琥珀酰氧羰基的可交联的基团。

[0243] 在其他实例中,交联剂为双官能的吡内酯如下面的反应所示例的,这样的交联剂可与氨基可交联的基团或羟基可交联的基团反应。

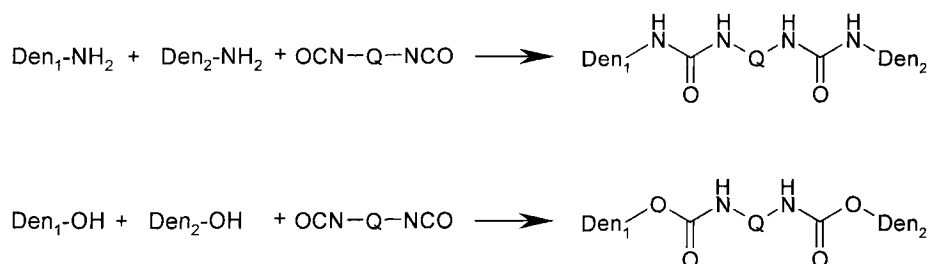
[0244]



[0245] 各 R<sup>e</sup> 基团独立地为氢、烷基、或芳基；Q 为芳族、脂族、杂环、或它们的组合的连接基团。虽然在这些公式中所示的可交联的基团是相同的，但是一个可交联的基团可以是羟基，另外一个可交联的基团可以是氨基。作为另外一种选择，树枝状物可以是吡内酯，交联剂可具有独立地选自氨基和羟基的双官能的基团。在示例的两个类型中，交联反应产物为酯或酰胺。

[0246] 在另外的其他实例中，交联剂为双官能的异氰酸酯，可交联的基团为氨基或羟基基团。

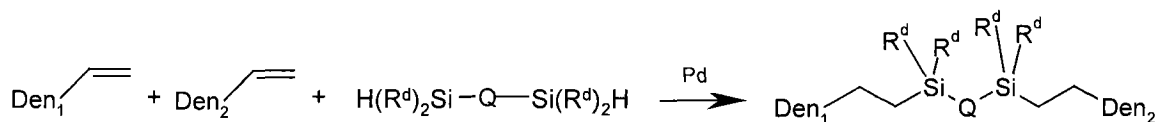
[0247]



[0248] 在这些反应中，Q 为芳族、脂族、杂环、或它们的组合的连接基团。虽然在这些公式中所示的可交联的基团是相同的，但是一个可交联的基团可以是羟基，另外一个可交联的基团可以是氨基。作为另外一种选择，可交联的基团可以是异氰酸根合基团，交联剂可具有独立地选自羟基和氨基的双官能的基团。在示例的两个类型中，交联反应产物为尿素或尿烷。

[0249] 双官能的含甲硅烷基的交联剂可在钯催化剂的存在下与链烯基反应。

[0250]

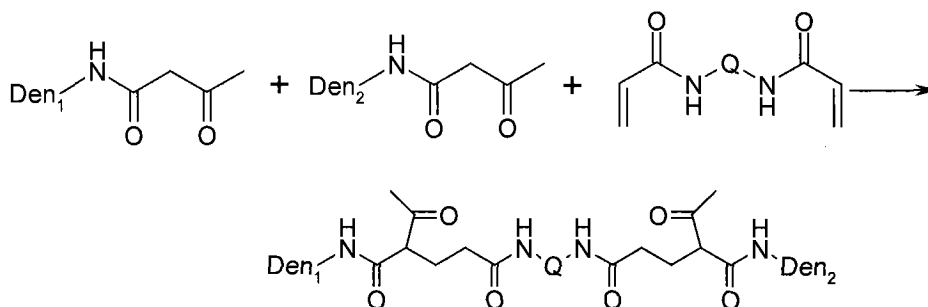


[0251] 在该反应中，各 R<sup>d</sup> 独立地为烷基、芳基、或烷氧基；Q 为芳族、脂族、杂环、或它们的组合的连接基团。作为另外一种选择，交联剂可以是双官能的烯烃（即两个碳-碳双键），可交联的基团可以是 -Si(R<sup>d</sup>)<sub>2</sub>H 的甲硅烷基，其中 R<sup>d</sup> 与上述定义是相同的。在这两个实例中，交联反应产物为硅烷。



[0262] 在第二实例中,可交联的基团可以是  $\beta$ -二酮、 $\beta$ -二酮酯、或  $\beta$ -二酮酰胺,交联剂可以是双官能的(甲基)丙烯酸酯或双官能的(甲基)丙烯酰胺。在下面反应中,对于双官能的丙烯酰胺交联剂和  $\beta$ -二酮,示出这样的反应。

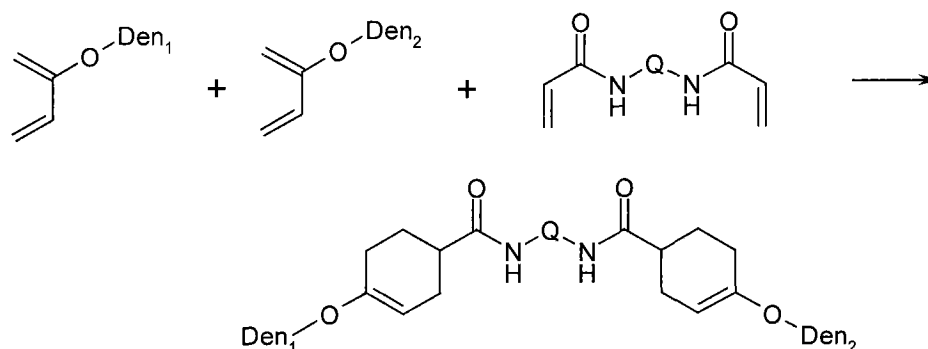
[0263]



[0264] 在这些反应中, Q 为选自芳族、脂族、杂环、或它们的组合的连接基团。

[0265] 可使用狄尔斯-阿尔德反应形成交联。也就是说,为双烯的两个可交联的基团可与为双官能的亲双烯体(即,有两个碳-碳双键)的交联剂反应。在下面反应中示出实例。

[0266]



[0267] 在该反应中, Q 为选自芳族、脂族、杂环、或它们的组合的连接基团。

[0268] 在交联的树状物形成之后,将树枝状物附着到核有机材料的附着基团被化学断裂。核有机材料或核有机材料的衍生物从交联的树状物中除去。核有机材料或核有机材料的衍生物除去之后剩下的结构为成核的树状物。成核的树状物为交联的聚合物材料(即,交联的聚合物球),该交联的聚合物材料在中心、内部区域中至少部分中空。成核的树状物具有内部端基,这些内部端基能够与例如金属、盐的含金属的前体(例如,含金属的前体包含金属氧阴离子、金属盐、金属水合氧化物、或有机金属络合物)键合(即形成键或非共价的相互作用,例如配位键、离子键、氢键、或通过范德华力的相互作用)。金属氧阴离子可以是盐、酸、或酸式盐的形式。

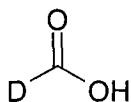
[0269] 在附着基团断裂之后,核有机材料通常没有在交联的树状物中。然而,在一些实例中,核有机材料例如通过水解或还原反应进一步降解,使得核有机材料更加容易地从交联的树状物的内部通过。在从交联的树状物中除去核有机材料以形成成核的树状物之后,成核的树状物内部中的树枝状物的另外区域可例如通过水解或还原反应除去和/或进一步改变。核有机材料的除去相应于零代的树状物的除去。还可除去另外的代,例如从较高代的树枝状结构中除去第一代或第一代加上第二代。

[0270] 核有机材料除去之后,成核的树状物保持完整,至少部分是由于存在一个树枝状物交联到另一个树枝状物、存在单树枝状物的分子链之间的交联、或它们的组合。从交联的树状物中除去有机材料导致形成成核的树状物,这通常不涉及除去树枝状物之间或树枝状物的分子链之间的交联。用于形成树枝状结构的至少一代原始树枝状物保留在成核的树状物中。

[0271] 在核有机材料或其衍生物除去之后保留的最低代的树枝状结构具有反应基,这些反应基被称作成核的树状物的内部端基或在成核的树状物内部中的端基。在成核的树状物内部中的端基通常为:羧基、羟基、氨基、巯基、磺基、磺氨基、膦酰基、膦酰基氨基、磷酸酯、二羟硼基、硅烷醇、甲酰基、或酰基。在成核的树状物内部中有至少两个端基,并且这些端基可以是相同的或不同的。

[0272] 在一些实施例中,附着基团的断裂和核有机材料或其衍生物的除去导致形成羧基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。断裂的树枝状物是指附着基团化学断裂之后保留的那些代的树枝状物。断裂的树枝状物具有化学式

[0273]



[0274] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物区域。可在温和的水解条件下由 Den-A-Core 键合(例如羧酸酯(1)、酸酐、琥珀酰亚胺酯、硫酯(1)、或羧酸和磺酸的混合酸酐(1))形成在成核的树状物内部中的羧基端基。还可在强酸或强碱条件下由酰胺(2)形成羧基端基。另外,可由光解不稳定的酯键合通过暴露于合适的光化学辐射下形成在成核的树状物内部中的羧基端基。

[0275] 在其他实施例中,附着基团的断裂导致形成羟基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。也就是说,断裂的树枝状物具有化学式

[0276] D-OH

[0277] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。可例如通过将磺酸酯(1)、膦酸酯(1)、磷酸酯、碳酸盐、硫酰胺(1)、氨基磷酸酯(1)、羧酸酯(2)、或硅氧烷(2)暴露于温和的水解条件下形成羟基端基。还可使用氟化物盐(例如四丁基氟化铵)断裂硅氧烷(2)。在强碱的存在下水解氨基甲酸酯(1)、二硫代氨基甲酸-O-酯(2)、或硫代氨基甲酸-O-酯(2)可产生羟基端基。另外,当过氧化物暴露于热或辐射源时,过氧化物可产生羟基端基。

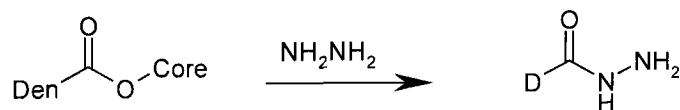
[0278] 在其他实施例中,附着基团的断裂导致形成氨基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。也就是说,断裂的树枝状物具有化学式

[0279] D-NH<sub>2</sub>

[0280] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。可通过酰胺(1)、硫代酰胺、氨基甲酸酯(2)、硫代氨基甲酸-O-酯(1)、二硫代氨基甲酸酯(1)、硫代氨基甲酸-S-酯(1)、磺酰胺(1)、硫酰胺(2)、或硅氮烷(1)的水解(例如在较强的条件下)或还原(例如使用例如 NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub> 等试剂)在成核的树状物内部中形成氨基端基。可通过醇或水在温和的条件下断裂亚膦酰胺(1)和氨基磷酸酯(2)。另外,可通过

光解不稳定的氨基甲酸酯形成氨基端基。还可通过使用肼断裂酯来形成氨基端基。

[0281]



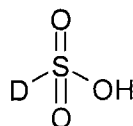
[0282] 在还有的其他实施例中,附着基团的断裂导致形成巯基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。也就是说,断裂的树枝状物可具有化学式

[0283] D-SH

[0284] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。可通过在温和至强的水解条件下断裂附着基团由例如硫酯 (2)、二硫酯、硫磷酸酯、硫磷酸酰胺、和二硫代碳酸酯 (1) 形成巯基端基。可使用类似于产生氨基端基的那些强水解条件或温和的还原条件来断裂硫代氨基甲酸-S-酯 (2) 和二硫代氨基甲酸酯 (2)。可使用还原条件断裂二硫化物以提供巯基端基。

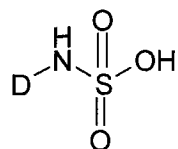
[0285] 另外,附着基团的断裂导致形成磺酰基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。也就是说,断裂的树枝状物具有化学式

[0286]



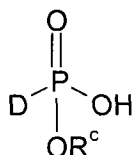
[0287] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。可在温和的水解条件下由磺酸酯 (2) 和混合的酸酐 (2) 形成这些端基。温和的水解条件还可用于由硫酰胺 (2) 形成磺氨基端基。

[0288]



[0289] 附着基团的断裂导致形成磷酰基作为在成核的树状物内部中断裂的树枝状物的端基。也就是说,断裂的树枝状物具有化学式

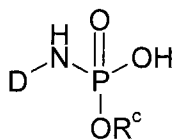
[0290]



[0291] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域, R<sup>c</sup> 为氢、烷基、芳基、或杂环。可使用温和的水解条件由磷酸酯 (2) 形成磷基。温和的水解条件还可以用于由磷酰胺酯 (2) 形成磷酰氨基端基

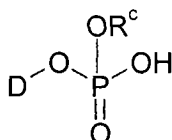
[0292]





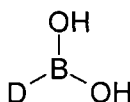
[0293] 或由亚膦酰胺 (2) 形成磷酸酯端基。

[0294]



[0295] 在成核的树状物内部中的端基可以是相应的硼酸酯在水中通过水解产生的二羟硼基。

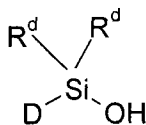
[0296]



[0297] D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。

[0298] 另外,可形成硅烷醇,

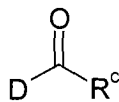
[0299]



[0300] 其中 D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域,各  $\text{R}^d$  独立地为烷基、芳基、或烷氧基。可通过相应的硅氧烷 (1) 在水中水解或使用四丁基氟化铵断裂来产生硅烷醇。另外,可使用强碱由硅氮烷 (2) 形成硅烷醇。

[0301] 在成核的树状物内部中的树枝状物的端基可以是酰基或甲酰基

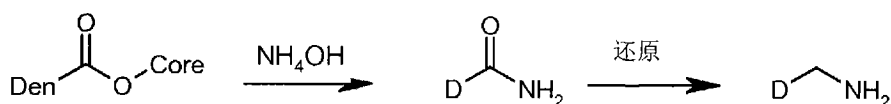
[0302]



[0303] 其中  $\text{R}^c$  为氢、烷基、芳基、或杂环, D 代表不包括在成核的树状物中心区域中保留的内部端基的树枝状物的区域。可使用各种化学法产生酰基或甲酰基端基。例如,可使用温和的条件水解亚胺。另外,可使用在溶剂 (如丙酮) 中的稀酸 (例如稀盐酸) 断裂缩醛。此外,顺式或反式二取代的烯炔可经历氧化条件 (例如臭氧分解或各种氧化剂 (例如碘酸钠) 等)。

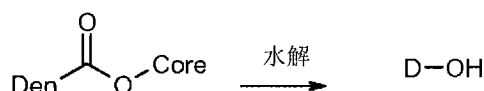
[0304] 可使用后断裂的改性反应以提供在成核的树状物内的树枝状物的端基,这些端基能够吸引含金属的前体。例如,可使用氨或氢氧化铵处理活化酯以产生酰胺。随后形成的酰胺可经历还原条件 (例如  $\text{NaBH}_4$ ) 以形成胺。

[0305]



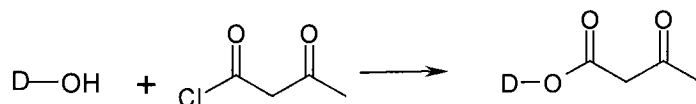
[0306] 在后断裂的改性反应的另一个实例中,酯可被水解成醇。

[0307]

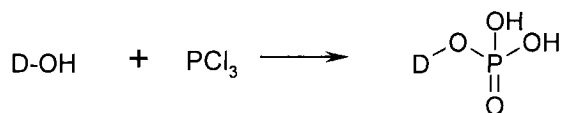


[0308] 随后形成的醇可与酸性氯化物(例如乙酰醋酸氯化物)反应以提供其他的官能团,例如乙酰乙酰基。

[0309]

[0310] 醇可与  $\text{PCl}_3$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  反应以产生磷酸酯。

[0311]



[0312] 成核的树状物内的内部端基能够形成与含金属的前体的键合。也就是说,内部端基与含金属的前体反应形成结合的含金属的前体。结合的含金属的前体在成核的树状物的中心区域内附着到成核的树状物。含金属的前体通过配位键、离子键、氢键或通过范德华力的相互作用的形成被结合。合适的含金属的前体包括(但不限于):金属氧阴离子、金属盐、金属水合氧化物、或有机金属络合物。金属氧阴离子可以是盐、酸、或酸式盐的形式。在一些实施例中,调节 pH 值以将内部端基转换成离子形式。例如,可提高 pH 值以形成酸端基的相应的离子碱,可降低 pH 值以形成碱端基的相应的离子酸。含金属的前体随后反应以形成成核的树状物内的金属氧化物粒子。也就是说,成核的树状物起到制备金属氧化物粒子的模板的作用。金属氧化物粒子在不含有机材料的中心内部区域中的成核的树状物内形成。

[0313] 在一些实施例中,仅有在核有机材料或其衍生物除去之后形成的内部端基能够与含金属的前体键合(即,形成例如配位键或离子键的键、或者形成例如氢键的非共价相互作用或通过范德华力的相互作用)。成核的树状物往往没有可以与含金属的前体键合的其他基团。

[0314] 含金属的前体包括化学种类或化合物,它们可与成核的树状物的内部端基形成例如配位键或离子键的键,或者通过例如氢键的非共价力或通过范德华力的相互作用而保持

在树状物的内部。含金属的前体的混合物可用于制备包含各种金属氧化物的合金。在与成核的树状物内的内部端基形成键之后,使用活性剂处理含金属的前体以形成在成核的树状物的中心内部区域内的金属氧化物粒子。

[0315] 一些示例性的金属氧化物粒子为过渡金属氧化物,例如:氧化锡、二氧化钛、氧化铁、或氧化锌。其他示例性的金属氧化物包括非过渡金属氧化物,例如氧化铝。

[0316] 对于这些金属氧化物,合适的含金属的前体包括(例如)可溶解于水或极性溶剂的盐、酸、或酸式盐形式的金属氧阴离子,例如  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{KAlO}_2$  等。其他合适的含金属的前体包括(例如)金属盐,例如:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{SnCl}_2$ ; 和有机金属络合物,例如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。

[0317] 可溶的含金属的前体可与成核的树状物的中心内部区域内的内部端基形成配位键、离子键、氢键或通过范德华力的相互作用。结合的含金属的前体可通过暴露于例如二氧化碳或三甲胺氧化物的试剂下而转换成金属氧化物。在一些情况下,结合的含金属的前体与水反应导致形成金属氧化物粒子。在其他情况下,结合的含金属的前体与碱(例如四甲基氢氧化铵、氢氧化钠、或氢氧化锂)反应导致形成金属氧化物粒子。

[0318] 通常在水、极性溶剂、或溶剂混合物(例如两相体系)中进行将含金属的前体键合到成核的树状物的内部基团和将结合的含金属的前体转换成金属氧化物的反应。反应通常在室温(例如 20 至 25°C)或最多约 100°C 的温度下发生。

[0319] 在一些实施例中,在形成金属氧化物粒子之后,可除去成核的树状物。可例如在不溶解金属氧化物粒子的有机溶剂中溶解成核的树状物。

[0320] 在第二个方面,提供一种复合粒子,所述复合粒子包括在成核的树状物的中心内部区域内的金属氧化物粒子。成核的树状物具有围绕中心内部区域的交联的树枝状物,并且中心内部区域不含有机材料。

[0321] 复合粒子的成核的树状物为在球的中心区域不含有机材料的交联的聚合物球。通过在中心区域中的核有机材料和树枝状物之间的附着基团断裂之后除去交联的树状物的内部区域来形成成核的树状物。成核的树状物包含除去至少一些较低代材料的第 n 代材料(即 n 为 2 至 20 的整数)。例如,一些成核的树状物可除去零代、除去零代和第一代、或除去零代和第一代以及第二代。

[0322] 成核的树状物包含在树枝状物之间和可选地在树枝状物内各分子链之间的多个交联。各外部分子链的交联往往产生坚固的成核的树状物。交联密度往往足够低,以利于用于形成金属氧化物粒子的含金属的前体和其他反应物通过进入成核的树状物的内部。

[0323] 在一些实施例中,在成核的树状物内的金属氧化物粒子的生长受到交联位置的限制。交联往往阻碍金属氧化物粒子的进一步生长。金属氧化物粒子可具有相应于成核的树状物的尺寸,其中交联在树枝状物分子链的外部周边处。也就是说,成核的树状物的尺寸通常限定金属氧化物粒子的最大尺寸。当成核的树状物在并非树枝状物分子链的周边处的位置具有交联时(即,交联沿树枝状物内的分支的长度),交联的位置往往限定在成核的树状物内形成的金属氧化物的最大尺寸。在一些实施例中,金属氧化物粒子具有大于成核的树状物的中心区域的尺寸,该成核的树状物的中心区域不含有机材料。

[0324] 在其他实施例中,可制备大于单个成核的树状物尺寸的尺寸的金属氧化物粒子。也就是说,金属氧化物粒子具有的尺寸大于成核的树状物的外部尺寸。在该实施例中,无机

粒子可与一个以上的成核的树状物相连。也就是说,金属氧化物粒子可形成具有一个以上的成核的树状物的复合材料。

[0325] 平均粒度通常小于 100 纳米。在一些实施例中,平均粒度小于 80 纳米、小于 60 纳米、小于 50 纳米、小于 40 纳米、小于 30 纳米、小于 20 纳米、或小于 10 纳米。平均粒度通常不小于 0.1 纳米、不小于 0.2 纳米、不小于 0.5 纳米、不小于 1 纳米、或不小于 2 纳米。例如,平均粒度可在 0.1 至 100 纳米范围内、在 0.5 至 50 纳米范围内、在 0.5 至 40 纳米范围内、在 0.5 至 30 纳米范围内、在 0.5 至 20 纳米范围内、或在 0.5 至 10 纳米范围内。

[0326] 在一些实施例中,复合粒子在金属氧化物粒子的外表面和成核的树状物之间没有共价键或离子键。也就是说,成核的树状物在沿树枝状物的分子链的长度或在树枝状物的分子链的外周边处不具有可与含金属的前体或金属氧化物粒子形成配位键或离子键的基团。能够与含金属的前体、金属氧化物粒子、或两者形成这样的键的仅有的基团为内部端基。

[0327] 没有能够与含金属的前体、金属氧化物粒子、或它们的组合键合的另外的基团,这导致具有非钝化的外表面并且不能键合到成核的树状物的金属氧化物的形成。这对于例如催化的应用是有利的,其中配位的金属氧化物表面往往比没有配位的金属氧化物表面反应性更低。

[0328] 在第三个方面,提供一种组合物,所述组合物包括有机基质和在有机基质中的复合粒子。复合粒子包含在成核的树状物的中心内部区域内的金属氧化物粒子。成核的树状物具有围绕中心内部区域的交联的树枝状物,所述中心内部区域不含有机材料。

[0329] 有机基质通常包含可聚合的单体、聚合物材料、或它们的组合。复合粒子可与预先形成的聚合物材料(例如聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺等)混合。作为另外一种选择,聚合物材料可在复合粒子存在下由可聚合的单体形成。

[0330] 可用于形成复合材料的有机基质的可聚合的单体的代表性实例包括:(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、烯烃、苯乙烯、环氧化物等。另外,还可使用活性低聚物,例如丙烯酸或甲基丙烯酸聚酯、聚氨酯、或丙烯酸类树脂。所得的复合材料可被成形或涂覆,然后例如通过自由基机制被聚合。可通过使用光引发剂来引发光聚合,所述光引发剂例如可以以商标名“IRGACURE”和“DAROCUR”商购自纽约州塔利顿市的汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)或以商标名“LUCERIN”商购自纽约州芒特奥利夫市的巴斯夫公司(BASF, Mt. Olive, NY)。其他合适的聚合引发剂包括(例如)有机过氧化物、偶氮化合物等。

[0331] 复合粒子的交联的聚合物壳可起到保护粒子免于当置于有机基质时的附聚的作用。此外,交联的聚合物壳往往指定复合粒子的溶解度特性以及与各种粘合剂体系和溶剂的相容性。例如,为非极性的聚合物交联的壳,例如由交联聚(苄基醚)形成的那些,往往与例如聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯)的有机基质相容。在另一个实例中,为脂族的聚合物交联的壳,例如由交联聚(酰氨基胺)形成的那些,往往与更极性的有机基质(例如聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺等)相容。

[0332] 复合粒子或包括复合粒子的组合物可用于多种应用。例如,复合粒子(例如包含金属氧化物)可用于有商业重要性的各种化学反应的催化和传感器。另外,复合粒

子可加入到有机基质以改变有机基质的折射率,增加有机基质的 x 射线不透明度,或两者。在一些实例中,有机基质可保持光学上的透明性,即使折射率或 x 射线不透明度已增加。

#### [0333] 实例

[0334] 这些实例仅为了进行示意性的说明,不旨在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则在实例以及说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比例等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自威斯康星州密尔沃基市的西格玛阿尔德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee, WI)。

#### [0335] 测试方法

##### [0336] 透射电子显微镜分析

[0337] 使用透射电子显微镜 (TEM) 进行各类型的材料的粒度 (尺寸分布) 的评价。一旦获得对于每个样品类型的初始的监测图像,就准备更详细的图像用于粒子计算和尺寸计算。

[0338] 使用 TEM 分析的样品通常分散于液体中。为了进行 TEM 分析,充分摇动样品,使用微量吸移管将 2 微升的分散体布置到 TEM 栅上。TEM 栅为超薄碳 / 弗姆瓦显微镜栅 (carbon/formvar microscopy grids),得自加利福尼亚州莱丁的 TedPella 公司 (Ted Pella, Inc., Redding, CA.)。通过将栅连续地浸入丙酮 (5 秒),氯仿 (20 秒) 以及丙酮 (5 秒) 内以溶解掉支撑膜的弗姆瓦区域 (formvar region) 来预处理超薄碳 / 弗姆瓦显微镜栅。

[0339] 使用工作在 300kV 下的 H9000 型电子透射显微镜 (得自加利福尼亚州普莱森顿的日立高技术美国公司 (Hitachi High Technologies America, Inc., Pleasanton, CA)) 或工作在 200kV 下的 200CX 型电子透射显微镜 (得自马萨诸塞州匹博迪的 JEOL-USA 公司 (JEOL-USA, Inc., Peabody, MA)) 获得电子显微照片。使用 GATAN 794 型 CCD 照相机记录数字图像。记录明视场图像 / 暗视场图像 (bright field/dark field images) 用于粒子的尺寸计算,使用高分辨率电子显微镜图像 (HREM) 验证粒子结晶度和粒子形状。HREM 成像方式提供了在粒子中晶格间距的原子分辨率。

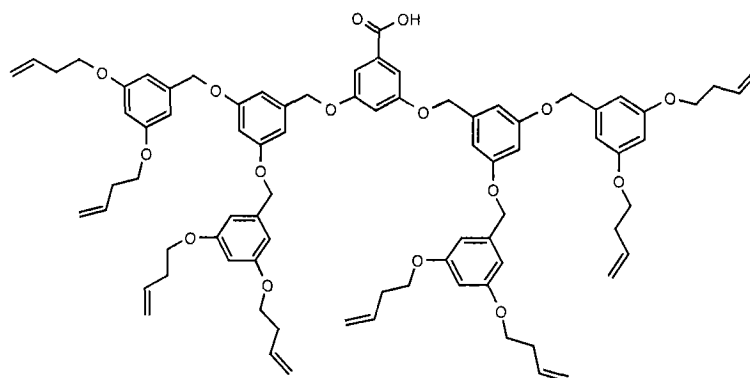
[0340] 当一些或所有的散射 (衍射) 电子束使用物镜孔径消隐时,由发射束获得 TEM 明视场图像。引起电子束散射的任何特征 (例如小粒子、晶界或位错) 或引起电子束衍射的任何特征 (在衍射条件中定向的晶粒) 一般在 TEM 明视场图像中呈现暗黑。

[0341] 来自观察的粒子的衍射图案的具体衍射光束形成 TEM 暗视场图像。使用该技术,仅有来自具体的衍射条件 (例如来自对于强衍射定向的特定粒子) 的信息呈现明亮。另外,散射到具体衍射点的任何特征呈现明亮 (例如:缺陷、晶界、位错、堆垛层错、或孪生)。

##### [0342] 制备性实例 1

[0343] 制备包含八个内部羧酸官能团的成核的树状物,并且使之具有以下文献所详述的特征:S. C. Zimmerman et al., *Nature*, vol. 418, 399-403 (2002) (S. C. Zimmerman 等人的“自然”第 418 期第 399-403 页 (2002 年) 和 Wendland et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1389-1390 (1999) (Wendland 等人的“美国化学会志”第 121 期第 1389-1390 页 (1999 年)。核有机材料为 5, 10, 15, 20- 四 (3, 5- 二羟基苯基)-21H, 23H- 吡吩。附着到核有机材料的树枝状物具有下面的结构。

#### [0344]



[0345] 附着基团为羧酸酯。使用格拉布的亚烷基钌催化剂 (Grubbs' ruthenium alkylidene catalyst) 来交联在树枝状物上的链烯基可交联的基团。在四氢呋喃-水混合物中使用氢氧化钾断裂附着基团。

#### [0346] 实例 1

[0347] 向 2 毫升玻璃小瓶中的 100 微升水中加入锡酸钾 (3.1 毫克) (锡酸钾仅部分地溶解)。向该混合物中加入 515 微升在制备性实例 1 中制备的成核的树状物的溶液 (在氯仿中 0.001 摩尔 / 升)。在室温下在带盖的小瓶中在腕摇动器 (wrist shaker) 上摇动该混合物 16 小时。移除小瓶的盖并且用橡胶隔片代替。二氧化碳经过该混合物起泡 30 分钟。将所得的混合物在降低的压力下干燥,随后在室温下在高真空 (0.5mmHg) 下干燥 1 小时。向干燥的残余中加入 2 毫升氯仿。将所得的溶液通过 0.2 微米的过滤器 (生命科学 GHP ACRODISC 25mm 注射过滤器,具有 0.2 微米的 GHP 膜) 过滤。通过 TEM 分析该过滤的溶液的内容物。图 1A 为放大率 400,000X 的实例 1 的 TEM,图 1B 为以附加的数字放大率的相同的 TEM。在成核的树状物内的氧化锡粒子具有 1.5 至 2.0 纳米的尺寸范围。

#### [0348] 实例 2

[0349] 将铝酸钠 (4.4 毫克) 溶解于 500 微升水中。将 100 微升该溶液置于 2 毫升小瓶中。向该混合物中加入 515 微升在制备性实例 1 中制备的成核的树状物的溶液 (在氯仿中 0.001 摩尔 / 升)。在室温下在带盖的小瓶中在腕摇动器上摇动该混合物 16 小时。移除小瓶的盖并且使用橡胶隔片代替。二氧化碳经过该混合物起泡 30 分钟。将所得的混合物在降低的压力下干燥,随后在室温下在高真空 (0.5mmHg) 下干燥 1 小时。向干燥的残余中加入 2 毫升氯仿。将该溶液通过 0.2 微米的过滤器 (生命科学 GHP ACRODISC 25mm 注射过滤器,具有 0.2 微米的 GHP 膜) 过滤。通过 TEM 分析该过滤的溶液的内容物。图 2A 为放大率 400,000X 的实例 2 的 TEM,图 2B 为以附加的数字放大率的相同的 TEM。在成核的树状物内的铝酸钠粒子具有 1.5 至 2.0 纳米的尺寸范围。

#### [0350] 实例 3

[0351] 通过以 0.27 摩尔 / 升的浓度在甲醇中溶解  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  来制备锌离子溶液。将 100 微升该溶液置于 2 毫升小瓶中。向该混合物中加入 500 微升在制备性实例 1 中制备的成核的树状物的溶液 (在氯仿中 0.002 摩尔 / 升) 和 50 微升 1,2,2,6,6-五甲基哌啶 (PMP)。将该混合物在室温下在带盖的小瓶中磁力搅拌 1 小时。向小瓶中加入 125 微升的 0.1M NaOH 水溶液,使带盖的小瓶悬浮在油浴中在 40°C 下将随后的混合物磁力搅拌 22 小时。TEM 分析证明粒子具有 7.3 纳米的平均尺寸。10,000X 放大率的 TEM 在图 3 中示出。

[0352] 实例 4

[0353] 实例 4 为包含分散于聚苯乙烯的复合粒子的膜。复合粒子为在实例 3 中制备的那些（在成核的树枝状物内的氧化锌）。聚苯乙烯具有 280,000 克/摩尔的重均分子量 ( $M_w$ )。制备实例 3 的复合粒子和聚苯乙烯的氯仿溶液，使得溶液的质量百分比为 0.6% 的复合粒子和 1.5% 的聚苯乙烯。

[0354] 该溶液用于通过在硅晶片上旋涂（1000 转数/分，120 秒）来制备分散于聚苯乙烯的复合粒子的光学透射膜。旋涂机由宾夕法尼亚州北威尔士的 Laurell 技术公司 (Laurell Technologies, Corp. North Wales, PA) 制造。

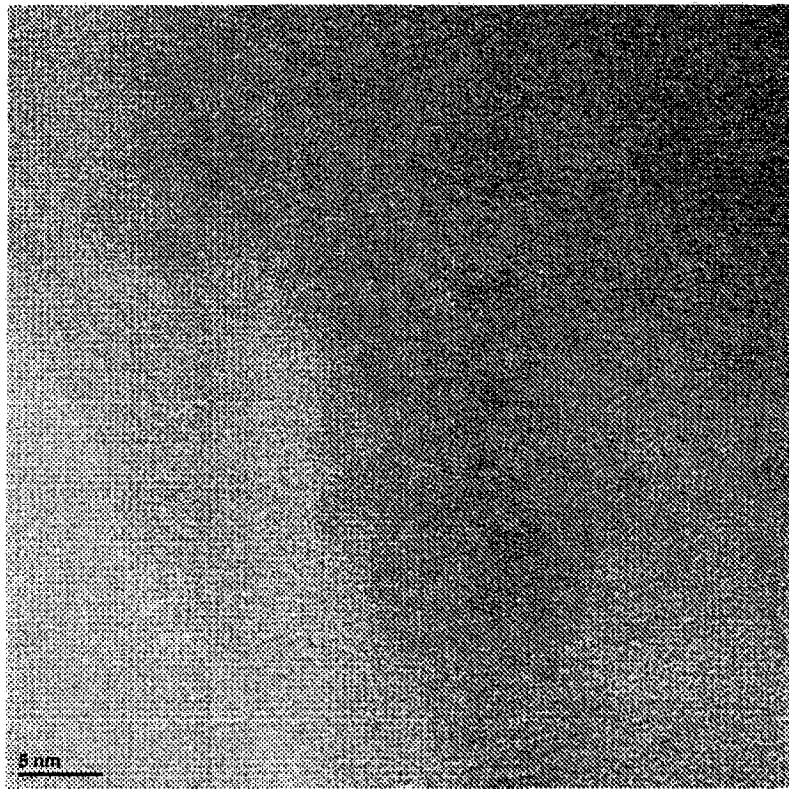


图 1A

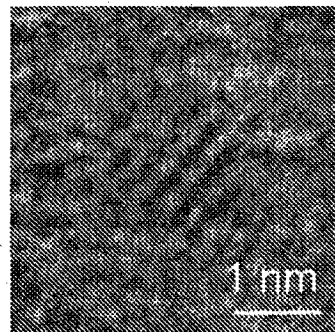


图 1B



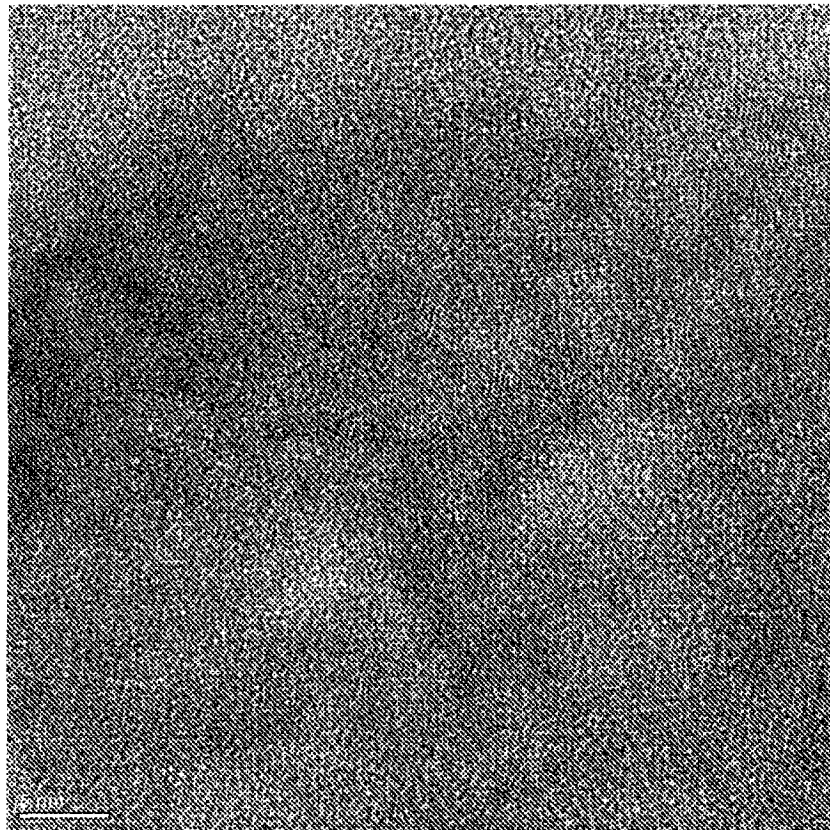


图 2A

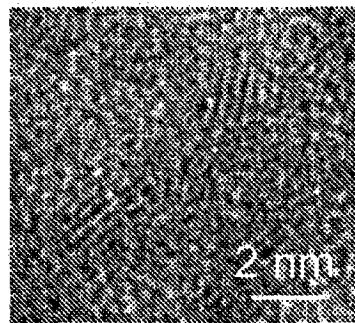


图 2B

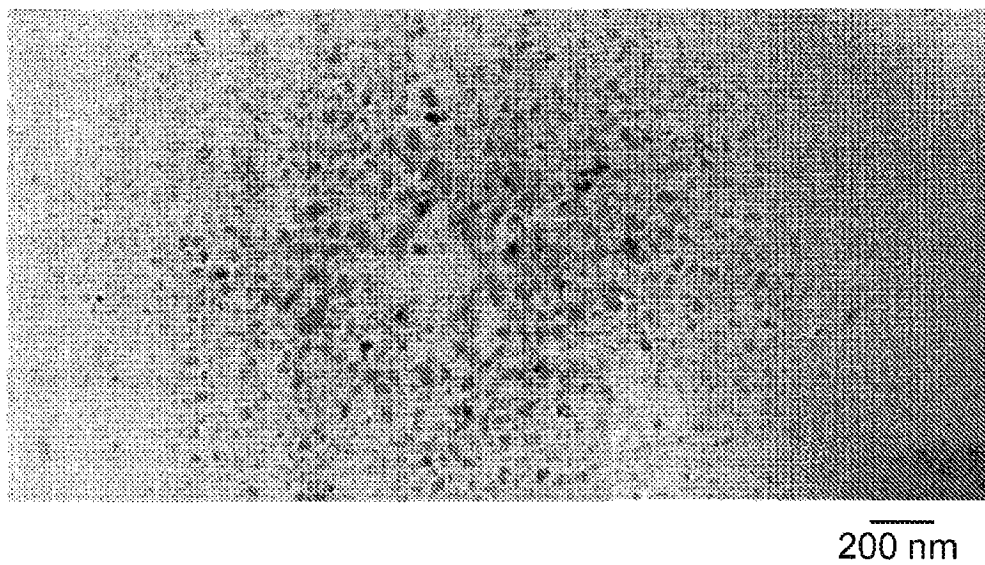


图 3