

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-525595
(P2016-525595A)

(43) 公表日 平成28年8月25日(2016.8.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12	2G043
GO1N 33/543 (2006.01)	GO1N 33/543 575	4B029
GO1N 33/53 (2006.01)	GO1N 33/543 597	4B063
GO1N 21/64 (2006.01)	GO1N 33/53 U	4J031
CO8G 81/00 (2006.01)	GO1N 21/64 F	4J032
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 92 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-525815 (P2016-525815)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年2月29日 (2016. 2. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/046387
 (87) 国際公開番号 WO2015/006714
 (87) 国際公開日 平成27年1月15日 (2015. 1. 15)
 (31) 優先権主張番号 61/845, 297
 (32) 優先日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/879, 630
 (32) 優先日 平成25年9月18日 (2013. 9. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化ポリマードット

(57) 【要約】

本開示は、多種多様な適用で使用するための半導体ポリマードット (Pdot) を提供する。特に、本開示は、フッ化Pdotを含めた、ハロゲン化Pdotを提供する。また本開示は、生物学的画像化などのためにPdotを合成する方法およびPdotを使用する方法を提供する。一局面では、フッ化半導体ポリマードットを含む組成物が提供され、このフッ化半導体ポリマードットの総質量の50%未満がフッ素である。別の局面において、上記ポリマーは、芳香族繰り返しサブユニットを含む。

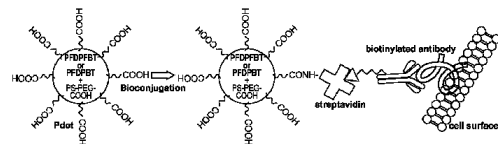


FIG. 17

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化半導体ポリマードットを含む組成物であって、前記フッ化半導体ポリマードットの総質量の50%未満がフッ素である、組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーが、芳香族繰り返しサブユニットを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーが、複素環繰り返しサブユニットを含む、請求項 1 から 2 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリマーが、追加部分に共役している、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記追加部分が、ポリエチレングリコールを含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記追加部分が、カルボン酸またはその塩を含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記追加部分が、ポリスチレンポリエチレングリコールである、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記追加部分が、ポリスチレン無水マレイン酸である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記追加部分が、ポリスチレンポリエチレングリコールカルボン酸またはその塩である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記ポリマーが、ペプチドに共役している、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記ポリマーが、抗体に共役している、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

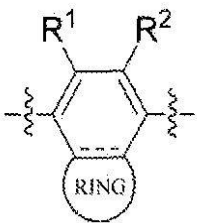
【請求項 12】

前記ポリマーが、ストレプトアビジン部分に共役している、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

前記ポリマーが、式 (I) :

【化 3 4】



の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、FまたはClであり、

【化 3 5】

は、単結合または二重結合であり、

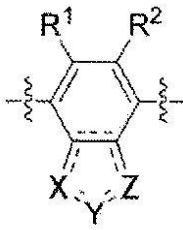
R I N G は、環式基である、

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

前記繰り返しサブユニットが、式 (II) :

【化 36】



(II)

10

の構造を有し、式中、
各

【化 37】

は、独立に、単結合または二重結合であり、

X、YおよびZのそれぞれは、独立に、N、NW、S、O、CW、またはCWWであり、

各Wは、独立に、H、F、Cl、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シア
ノ基、アジド基、スルホキソ基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシル基、カル
ボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ
-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリ
ールオキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、ア
シルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステ
ル基である、

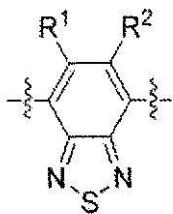
20

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

前記繰り返しサブユニットが、式 (III) :

【化 38】



(III)

30

の構造を有し、式中、

R¹ および R² の少なくとも1つは、Fである、

請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

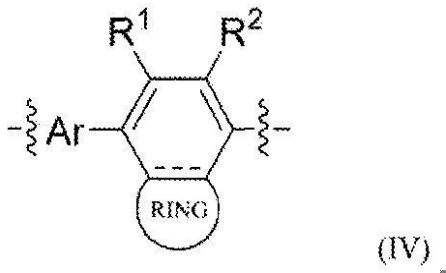
R¹ および R² のそれぞれが、Fである、請求項 13 から 15 のいずれか一項に記載の
組成物。

40

【請求項 17】

前記繰り返しサブユニットが、式 (IV) :

【化 3 9】



の構造を有し、式中、

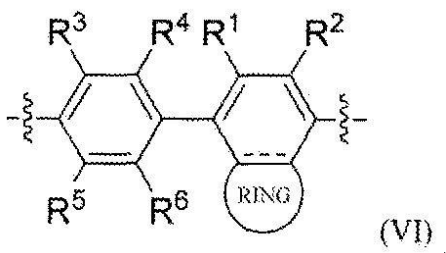
Ar は、芳香族基である、

請求項 13 から 16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】

前記繰り返しサブユニットが、式 (VI) :

【化 40】



の構造を有し、式中、

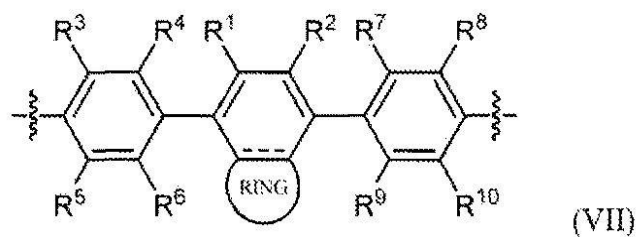
R³、R⁴、R⁵ および R⁶ のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I である、

請求項 13 から 17 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 19】

前記繰り返しサブユニットが、式 (VII) :

【化 41】



の構造を有し、式中、

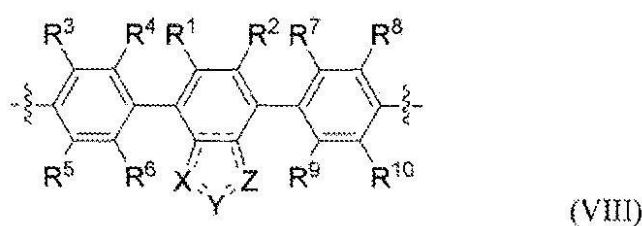
R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I である、

請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 20】

前記繰り返しサブユニットが、式 (VIII) :

【化 42】



10

20

30

40

50

の構造を有し、式中、
各

【化 4 3】

は、独立に、単結合または二重結合であり、

X、Y および Z のそれぞれは、独立に、N、NW、S、O、CW、または CWW であり、

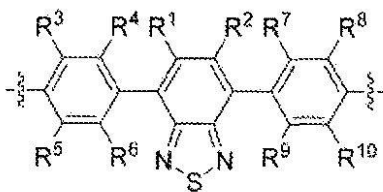
各 W は、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシル基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ - アルキル基、アルケニル基、ハロ - アルケニル基、アルキニル基、ハロ - アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である、

請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記繰り返しサブユニットが、式 (IX) :

【化 4 4】



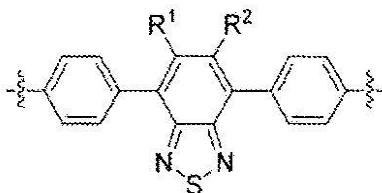
(IX).

の構造を有する、請求項 17 から 20 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記繰り返しサブユニットが、式 (X) :

【化 4 5】



(X)

の構造を有し、式中、

R¹ および R² の少なくとも 1 つは、F である、

請求項 17 から 20 のいずれか一項に記載の組成物。

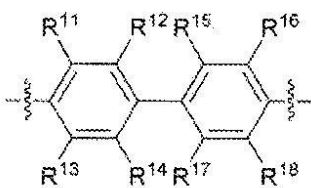
【請求項 2 3】

R¹ および R² のそれぞれが、F である、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

前記ポリマーが、式 (XI) :

【化 4 6】



(XI)

の構造の繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹¹、R¹³、R¹⁶ および R¹⁸ のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br また

10

20

30

40

50

は I であり、

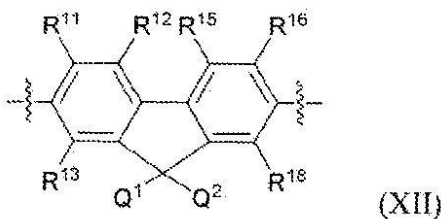
R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、または R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、または R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成する、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 25】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XII) :

【化 47】



10

の構造を有し、式中、

R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である、

請求項 24 に記載の組成物。

20

【請求項 26】

Q^1 および Q^2 のそれぞれが、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である、請求項 25 に記載の組成物。

【請求項 27】

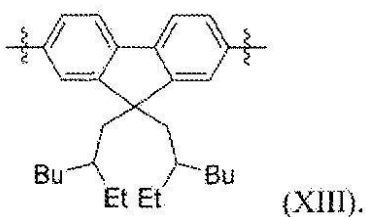
Q^1 および Q^2 のそれぞれが、独立に、アルキル基である、請求項 25 から 26 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 28】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XIII) :

【化 48】



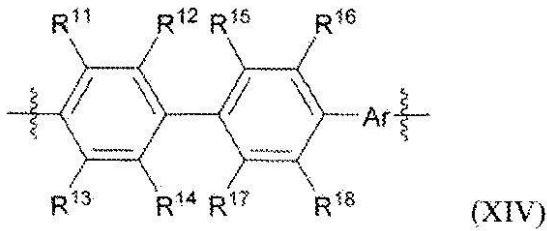
40

の構造を有する、請求項 24 から 27 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 29】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XIV) :

【化 4 9】



の構造を有し、式中、

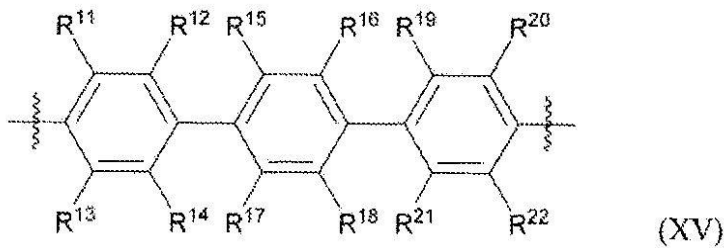
Ar は、芳香族基である、
請求項 24 に記載の組成物。

10

【請求項 30】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XV) :

【化 50】



20

の構造を有し、式中、

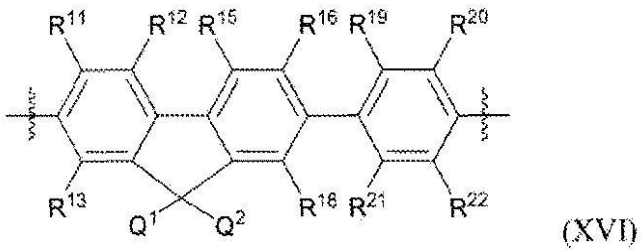
R¹⁹、R²⁰、R²¹ および R²² のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I である、

請求項 24 または 29 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 31】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XVI) :

【化 51】



30

の構造を有し、式中、

R¹² および R¹⁵ のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

Q¹ および Q² のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である、

40

請求項 24、29 または 30 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 32】

Q¹ および Q² のそれぞれが、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である、請求項 31 に記載の組成物。

【請求項 33】

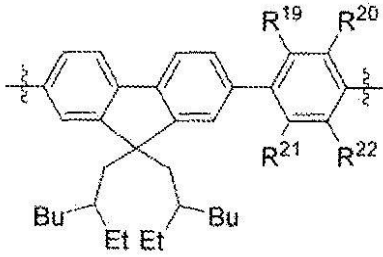
Q¹ および Q² のそれぞれが、独立に、アルキル基である、請求項 31 に記載の組成物。

50

【請求項 3 4】

前記繰り返しサブユニットが、式 (XVII) :

【化 5 2】



(XVII)

10

の構造を有し、式中、

R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも 1 つは、F である、

請求項 30 から 33 のいずれか一項に記載の組成物。

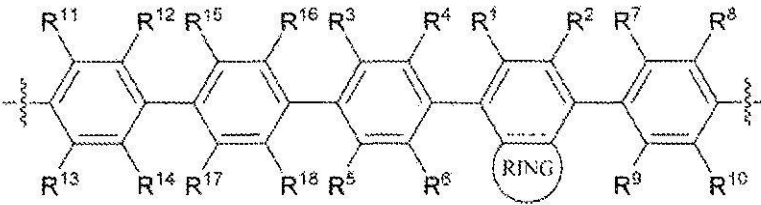
【請求項 3 5】

R^{19} が H であり、 R^{20} が F であり、 R^{21} が F であり、 R^{22} が H である、請求項 30 から 34 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 3 6】

前記ポリマーが、式 (XVIII) :

【化 5 3】



(XVIII)

20

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、または R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、または R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

【化 5 4】

は、単結合または二重結合であり、

RING は、環式基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} の少なくとも 1 つは、F である、

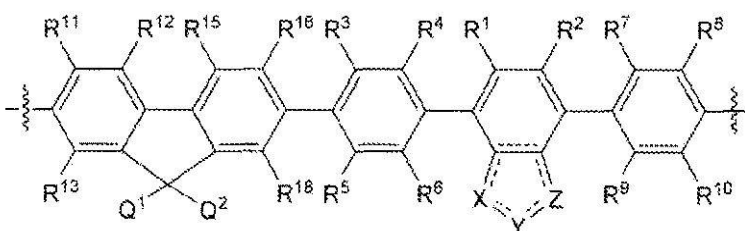
請求項 1 から 35 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 3 7】

前記ポリマーが、式 (XV) :

【化 5 5】



(XV)

50

物。

【請求項 4 3】

前記ドットが、棒の形状を有する、請求項 1 から 4 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 4】

類似の非フッ化半導体ポリマードットから得られた露光時の量子収率の少なくとも 2 倍である露光時の量子収率を有する、請求項 1 から 4 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 5】

類似の非フッ化半導体ポリマードットから得られた露光時の量子収率の少なくとも 5 倍である露光時の量子収率をもたらす、請求項 1 から 4 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 6】

類似の非フッ化半導体ポリマードットから得られた露光時の量子収率の少なくとも 8 倍である露光時の量子収率をもたらす、請求項 1 から 4 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 7】

前記ポリマードットの量子収率が、10%超である、請求項 1 から 4 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 8】

前記ポリマードットの吸収ピークが、波長 350 nm 超にある、請求項 1 から 4 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 4 9】

前記ポリマードットの吸収ピークが、波長 510 nm 未満にある、請求項 1 から 4 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 0】

前記ポリマードットの PL ピークが、波長 410 nm 超にある、請求項 1 から 4 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 1】

前記ポリマードットの PL ピークが、波長 570 nm 未満にある、請求項 1 から 5 0 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 2】

前記ポリマードットのサイズが、10 nm 超である、請求項 1 から 5 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 3】

前記ポリマードットのサイズが、60 nm 未満である、請求項 1 から 5 2 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 4】

前記ポリマードットが、長さ約 20 nm ~ 約 40 nm で少なくとも 1.6 のケース比を有する、請求項 1 から 5 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 5】

前記ポリマードットが、長さ約 20 nm ~ 約 40 nm で最大で 3 のケース比を有する請求項 1 から 5 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5 6】

試料中の分析物を同定するための方法であって、
前記分析物をフッ化ポリマードットと接触させるステップと、
前記試料を放射線源で照射することによって、前記ポリマードットを検出するステップと
を含む、方法。

【請求項 5 7】

前記接触させるステップによって、前記フッ化ポリマードットと前記分析物の複合体が得られる、請求項 5 6 に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記検出するステップが、蛍光の検出を含む、請求項 5 6 から 5 7 のいずれか一項に記載

10

20

30

40

50

載の方法。

【請求項 59】

前記ポリマードットが、追加部分に共役している、請求項 56 から 58 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 60】

前記ポリマードットが、ストレプトアビジンに共役している、請求項 56 から 59 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 61】

前記ポリマードットが、抗体に共役している、請求項 56 から 59 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 62】

前記放射線源が、フローサイトメーターである、請求項 56 から 61 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 63】

前記フローサイトメーターの前記放射線源が、650 nm 以下のバンドパスフィルタおよび 550 nm 以下のロングパスフィルタである、請求項 62 に記載の方法。

【請求項 64】

前記放射線源が、顕微鏡である、請求項 56 から 61 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 65】

前記顕微鏡の前記放射線源が、550 nm 以下の励起波長を有するレーザーである、請求項 64 に記載の方法。

20

【請求項 66】

前記フッ化ポリマードットが、類似の非フッ化ポリマードットの少なくとも 2 倍明るい、請求項 56 から 65 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 67】

前記フッ化ポリマードットが、類似の非フッ化ポリマードットの少なくとも 5 倍明るい、請求項 56 から 66 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 68】

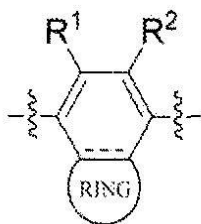
前記フッ化ポリマードットが、類似の非フッ化ポリマードットの少なくとも 8 倍明るい、請求項 56 から 67 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 69】

前記ポリマーが、式 (I) :

【化 58】



40

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

【化 59】

は、単結合または二重結合であり、

R I N G は、環式基であり、

R^1 および R^2 の少なくとも 1 つは、F である、

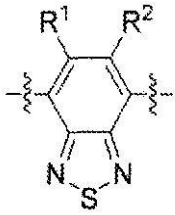
請求項 56 から 68 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 70】

前記ポリマーが、式 (III) :

50

【化 6 0】



(III)

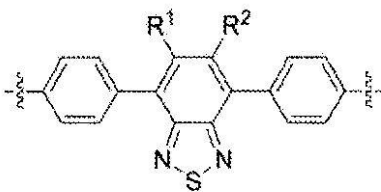
の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、
 R^1 および R^2 の少なくとも1つは、Fである、
 請求項 5 6 から 6 9 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 7 1】

前記ポリマーが、式 (X) :

【化 6 1】



(X)

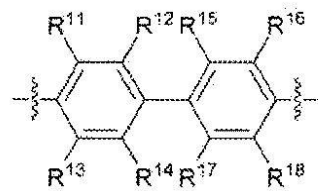
の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、
 R^1 および R^2 の少なくとも1つは、Fである、
 請求項 5 6 から 7 0 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7 2】

前記ポリマーが、式 (XI) :

【化 6 2】



(XI)

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、
 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br また
 は I であり、

R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、ま
 たは R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br もしくは I であり、ま
 たは R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成する、

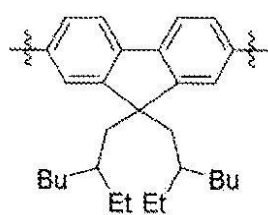
請求項 5 6 から 7 1 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 7 3】

前記ポリマーが、式 (XIII) :

【化 6 3】



(XIII)

の構造を有する繰り返しサブユニットを含む、請求項 5 6 から 7 2 のいずれか一項に記載

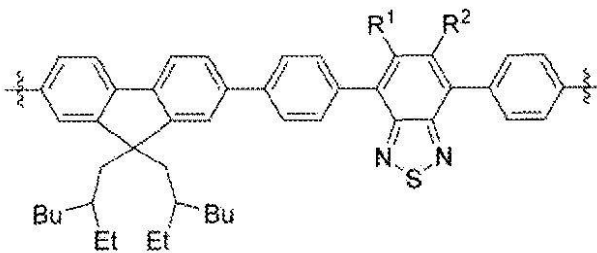
50

の方法。

【請求項 7 4】

前記ポリマーが、式 (XVII) :

【化 6 4】



(XVII)

10

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹ および R² の少なくとも1つは、Fである、

請求項 5 6 から 7 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 5】

フッ化ポリマードットを含む組成物であって、前記フッ化ポリマードットのフッ素含量が、前記フッ化ポリマードットの総質量の50%未満である、組成物。

【請求項 7 6】

フッ素が、前記ポリマードットの骨格に付着している、請求項 7 5 に記載の組成物。

20

【請求項 7 7】

フッ素が、前記ポリマードットの二重結合に付着している、請求項 7 5 から 7 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7 8】

フッ素が、前記ポリマードットの骨格の芳香族環に付着している、請求項 7 5 から 7 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7 9】

フッ素が、一置換されている、請求項 7 5 から 7 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8 0】

フッ素が、二置換されている、請求項 7 5 から 7 8 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 8 1】

前記フッ化ポリマードットが、両親媒性ポリマーとブレンドされている、請求項 7 5 から 8 0 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8 2】

フッ化ポリマードットを含む組成物であって、非フッ化ポリマードットの特異的な吸着が、フッ化されている類似のポリマードットのポリマードットの特異的な吸着よりも高い、組成物。

【請求項 8 3】

前記非フッ化ポリマードットの特異的な吸着が、フッ化されている類似のポリマードットのポリマードットの特異的な吸着の5倍を超えて高い、請求項 8 2 に記載の組成物。

40

【請求項 8 4】

フッ化ポリマードットを含む組成物であって、前記フッ化ポリマードットが、フッ化されていない類似のポリマードットの量子収率を超える量子収率を有する、組成物。

【請求項 8 5】

前記非フッ化ポリマードットの量子収率が、フッ化されている類似のポリマードットの量子収率の5倍を超えて高い、請求項 8 4 に記載の組成物。

【請求項 8 6】

フッ化ポリマードットを含む組成物であって、前記フッ化ポリマードットが、非球状の形状を有する、組成物。

50

【請求項 87】

前記フッ化ポリマードットの前記非球状の形状が、楕円である、請求項 86 に記載の組成物。

【請求項 88】

前記フッ化ポリマードットの前記非球状の形状が、棒である、請求項 86 に記載の組成物。

【請求項 89】

前記フッ化ポリマードットの前記非球状の形状が、円柱である、請求項 86 に記載の組成物。

【請求項 90】

前記フッ化ポリマードットの前記非球状の形状が、管である、請求項 86 に記載の組成物。

10

【請求項 91】

前記ポリマーが、核酸、小分子、薬物、アプタマーおよびペプチドからなる群より選択される分子に共役している、請求項 1 から 58 または 75 から 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 92】

前記ポリマーが、赤血球凝集素、水疱性口炎ウイルス、グルタチオン S - トランスフェラーゼ、ヒスチジンおよび c - m y c からなる群より選択される分子に共役している、請求項 1 から 58 または 75 から 92 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 93】

前記サブユニットが、以下の構造またはそれらの誘導体：ベンゾオキサジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール、オキサジアゾロピリジン、チアジアゾロピリジン、セレナジアゾロピリジン、ナフトビスオキサジアゾール、ナフトビスチアジアゾール、チエノチフェン、キノキサリン、ピラジノキノキサリン、ベンゾチオフェン、イソベンゾフラン、ベンゾ [c] セレノフェン、ピレン、ベンゾフェナントロリンまたはアントラジイソキノリンの 1 つを含有する、請求項 2 または 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 94】

前記サブユニットが、少なくとも 1 つのフッ素原子を含む、請求項 93 に記載の組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

相互参照

この出願は、2013年7月11日に提出された米国仮出願第 61 / 845 , 297 号および 2013年9月18日に提出された同第 61 / 879 , 630 号（これらの出願は、全ての目的のために、それらの全体が参考として本明細書に援用される）の利益を主張する。

【0002】

連邦政府による資金供与を受けた研究についての声明

この発明は、Department of Defense によって付与された BC100510 および National Institutes of Health によって付与された GM085485 の下、政府の支援を受けてなされた。政府は、本発明に一定の権利を有する。

40

【背景技術】

【0003】

半導体ポリマードット (P d o t) は、良好な蛍光特性をしばしば有するナノメートルサイズの粒子である。P d o t は、in vitro および in vivo 細胞画像化を含めた生物学的適用および生物医学的適用に適している。P d o t のいくつかの特徴は、

50

高い光子放出比、調整可能な放出、および非毒性を含み得る。Pd o t は、ナノ沈殿 (nanoprecipitation) などの技術を使用して合成することができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本明細書では、特にフッ化半導体ポリマードットを使用して試料中の分析物を同定するための方法および組成物が記載される。組成物は、フッ化半導体ポリマードットを含むことができ、このフッ化半導体ポリマードットの総質量の50%未満は、フッ素である。該方法は、試料中の分析物を同定するために使用することができ、a) 分析物をフッ化ポリマードットと接触させるステップと、b) 試料を放射線源で照射することによって、ポリマードットを検出するステップとをさらに含む。

10

【0005】

ある場合には、組成物は、フッ化ポリマードットを含むことができ、このフッ化ポリマードットのフッ素含量は、フッ化ポリマードットの総質量の50%未満である。本開示はさらに、フッ化ポリマードットを含むことができる組成物であって、非フッ化ポリマードットの非特異的な吸着は、フッ化され得る類似のポリマードットの非特異的な吸着より高くてもよい、組成物を提供する。またある場合には、本明細書では、フッ化ポリマードットを含む組成物であって、フッ化ポリマードットが、フッ化されていない類似のポリマードットの量子収率を超える量子収率を有する、組成物が提供される。またある場合には、本開示は、フッ化ポリマードットを含む組成物であって、フッ化ポリマードットが、非球状の形状を有する、組成物を提供する。

20

参照による援用

本明細書に言及したあらゆる刊行物、特許文書および特許出願文書は、あたかもそれぞれ個々の刊行物、特許文書または特許出願文書が、参照によって組み込まれることが具体的に個々に示されているのと同程度に、それらの全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】(a、b) PFDPFBT および (c、d) PFDPBT の Pd o t の、動的光散乱によって測定された流体力学直径およびTEM画像である。

30

【図2】モノマーおよびポリマーの合成経路を示す図である。

【図3】フッ化ポリマーPFDPDFBTの合成を示す図である。

【図4】ポリマーPFB およびフッ化ポリマーPFDFBの合成を示す図である。

【図5】水溶液中のPFDPDFBT / PSMA の Pd o t の UV - Vis および PL スペクトルである。

【図6】水中のPFDPFBT および PFDPBT の Pd o t の UV - Vis および PL スペクトルである。

【図7】20 ppm のポリマーにおける異なる PS - PEG - COOH 濃度の量子収率変化を示す図である。

【図8】水溶液中のPFB / PSPEG および PFDFB / PSPEG の Pd o t の UV - Vis (a) および PL (b) のスペクトルである。

40

【図9】水溶液中のPFB / PSMA および PFDFB / PSMA の Pd o t の UV - Vis (a) および PL (b) のスペクトルである。

【図10】水溶液中のPFB および PFDFB の Pd o t の UV - Vis (a) および PL (b) のスペクトルである。

【図11】水溶液中のPFDPDFBT / PSPEG の Pd o t の UV - Vis および PL スペクトルである。

【図12】水溶液中のPFDPDFBT の Pd o t の UV - Vis および PL スペクトルである。

【図13】非特異的結合(陰性対照)、ならびにストレプトアビジンと共役している(a

50

) PFDPFBTおよび(b) PFDPBTのPdotを使用する陽性の特異的標的化(陽性)を介して標識化されたMCF-7乳がん細胞のフローサイトメトリーの強度分布を示す図である。

【図14】非特異的結合(陰性対照)、ならびにストレプトアビジンと共役している(a) PFDPFBT/PSPEGCOOHおよび(b) PFDPBT/PSPEGCOOHのPdotを使用する陽性の特異的標的化(陽性)を介して標識化されたMCF-7乳がん細胞のフローサイトメトリー(530nm/30nmバンドパスフィルタを用いて測定した)の強度分布を示す図である。

【図15】405nm励起における(a) PFDPFBT/PS-PEG-COOH/ストレプトアビジンプローブおよび(b) PFDPBT/PS-PEG-COOH/ストレプトアビジンプローブで標識化されたMCF-7乳がん細胞の共焦点蛍光画像である。

【図16】488nm励起における(a) PFDPFBT/PS-PEG-COOH/ストレプトアビジンプローブおよび(b) PFDPFBT/PS-PEG-COOH/ストレプトアビジンプローブで標識化されたMCF-7乳がん細胞の共焦点蛍光画像である。

【図17】PFDPFBT/PSPEGCOOHおよびPFDPBT/PSPEGCOOHのPdot、ならびに細胞画像化のために生体共役したそれらのプローブの模式図である。

【図18-1】トランスフェリンタンパク質(0.08μgから1.28μg)とのF-Pdot(PFDPFBT)、F-Pdot-Strep(PFDPFBT-ストレプトアビジン)、C-Pdot(PFDPBT)およびC-Pdot-Strep(PFDPBT-ストレプトアビジン)の非特異的結合のドットプロットである。PFDPFBT/PSPEGCOOHおよびPFDPBT/PSPEGCOOHのPdot、ならびに細胞画像化のために生体共役したそれらのプローブを評価した。

【図18-2】トランスフェリンタンパク質(0.08μgから1.28μg)とのF-Pdot(PFDPFBT)、F-Pdot-Strep(PFDPFBT-ストレプトアビジン)、C-Pdot(PFDPBT)およびC-Pdot-Strep(PFDPBT-ストレプトアビジン)の非特異的結合のドットプロットである。PFDPFBT/PSPEGCOOHおよびPFDPBT/PSPEGCOOHのPdot、ならびに細胞画像化のために生体共役したそれらのプローブを評価した。

【図19】フラン、チオフェン、セレノフェン、テルロフェン(R¹およびR²は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図20】ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール(R¹およびR²は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図21-1】4位および7位に芳香族置換基(substitute)を有するベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図21-2】4位および7位に芳香族置換基を有するベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図21-3】4位および7位に芳香族置換基を有するベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図21-4】4位および7位に芳香族置換基を有するベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルラジアゾール(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、独立に、Hおよび/またはFである)に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

10

20

30

40

50

セプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 2 - 1】キノキサリン単位 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、独立に、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 2 - 2】キノキサリン単位 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、独立に、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 2 - 3】キノキサリン単位 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、独立に、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 3】ピレン、ナフタレン、アントラセン単位 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、独立に、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 4 - 1】フッ化ビニル単位 ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) を含有する狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 4 - 2】フッ化ビニル単位 ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) を含有する狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 4 - 3】フッ化ビニル単位 ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) を含有する狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 5】ホウ素ジピロメテン複合体単位 ($R^1 \sim R^{10}$ は、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 6 - 1】ポルフィリン単位 ($R^1 \sim R^{13}$ は、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 6 - 2】ポルフィリン単位 ($R^1 \sim R^{13}$ は、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 6 - 3】ポルフィリン単位 ($R^1 \sim R^{13}$ は、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 7】ベンゾフェナントロリン単位およびアントラジイソキノリン単位 ($R^1 \sim R^4$ は、H および / または F である) に基づく狭帯域アクセプターの例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 1】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 2】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 3】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 4】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 5】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【図 2 8 - 6】広バンドギャップドナー ($R^1 \sim R^5$ は、H および / または F である) の例示的な模式構造を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本開示は、様々な生物学的適用のための、フッ化ポリマードットと呼ばれる新しいクラスの蛍光ナノ粒子およびそれらの生体分子共役体 (biomolecular conjugate) に関する。いかなる特定の理論または概念にも限定するものではないが、本開示は、ポリマードットにおけるフッ素含量によって、生物学的適用におけるポリマードットの特長および性能が著しく改善され得るという概念に、少なくとも部分的に基づくものである。例えばフッ素は、(1) ポリマーの溶解度およびナノ沈殿法によるナノ粒子の

10

20

30

40

50

調製に影響を及ぼすこと、(2)フッ素原子のサイズが小さいことに起因して、立体障害に対する効果が最小限であること、(3)生体適合性があること、(4)溶液およびPdot形態の両方において、ポリマーの量子収率が増大すること、(5)非フッ化ポリマーと比較して、生物学的適用における非特異的な標識化が低減すること、(6)異なる疎水性種をブレンドしドープするための、マイクロ疎水性(micro-hydrophobic)環境を提供すること、ならびに(7)非フッ化ポリマーのモル吸光係数よりも高いモル吸光係数を有することによって、ポリマー特性に影響を及ぼすことができる。

【0008】

本開示は、ポリマーから、特にパイ共役構造を有するポリマーから生成されたポリマードットの組成物を提供する。本明細書で使用される場合、「ポリマー」は、典型的に共有結合性の化学結合によって接続している少なくとも2つの繰り返し構造単位から構成された分子である。繰り返し構造単位は、1つのタイプのモノマーであってもよく、得られるポリマーは、ホモポリマーである。ある場合には、ポリマーは、2つの異なるタイプのモノマー、または3つの異なるタイプのモノマー、または3つを超えるタイプのモノマーを含むことができる。共役ポリマーを合成するためのモノマーの例として、ベンゼン、フルオレン、ベンゾチアジアゾール；チオフェン、BODIPY；ポルフィリン、ペリレン(perylene)、スクアライン、およびそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。また本開示は、このようなポリマーを使用する方法、このようなポリマーを合成する方法、キットおよび系を提供する。共役ポリマーは、ドットの形状であってもよい。共役ポリマードットは、Pdotと呼ぶこともできる。ある場合には、ハロゲン化物(例えばフッ素)が、Pdot構造に付着しているか、またはPdot構造に組み込まれる。Pdotの粒径は、Qdotの粒径と同等であってもよく、例えばQdotのサイズの80%超であってもよい。Pdotの半導体ポリマーは、粒子体積当たり少なくとも50%、好ましくは80%超である総体積で存在し得る。Pdotの半導体ポリマーは、粒子重量当たり少なくとも50%、好ましくは80%超である重量濃度で存在し得る。Pdotは、疎水性ポリマー内部を有することができる。ある場合には、Pdotは、質量で50%未満のハロゲン化物(例えばフッ素)含量を有する。ある場合には、重量濃度は、40%超、50%超、60%超、70%超、80%超、90%超または99%超である。ある場合には、重量濃度は、40%~50%、45%~55%、50%~60%、55%~65%、60%~70%、65%~75%、70%~80%、75%~85%、80%~90%、85%~95%または90%~100%の範囲内であり得る。

【0009】

フッ化ポリマーおよびポリマードット

ある場合には、本開示で提示される共役ポリマーおよび/またはPdotの特性は、フッ素含量によって著しく影響を受け得る。例えば共役ポリマーは、フッ素含量が質量で50%超である場合、一般的な非フルオラス(fluorous)溶媒に不溶性となり得る。したがって本開示は、フッ素含量が質量で50%未満の共役ポリマーの組成物を提供し、したがってこれらの組成物は、テトラヒドロフラン(THF)などの一般的な非フルオラス溶媒を伴うナノ沈殿法によって、蛍光ナノ粒子に容易に調製することができる。しばしば、この組成物は、フッ化ポリマードットのフッ素含量が、フッ化ポリマードットの総質量の50%未満であるフッ化ポリマードットを含むことができる。

【0010】

ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で50%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で45%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で40%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で35%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で30%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で25%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で20%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で15%未

10

20

30

40

50

満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で5%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で4%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で3%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で2%未満である。ある場合には、共役ポリマーにおけるフッ素含量は、質量で1%未満である。

【0011】

ある場合には、本開示における共役ポリマーおよび/またはPdOtの特性は、フッ素の位置、例えばポリマー骨格または共役ポリマーの側鎖におけるフッ素の位置によって著しく影響を受け得る。ある場合には、共役ポリマーの側鎖にあるフッ素は、ポリマー骨格にあるフッ素よりも、ポリマーの溶解度に影響を及ぼし得る。ポリマー骨格にあるフッ素によって、PdOtの特性、例えばPdOtの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。したがって本開示は、ポリマー骨格にフッ素を有する共役ポリマーの組成物を提供し、したがってこの組成物は、PdOtを調製するためのテトラヒドロフラン(THF)などの非フルオラス溶媒において可溶性となり得る。

10

【0012】

しばしば、フッ素は、ポリマードットの骨格に付着している。ある場合には、フッ素は、ポリマードットの二重結合に付着している。ある場合には、フッ素は、ポリマードットの骨格の芳香族環に付着している。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの60%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの55%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの50%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの45%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの40%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの35%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの30%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの25%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの20%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの15%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの10%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの5%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの4%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの3%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの2%未満である。ある場合には、ポリマー骨格におけるフッ素含量は、質量でポリマーの1%未満である。

20

30

【0013】

ある場合には、本開示の共役ポリマーおよび/またはPdOtの特性は、ポリマー骨格におけるフッ素の位置によって著しく影響を受け得る。例えば、ポリマー骨格の芳香族環にあるフッ素によって、PdOtの特性、例えば得られたPdOtの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。本開示は、ポリマー骨格の芳香族環にフッ素が付着している共役ポリマーを含む。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの50%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの45%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの40%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの35%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの30%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの25%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの20%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの15%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの10%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの5%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマ

40

50

一の4%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの3%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの2%未満である。ある場合には、芳香族環におけるフッ素含量は、質量でポリマーの1%未満である。

【0014】

ある場合には、本開示の共役ポリマーおよび/またはPdOtの特性は、ポリマー骨格におけるフッ素の位置によって著しく影響を受け得る。例えば、ポリマー骨格の二重結合にあるフッ素によって、PdOtの特性、例えば得られたPdOtの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ある場合には、フッ素は、一置換されている。ある場合には、フッ素は、二置換されている。

10

【0015】

本開示は、ポリマー骨格の二重結合にフッ素が付着している共役ポリマーを含む。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの50%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの45%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの40%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの35%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの30%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの25%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの20%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの15%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの10%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの5%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの4%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの3%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの2%未満である。ある場合には、二重結合におけるフッ素含量は、質量でポリマーの1%未満である。

20

【0016】

ある場合には、本開示の共役ポリマーおよび/またはPdOtの特性は、ポリマー骨格の繰り返し単位におけるフッ素原子の数によって著しく影響を受け得る。例えば、骨格の繰り返し単位にあるフッ素原子の数によって、PdOtの特性、例えば得られたPdOtの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。本開示は、各骨格の繰り返し単位に可変数のフッ素原子が付着している共役ポリマーを含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、7個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、8個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、9個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、10個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、11個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、12個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、13個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

40

【0017】

ある場合には、フッ化ポリマーDOTは、非フッ化ポリマーと物理的に会合しているか、または化学的に架橋されたフッ化共役ポリマーを含む。非フッ化ポリマーは、一般的な蛍光性共役ポリマーまたはポリスチレンベースのポリマーなどの光学的に不活性なポリマーであり得る。非フッ化ポリマーを、フッ化ポリマーとブレンドして、例えば蛍光量子収率を増大し、生物学的標識化における非特異的な吸着を低減し、生体共役のための表面官

50

能基を提供する等の望ましい特性を有する P d o t を形成することができる。フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で、1%~99%で変わり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で10%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で20%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で30%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で40%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で50%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で60%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で70%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で80%超であり得る。ある場合には、フッ化ポリマーに対する非フッ化ポリマーのブレンド比は、質量で90%超であり得る。

10

20

30

40

50

【0018】

ある場合には、本発明の組成物の繰り返しサブユニットは、2個以下または1個以下の窒素原子を含む。ある場合には、繰り返しサブユニットは、0個の窒素原子を有する。単一の繰り返し単位における窒素原子は、当量、非当量であってもよく、互に対称性、互いに非対称性であってもよく、互いに縮退、互いに非縮退であってもよく、 sp^1 混成、 sp^2 混成、 sp^3 混成していてもよく、塩基性、中性であってもよく、局在電子対、非局在電子対を有していてもよく、または単結合、二重結合もしくは三重結合を有していてもよい。窒素原子は、水素原子、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、または別の窒素原子に結合することができる。窒素原子は、芳香族、非芳香族、飽和、または不飽和環の一部であってもよい。

【0019】

P d o t は、特定の明るさ、調整可能な放出、および高い光子放出率などのある特定の特性を有することができる。P d o t は、光退色に抵抗することができる。ある場合には、P d o t は、非毒性であり得る。

【0020】

ある場合には、該方法は、高度に蛍光性のフッ化半導体ポリマードット(P d o t)の合成を提供する。フッ化P d o t は、高い量子収率(例えば最大90%)を有することができる。フッ化P d o t は、細胞標識化適用において、その非フッ化対応物よりも明るい場合があり(例えば最大10倍)、独特な形状(例えば球状の形状ではなく棒の形状)を有することができる。

【0021】

P d o t は、多くの検出および/または画像化適用に有用である。検出および/または画像化適用には、単細胞標識化、多細胞標識化、組織標識化、臓器標識化、*in vitro*標識化、および*in vivo*標識化が含まれ得る。細胞の検出および/または画像化は、細胞外分子または細胞内分子などの細胞によって発現された分子を含み得る。検出および/または画像化は、タンパク質、糖、微粒子などの細胞に付着している分子を含み得る。本開示の実例は、限定されるものではないが、フローサイトメトリー、蛍光活性化選別、免疫蛍光、免疫組織化学、蛍光多重化、単一分子画像化、単一粒子追跡、タンパク質のフォールディング、タンパク質回転力学、DNAおよび遺伝子分析、タンパク質分析、代謝産物分析、脂質分析、FRETベースのセンサー、ハイスループットスクリーニング、細胞画像化、*in vivo*画像化、生体直交型の標識化(*bioorthogonal labeling*)、クリック反応、蛍光ベースの生物学的アッセイ、例えば免疫アッセイおよび酵素ベースのアッセイ(例えばELISA)、ウエスタンブロット、ならびに生物学的アッセイおよび測定における様々な蛍光技術を含めた様々な適用のための、フッ化ポリマードットおよびそれらの生体分子共役体に関する。

【0022】

本明細書に記載されるP d o t は、医学的診断、医学的予後診断、生物学的研究、なら

びに水および土壌試験を含めた多種多様な適用に使用することができる。同様に、Pdotは、多種多様な分析物、例えば細胞、微生物、細菌およびウイルスを検出するために使用することができる。

【0023】

ポリマーの構造

本開示のポリマードットは、ルミネセンス特性を有するパイ共役種である。このドットは、1つまたは複数の繰り返し単位を有するポリマーを含み、これらの単位は、固定化、秩序化または無作為化された立体配置および比で組み合わせられ得る。繰り返し単位は、モノマーであってもよく、またはポリマーのあらゆる場所で生じる芳香族単位もしくは複素環単位などの化学的モチーフであってもよい。ポリマーは、ハロゲン化されていてもよく、例えばフッ化、塩素化、臭素化またはヨウ化されていてもよい。ポリマー、繰り返し単位またはモノマーは、1つまたは複数の部位でハロゲン化され得る。ハロゲン化ポリマー、例えばフッ化ポリマーは、類似の非ハロゲン化ポリマーよりも高い蛍光レベルをもたらすことができる。

10

【0024】

ポリマーまたはそのポリマーを含むドットは、治療、診断、画像化または研究に有用な特性を有する別の部分に共役していてもよい。例えば、ポリマーまたはドットは、リンカーを介して追加部分に共役していてもよい。リンカーは、親水性または疎水性であり得る。リンカーの非限定的な例として、化学的結合、小分子、例えばアミノ酸、官能基、例えばエステル、ならびにアミド、カルバメート、エーテル、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基、もしくはアリーレン基、またはポリマー、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカルバメート、ポリアリール、ポリスチレンもしくはポリオレフィンが挙げられる。ある場合には、リンカーは、ポリエチレングリコールまたはポリスチレンポリエチレングリコールである。

20

【0025】

ポリマーは、親水性部分、例えば親水性官能基に共役していてもよい。親水性官能基の非限定的な例として、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、スルフヒドリル基、スルフェート基、ホスフェート基、および任意の水素結合ドナーまたはアクセプターが挙げられる。ポリマーは、生体分子、例えばペプチド、タンパク質、アプタマー、抗体、酵素、炭水化物、核酸、デオキシリボ核酸、リボ核酸、または脂質に共役していてもよい。ある場合には、ポリマードットは、小分子、薬物、生体模倣物(biomimetic)、医薬化合物、同位体、放射性同位体、または化学物質に共役していてもよい。ある場合には、ポリマーまたはドットは、ストレプトアビジンに共役している。ある場合には、ポリマーまたはドットは、ビオチンに共役しており、またはストレプトアビジンを介してビオチンに間接的に連結している。ある場合には、ポリマーまたはドットは、赤血球凝集素(hemagglutinin)(HA)、水疱性口炎ウイルス(VSV)、グルタチオンS-トランスフェラーゼ(GST)、ヒスチジン(histadine)、2つ以上のヒスチジン、6つのヒスチジン(6xHis)またはc-mycなどのタグに共役している。

30

【0026】

ポリマーは、反応性部分、例えば酸無水物、酸ハロゲン化物、求核試薬、求電子試薬、電子ドナー、電子アクセプター、オレフィン、アルキン、酸性基、塩基性基、酸化基、還元基、電子移動剤、または光化学的反應種に共役していてもよい。酸無水物の非限定的な例として、無水マレイン酸および無水コハク酸が挙げられ、これらのいずれかは、置換されているか、または非置換である。

40

【0027】

本開示のポリマーは、適切な疎水性化合物と凝集し、それによって好ましい疎水性相互作用によって水中で一緒に保持されて複合体を形成することができる。本開示のポリマーと相互作用し得る疎水性基の非限定的な例として、ポリスチレン、ポリアリール、ポリオレフィン、ペプチド、炭化水素、およびハロゲン化炭化水素、例えばフルオロカーボンが

50

挙げられる。疎水性の基は、別の基に接続されていてもよい。したがって、ポリマーおよび疎水性化合物の凝集によって、接続された他の基がポリマードットに付着する。他の基は、親水性の基、例えばポリエチレングリコール、カルボン酸またはその塩であってもよい。親水性の基に接続された、ポリマードットと凝集する疎水性部分を有する化合物の非限定的な例として、ポリスチレンポリエチレングリコールカルボン酸、またはその塩 (P S P E G C O O H)、ポリスチレン無水マレイン酸 (m a e l i c) (P S M A)、およびポリスチレンポリエチレングリコール (P S P E G) が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

本開示のポリマーは、様々なサブユニット、例えばモノマーまたは繰り返し単位を有することができる。ポリマーにおけるサブユニットの数は、例えば約 2 ~ 約 1 0 0 , 0 0 0、約 2 ~ 約 1 0 , 0 0 0、約 2 ~ 約 1 , 0 0 0、約 2 ~ 約 1 0 0、約 1 0 ~ 約 1 0 0 , 0 0 0、約 1 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0、約 1 0 ~ 約 1 , 0 0 0、約 1 0 0 ~ 約 1 0 0 , 0 0 0、または約 1 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 であり得る。ポリマーにおけるサブユニットの数は、例えば 2 超、1 0 超、1 0 0 超、1 , 0 0 0 超、1 0 , 0 0 0 超または 1 0 0 , 0 0 0 超であり得る。

10

【 0 0 2 9 】

本開示のポリマーは、異なる種類のサブユニット、例えば 2 種類、3 種類、4 種類、5 種類、6 種類、7 種類、8 種類、9 種類または 1 0 種類の異なる種類のサブユニットを有することができる。個々のサブユニットは、ポリマーの全体的な質量の百分率、またはポリマーの単位もしくはモノマーの数の百分率として、例えば約 5 %、約 1 0 %、約 1 5 %、約 2 0 %、約 2 5 %、約 3 0 %、約 3 5 %、約 4 0 %、約 4 5 %、約 5 0 %、約 5 5 %、約 6 0 %、約 6 5 %、約 7 0 %、約 7 5 %、約 8 0 %、約 8 5 %、約 9 0 %、約 9 5 %、または約 1 0 0 % として提示することができる。

20

【 0 0 3 0 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゼンまたはベンゼン誘導体を含む。ベンゼン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゼン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゼン単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゼン単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゼンの繰り返し単位は、2 個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの 5 0 % 未満であり得る。

30

【 0 0 3 1 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、フルオレンまたはフルオレン誘導体を含む。フルオレン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。フルオレン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各フルオレン単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各フルオレン単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各フルオレン単位は、2 個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの 5 0 % 未満であり得る。

40

【 0 0 3 2 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾオキサジアゾールまたはベンゾオキサジアゾール誘導体を含む。ベンゾオキサジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾオキサジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾオキサジアゾール単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾオキサジアゾール単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4 個のフッ素原子

50

を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、7個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、13個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

【0033】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾチアジアゾールまたはベンゾチアジアゾール誘導体を含む。ベンゾチアジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾチアジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾチアジアゾール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾチアジアゾール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、7個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、8個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、9個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、10個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、11個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、12個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、13個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

20

【0034】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾセレナジアゾールまたはベンゾセレナジアゾール誘導体を含む。ベンゾセレナジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾセレナジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾセレナジアゾール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾセレナジアゾール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

【0035】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾテルラジアゾールまたはベンゾテルラジアゾール誘導体を含む。ベンゾテルラジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾテルラジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾテルラジアゾール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾテルラジアゾール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

40

【0036】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、

50

オキサジアゾロピリジンまたはオキサジアゾロピリジン誘導体を含む。オキサジアゾロピリジン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。オキサジアゾロピリジン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各オキサジアゾロピリジン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各オキサジアゾロピリジン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【0037】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、チアジアゾロピリジンまたはチアジアゾロピリジン誘導体を含む。チアジアゾロピリジン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。チアジアゾロピリジン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各チアジアゾロピリジン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各チアジアゾロピリジン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

【0038】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、セレナジアゾロピリジンまたはセレナジアゾロピリジン誘導体を含む。セレナジアゾロピリジン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。セレナジアゾロピリジン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各セレナジアゾロピリジン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各セレナジアゾロピリジン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

【0039】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ナフトビスオキサジアゾールまたはナフトビスオキサジアゾール誘導体を含む。ナフトビスオキサジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ナフトビスオキサジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ナフトビスオキサジアゾール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ナフトビスオキサジアゾール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

40

50

【0040】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ナフトビスチアジアゾールまたはナフトビスチアジアゾール誘導体を含む。ナフトビスチアジアゾール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ナフトビスチアジアゾール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ナフトビスチアジアゾール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ナフトビスチアジアゾール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【0041】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、フランまたはフラン誘導体を含む。フラン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。フラン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各フラン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各フラン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各フラン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

【0042】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、チオフェンまたはチオフェン誘導体を含む。チオフェン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。チオフェン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各チオフェン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各チオフェン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各チオフェン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

【0043】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、チエノチフェン(thienothiophene)またはチエノチフェン誘導体を含む。チエノチフェン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。チエノチフェン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各チエノチフェン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各チエノチフェン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各チエノチフェン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

40

【0044】

50

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、シクロペンタジチオフエンまたはシクロペンタジチオフエン誘導体を含む。シクロペンタジチオフエン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。シクロペンタジチオフエン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各シクロペンタジチオフエン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各シクロペンタジチオフエン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各シクロペンタジチオフエン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【0045】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、シクロジチオフエンまたはシクロジチオフエン誘導体を含む。シクロジチオフエン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。シクロジチオフエン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各シクロジチオフエン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各シクロジチオフエン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。ある場合には、各シクロジチオフエン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

【0046】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ジチエノピロールまたはジチエノピロール誘導体を含む。ジチエノピロール繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ジチエノピロール単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ジチエノピロール単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ジチエノピロール単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ジチエノピロール単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

40

【0047】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、キノキサリンまたはキノキサリン誘導体を含む。キノキサリン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。キノキサリン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各キノキサリン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各キノキサリン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各キノキサリン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は

50

、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

【0048】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ピラジノキノキサリンまたはピラジノキノキサリン誘導体を含む。ピラジノキノキサリン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ピラジノキノキサリン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ピラジノキノキサリン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ピラジノキノキサリン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ピラジノキノキサリン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【0049】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾ[c]チオフェンまたはベンゾ[c]チオフェン誘導体を含む。ベンゾ[c]チオフェン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾ[c]チオフェン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾ[c]チオフェン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾ[c]チオフェン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾ[c]チオフェン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

30

【0050】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、イソベンゾフランまたはイソベンゾフラン誘導体を含む。イソベンゾフラン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。イソベンゾフラン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各イソベンゾフラン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各イソベンゾフラン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各イソベンゾフラン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

40

【0051】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾ[c]セレノフェンまたはベンゾ[c]セレノフェン誘導体を含む。ベンゾ[c]セレノフェン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られた

50

P d o tの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾ [c] セレノフェン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾ [c] セレノフェン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾ [c] セレノフェン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾ [c] セレノフェン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【 0 0 5 2 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ピレンまたはピレン誘導体を含む。ピレン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o tの特性、例えば得られたP d o tの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ピレン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ピレン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ピレン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。ある場合には、各ピレン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

【 0 0 5 3 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ナフタレン (n a p h t h e l e n e) またはナフタレン誘導体を含む。ナフタレン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o tの特性、例えば得られたP d o tの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ナフタレン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ナフタレン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ナフタレン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ナフタレン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

30

【 0 0 5 4 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、アントラセンまたはアントラセン誘導体を含む。アントラセン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o tの特性、例えば得られたP d o tの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。アントラセン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各アントラセン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラセン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラセン単位は、2個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

40

【 0 0 5 5 】

50

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ビニル単位またはビニル誘導体を含む。ビニル繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ビニル単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ビニル単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ビニル単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5 個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの 5 0 % 未満であり得る。

10

【 0 0 5 6 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ホウ素 - ジピロメテン (B O D I P Y) または B O D I P Y 誘導体を含む。B O D I P Y 繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。B O D I P Y 単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各 B O D I P Y 単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各 B O D I P Y 単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各 B O D I P Y 単位は、2 個を超えるフッ素原子を含むことができる。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、6 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、7 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、8 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、9 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、1 0 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、1 0 個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの 5 0 % 未満であり得る。

20

【 0 0 5 7 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ポルフィリンまたはポルフィリン誘導体を含む。ポルフィリン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ポルフィリン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ポルフィリン単位は、1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ポルフィリン単位は、2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、3 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、4 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、5 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、6 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、7 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、8 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、9 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、1 0 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、1 1 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、1 2 個のフッ素原子を含む。ある場合には、骨格の繰り返し単位は、1 3 個のフッ素原子を含む。ある場合には、各骨格の繰り返し単位は、1 3 個を超えるフッ素原子を含む。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの 5 0 % 未満であり得る。

30

40

【 0 0 5 8 】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、ベンゾフェナントロリンまたはベンゾフェナントロリン誘導体を含む。ベンゾフェナントロリン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、P d o t の特性、例えば得られた P d o t の共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。ベンゾ

50

フェナントロリン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各ベンゾフェナントロリン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾフェナントロリン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾフェナントロリン単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾフェナントロリン単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各ベンゾフェナントロリン単位は、4個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

【0059】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、アントラジイソキノリンまたはアントラジイソキノリン誘導体を含む。アントラジイソキノリン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。アントラジイソキノリン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各アントラジイソキノリン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラジイソキノリン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラジイソキノリン単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラジイソキノリン単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各アントラジイソキノリン単位は、4個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

10

【0060】

ある場合には、本開示の共役ポリマーは、ポリマー骨格における繰り返し単位として、スクアラインまたはスクアライン誘導体を含む。スクアライン繰り返し単位にあるフッ素置換によって、Pdotの特性、例えば得られたPdotの共役の長さ、吸収、蛍光、ならびに非特異的標識化を調整することができる。スクアライン単位は、可変数のフッ素原子を有することができる。ある場合には、各スクアライン単位は、1個のフッ素原子を含む。ある場合には、各スクアライン単位は、2個のフッ素原子を含む。ある場合には、各スクアライン単位は、3個のフッ素原子を含む。ある場合には、各スクアライン単位は、4個のフッ素原子を含む。ある場合には、各スクアライン単位は、4個を超えるフッ素原子を含むことができる。しかし、ポリマーにおける全体的フッ素含量は、質量でポリマーの50%未満であり得る。

20

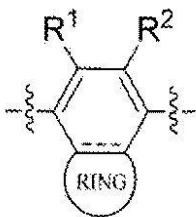
30

【0061】

ある場合には、ポリマーは、式(I)：

【0062】

【化1】



(I)

40

【0063】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹ および R² のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

【0064】

【化2】



【0065】

は、単結合または二重結合であり、

R I N G は、環式基である。

50

【0066】

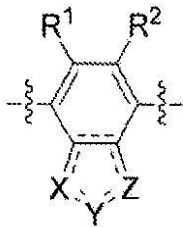
一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、FまたはClである。環式基の非限定的な例として、芳香族環、非芳香族環、複素環式環、および非複素環式環が挙げられる。

【0067】

ある場合には、ポリマーは、式(II)：

【0068】

【化3】



10

【0069】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

【0070】

【化4】

【0071】

のそれぞれは、独立に、単結合または二重結合であり、

X、YおよびZのそれぞれは、独立に、N、N(W)、S、O、CW、またはCWWであり、

各Wは、独立に、H、F、Cl、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシル基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である。

30

【0072】

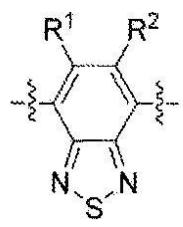
一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、FまたはClである。

【0073】

ある場合には、ポリマーは、式(III)：

【0074】

【化5】



40

【0075】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIである。ある場合には、 R^1 および R^2 の少なくとも1つは、Fである。

【0076】

50

一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、F である。

【0077】

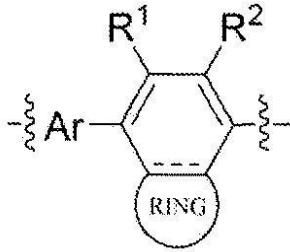
一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F または Cl である。

【0078】

ある場合には、ポリマーは、式 (IV) :

【0079】

【化6】



(IV)

10

【0080】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

【0081】

【化7】

20

【0082】

は、単結合または二重結合であり、

RING は、環式基であり、

Ar は、芳香族基である。

【0083】

一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F または Cl である。

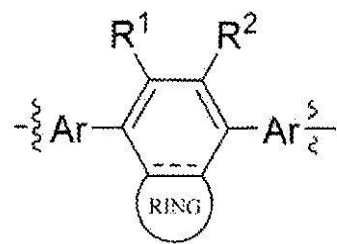
【0084】

ある場合には、ポリマーは、式 (V) :

【0085】

【化8】

30



(V)

40

【0086】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

【0087】

【化9】

【0088】

は、単結合または二重結合であり、

RING は、環式基であり、

各 Ar は、独立に、芳香族基である。

【0089】

50

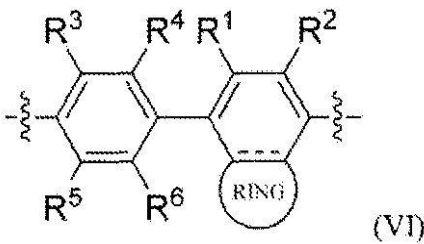
一部の態様では、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、FまたはClである。

【0090】

ある場合には、ポリマーは、式(VI)：

【0091】

【化10】



10

【0092】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

【0093】

【化11】

【0094】

は、単結合または二重結合であり、
RINGは、環式基である。

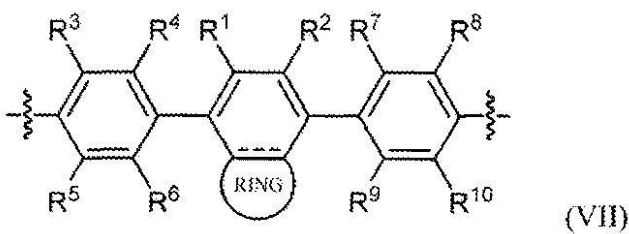
20

【0095】

ある場合には、ポリマーは、式(VII)：

【0096】

【化12】



30

【0097】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

【0098】

【化13】

【0099】

は、単結合または二重結合であり、
RINGは、環式基である。

40

【0100】

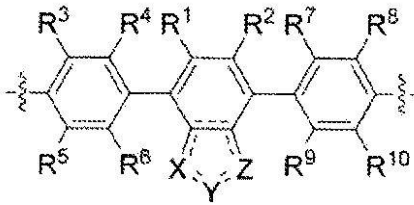
一部の態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、独立に、H、FまたはClである。

【0101】

ある場合には、ポリマーは、式(VIII)：

【0102】

【化14】



(VIII)

【0103】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、各

10

【0104】

【化15】

【0105】

は、独立に、単結合または二重結合であり、

X、YおよびZのそれぞれは、独立に、N、NW、S、O、CW、またはCWWであり、各Wは、独立に、H、F、Cl、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシ基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である。

20

【0106】

一部の態様では、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立に、H、FまたはClである。

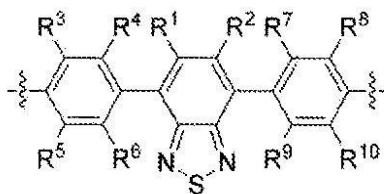
【0107】

ある場合には、ポリマーは、式(IX)：

30

【0108】

【化16】



(IX)

【0109】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIである。

40

【0110】

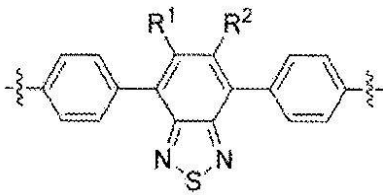
一部の態様では、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立に、H、FまたはClである。

【0111】

ある場合には、ポリマーは、式(X)：

【0112】

【化17】



(X)

【0113】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、R¹およびR²の少なくとも1つは、Fである。ある場合には、R¹およびR²のそれぞれは、Fである。

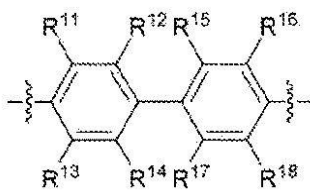
10

【0114】

ある場合には、ポリマーは、式(XI)：

【0115】

【化18】



(XI)

20

【0116】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹¹、R¹³、R¹⁶およびR¹⁸のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

R¹²およびR¹⁵のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、Iであり、またはR¹²およびR¹⁵は、それらが結合する原子と一緒に、環を形成し、

R¹⁴およびR¹⁷のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、Iであり、またはR¹⁴およびR¹⁷は、それらが結合する原子と一緒に、環を形成する。

【0117】

一部の態様では、R¹¹、R¹³、R¹⁶およびR¹⁸は、独立に、H、FまたはClである。

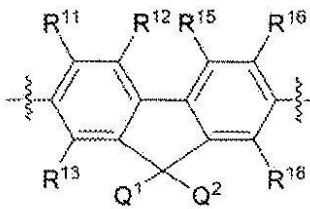
30

【0118】

ある場合には、ポリマーは、式(XII)：

【0119】

【化19】



(XII)

40

【0120】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

Q¹およびQ²のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、

50

アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である。ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である。ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基である。 Q^1 および Q^2 は、同じでもまたは異なってもよい。

【0121】

一部の態様では、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{18} は、独立に、H、FまたはClである。

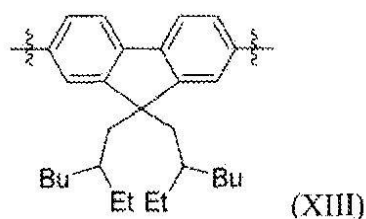
【0122】

ある場合には、ポリマーは、式(XIII)：

10

【0123】

【化20】



【0124】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含む。

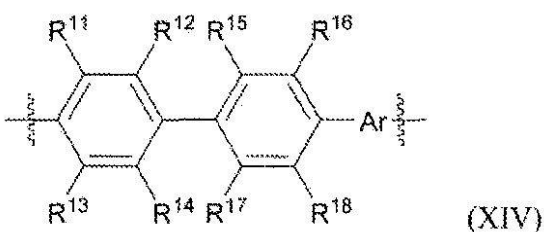
20

【0125】

ある場合には、ポリマーは、式(XIV)：

【0126】

【化21】



30

【0127】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、

R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、Iであり、または R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、Iであり、または R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、Arは、芳香族基である。

40

【0128】

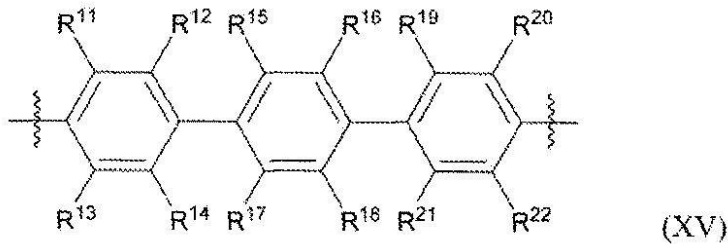
一部の態様では、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、独立に、H、FまたはClである。

【0129】

ある場合には、ポリマーは、式(XV)：

【0130】

【化 2 2】



【 0 1 3 1】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} のそれぞれは、

独立に、H、F、Cl、Br または I であり、

R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I であり、または R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I であり、または R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成する。

【 0 1 3 2】

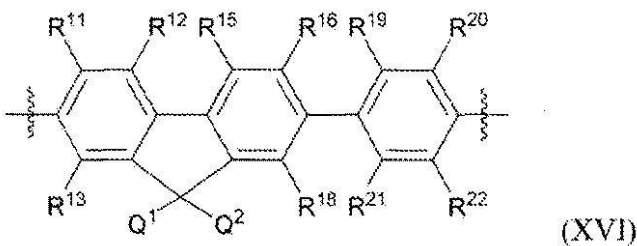
一部の態様では、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、独立に、H、F または Cl である。

【 0 1 3 3】

ある場合には、ポリマーは、式 (XVI) :

【 0 1 3 4】

【化 2 3】



【 0 1 3 5】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} のそれぞれは、独立に、H、F または Cl であり、

Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、OH、SH、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、またはエステル基である。

【 0 1 3 6】

一部の態様では、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、独立に、H、F または Cl である。

【 0 1 3 7】

ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である。ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基である。 Q^1 および Q^2 は、同じでもまたは異なってもよい。

【 0 1 3 8】

ある場合には、ポリマーは、式 (XVII) :

10

20

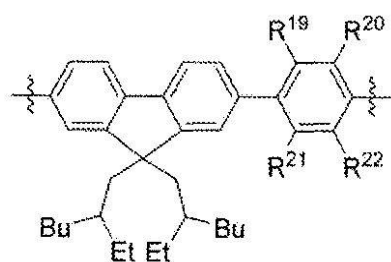
30

40

50

【0139】

【化24】



(XVII)

10

【0140】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、
 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIである。

【0141】

一部の態様では、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は、独立に、H、FまたはClである。

【0142】

ある場合には、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1つは、Fである。
 ある場合には、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の1つ、2つ、3つ、または4つは、Fである。ある場合には、 R^{19} はHであり、 R^{20} はFであり、 R^{21} はFであり、 R^{22} はHである。

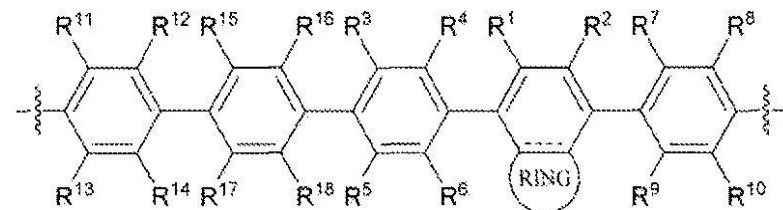
20

【0143】

ある場合には、ポリマーは、式(XVII I)：

【0144】

【化25】



(XVIII)

30

【0145】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIであり、
 R^{12} および R^{15} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrもしくはIであり、または R^{12} および R^{15} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、
 R^{14} および R^{17} のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrもしくはIであり、または R^{14} および R^{17} は、それらが結合する原子と一緒にあって、環を形成し、

40

【0146】

【化26】



【0147】

は、単結合または二重結合であり、
 RINGは、環式基である。

【0148】

一部の態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} のそれぞれは、

50

独立に、H、FまたはClである。

【0149】

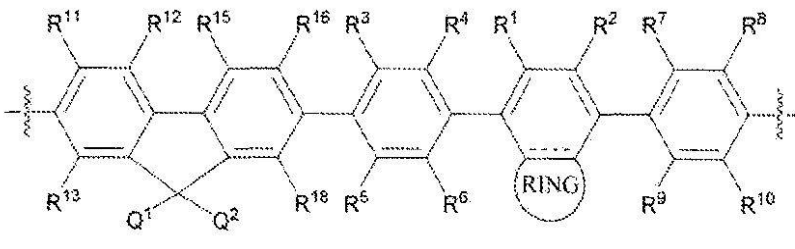
ある場合には、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸の少なくとも1つは、Fである。

【0150】

ある場合には、ポリマーは、式(XIV)：

【0151】

【化27】



(XIV)

10

【0152】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはI

20

であり、

【0153】

【化28】

【0154】

は、単結合または二重結合であり、

RINGは、環式基である。

【0155】

ある場合には、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸の少なくとも1つは、Fである。

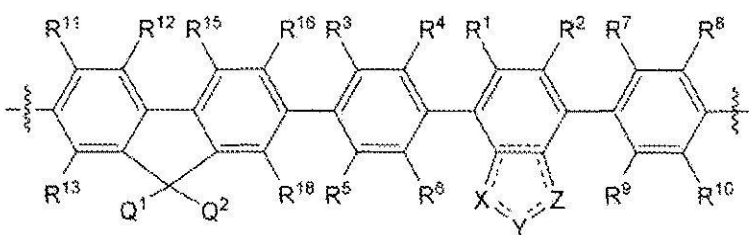
30

【0156】

ある場合には、ポリマーは、式(XV)：

【0157】

【化29】



(XV)

40

【0158】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはI

各

【0159】

【化30】

50

【0160】

は、独立に、単結合または二重結合であり、

X、YおよびZのそれぞれは、独立に、N、NW、S、O、CW、またはCWWであり、
 Q¹およびQ²のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミノ基、
 ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケ
 ニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリ
 ール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリーラルコキシ基、ヘテロシクリル基、
 アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、
 またはエステル基であり、各Wは、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミ
 ノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スル
 ホンアミド基、カルボキシ基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ
 -アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基
 、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリーラルコキシ基
 、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、ア
 ミド基、ウレタン基、またはエステル基である。

10

【0161】

一部の態様では、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、
 R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸のそれぞれは、
 独立に、H、FまたはClである。

20

【0162】

ある場合には、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、
 R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸の少なくとも1つは、Fである。ある
 場合には、Q¹およびQ²のそれぞれは、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキ
 ニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である。ある場合には、Q¹
 およびQ²のそれぞれは、独立に、アルキル基である。Q¹およびQ²は、同じでもま
 たは異なってもよい。

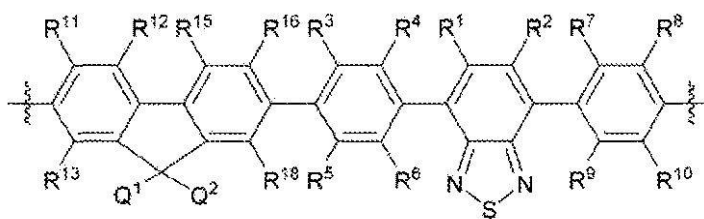
【0163】

ある場合には、ポリマーは、式(XVI)：

【0164】

【化31】

30



(XVI)

【0165】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、
 R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁸のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはI
 であり、

40

Q¹およびQ²のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、Br、I、OH、SH、アミノ基、
 ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケ
 ニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリ
 ール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリーラルコキシ基、ヘテロシクリル基、
 アシル基、アシルオキシ基、カーボネート基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、
 またはエステル基である。

【0166】

一部の態様では、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、

50

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、FまたはClである。

【0167】

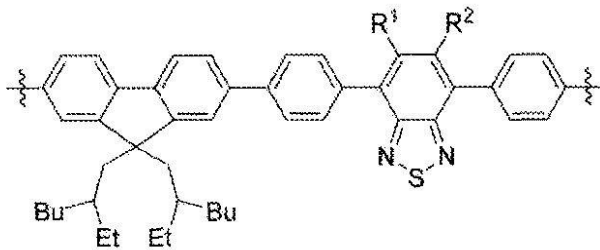
ある場合には、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{18} の少なくとも1つは、Fである。ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロシクリル基である。ある場合には、 Q^1 および Q^2 のそれぞれは、独立に、アルキル基である。 Q^1 および Q^2 は、同じでもまたは異なってもよい。

【0168】

ある場合には、ポリマーは、式(XVII)：

【0169】

【化32】



(XVII)

10

20

【0170】

の構造を有する繰り返しサブユニットを含み、式中、 R^1 および R^2 のそれぞれは、独立に、H、F、Cl、BrまたはIである。

【0171】

一部の態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} のそれぞれは、独立に、H、FまたはClである。

【0172】

ある場合には、 R^1 および R^2 の少なくとも1つは、Fである。ある場合には、 R^1 および R^2 のそれぞれは、Fである。

30

【0173】

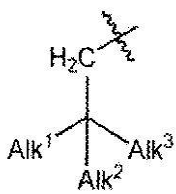
R^{12} および R^{15} 基または R^{14} および R^{17} 基によって形成される環の非限定的な例として、5、6、7、8、9、10、11および12員の環、芳香族環、非芳香族環、複素環および炭素環が挙げられる。環は、架橋性ヘテロ原子、例えば酸素、窒素または硫黄を含有することができる。環は、例えば本明細書に記載される任意の置換基によって置換されていてもよい。

【0174】

ある場合には、本明細書の任意の式のQ基は、式(XVIIII)または(XIX)：

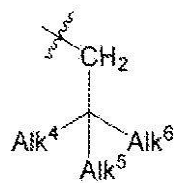
【0175】

【化33】



(XVIII)

または



(XIX)

40

【0176】

の構造を有する部分であってもよく、式中、 Alk^1 、 Alk^2 、 Alk^3 、 Alk^4 、 Alk^5 、および Alk^6 のそれぞれは、独立に、Hまたは本明細書に記載される任意の

50

アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基である。

【0177】

ある場合には、 Alk^2 および Alk^5 は、Hであり、 Alk^1 、 Alk^3 、 Alk^4 および Alk^6 は、独立に、アルキル基である。ある場合には、 Alk^2 および Alk^5 はHであり、 Alk^1 および Alk^6 はブチル基であり、 Alk^3 および Alk^4 はエチル基である。

【0178】

本明細書で記載される基は、置換されているか、または非置換である。アルキルおよびヘテロアルキルラジカル(アルキレン、アルケニル、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、およびヘテロシクロアルケニルと呼ばれる、様々な態様における基を含む)のための置換基は、様々な基、例えばアルキル、アリール、シアノ(-CN)、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルまたはハロゲン化物であり得る。置換基は、反応基、例えばクロロ、プロモ、ヨード、ヒドロキシルまたはアミノを有することができるが、これらに限定されない。適切な置換基は、 $0 \sim (2m' + 1)$ の範囲の数(m' は、このようなラジカルにおける炭素原子の総数である)の、 $-OR'$ 、 $=O$ 、 $=NR'$ 、 $=N-OR'$ 、 $-NR'R''$ 、 $-SR'$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-CO_2R'$ 、 $-CONR'R''$ 、 $-OC(O)NR'R''$ 、 $-NR'R''C(O)R'$ 、 $-NR'-C(O)NR'R''$ 、 $-NR'R''C(O)_2R'$ 、 $-NH-C(NH_2)=NH$ 、 $-NR'R''C(NH_2)=NH$ 、 $-NH-C(NH_2)=NR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-S(O)_2R'$ 、 $-S(O)_2NR'R''$ 、 $-CN$ および $-NO_2$ から選択される。 R' 、 R'' および R''' は、それぞれ独立に、水素、非置換($C_1 \sim C_8$)アルキルおよびヘテロアルキル、非置換アリール、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、またはアリール- ($C_1 \sim C_4$)アルキル基を指す。 R' および R'' が同じ窒素原子に付着している場合、それらは窒素原子と組み合わさって、5、6または7員環を形成する。例えば、 $-NR'R''$ は、1-ピロリジニルおよび4-モルホリニルを含むことを意味する。先の置換基の議論から、当業者は、用語「アルキル」が、ハロアルキル(例えば、 $-CF_3$ および $-CH_2CF_3$) およびアシル(例えば、 $-C(O)CH_3$ 、 $-C(O)CF_3$ 、 $-C(O)CH_2OCH_3$ 等)などの基を含むことを意味することを理解されよう。

10

20

30

【0179】

他の態様では、任意選択の置換基の非限定的な例として、ヒドロキシル基、スルフヒドリル基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシル基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、およびエステル基が挙げられる。

【0180】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル」は、指示されている炭素原子の数を有する直鎖または分岐の飽和脂肪族ラジカルを指す。例えば、 $C_1 \sim C_6$ アルキルには、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル等が含まれるが、これらに限定されない。他のアルキル基には、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等が含まれるが、これらに限定されない。アルキルは、任意の数の炭素、例えば1~2個、1~3個、1~4個、1~5個、1~6個、1~7個、1~8個、1~9個、1~10個、2~3個、2~4個、2~5個、2~6個、3~4個、3~5個、3~6個、4~5個、4~6個および5~6個の炭素を含むことができる。アルキル基は、典型的に一価であるが、例えばアルキル基が2つの部分に一緒になって連結している場合には、二価である。アルキル基の非限定的な例として、直鎖、分岐、および環式アルキル基が挙げられる。アルキル基は、例えば、1

40

50

個、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、11個、12個、13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個または20個の炭素原子、1~20個の炭素原子(C₁~C₂₀アルキル)、1~10個の炭素原子(C₁~C₁₀アルキル)、1~6個の炭素原子(C₁~C₆アルキル)、1~3個の炭素原子(C₁~C₃アルキル)、3~10個の炭素原子(C₃~C₁₀アルキル)、または6~10個の炭素原子(C₆~C₁₀アルキル)を有することができる。直鎖アルキル基の非限定的な例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、およびデシルが挙げられる。

【0181】

分岐アルキル基は、任意の数のアルキル基で置換されている任意の直鎖アルキル基を含む。分岐アルキル基の非限定的な例として、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、およびt-ブチルが挙げられる。環式アルキル基の非限定的な例として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル(cycloheptyl)、およびシクロオクチル基が挙げられる。また環式アルキル基には、縮合、架橋およびスピロ二環式(bicycles)、ならびに高次縮合、架橋およびスピロ系が含まれる。環式アルキル基は、任意の数の直鎖、分岐または環式アルキル基で置換されていてもよい。

10

【0182】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル」は、少なくとも1つの二重結合を有する、2~6個の炭素原子の直鎖または分岐炭化水素のいずれかを指す。アルケニル基の非限定的な例として、直鎖、分岐および環式アルケニル基が挙げられる。アルケニル基の1つまたは複数のオレフィン基は、例えば、E、Z、cis、trans、末端またはエキソメチレンであり得る。アルケニル基は、例えば、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、11個、12個、13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個または20個の炭素原子、2~20個の炭素原子(C₂~C₂₀アルケニル)、2~10個の炭素原子(C₂~C₁₀アルケニル)、2~6個の炭素原子(C₂~C₆アルケニル)、2~3個の炭素原子(C₂~C₃アルケニル)、3~10個の炭素原子(C₃~C₁₀アルケニル)、または6~10個の炭素原子(C₆~C₁₀アルケニル)を有することができる。

20

【0183】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル」は、少なくとも1つの三重結合を有する、2~6個の炭素原子の直鎖または分岐炭化水素のいずれかを指す。アルキニル基の非限定的な例として、直鎖、分岐および環式アルキニル基が挙げられる。アルキニル基の三重結合は、内部にあっても、または末端にあってもよい。アルキニル基は、例えば、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、11個、12個、13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個または20個の炭素原子、2~20個の炭素原子(C₂~C₂₀アルキニル)、2~10個の炭素原子(C₂~C₁₀アルキニル)、2~6個の炭素原子(C₂~C₆アルキニル)、2~3個の炭素原子(C₂~C₃アルキニル)、3~10個の炭素原子(C₃~C₁₀アルキニル)、または6~10個の炭素原子(C₆~C₁₀アルキニル)を有することができる。

30

40

【0184】

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

【0185】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニレン」は、先に定義した通り少なくとも2つの他の基を連結するアルキニル基、すなわち二価の炭化水素ラジカルを指す。アルキニ

50

レンに連結している2つの部分は、アルキニレンの同じ原子または異なる原子に連結している。アルキニレン基には、エチニレン、プロピニレン、イソプロピニレン、ブチニレン、sec-ブチニレン、ペンチニレンおよびヘキシニレンが含まれるが、これらに限定されない。

【0186】

本明細書で使用される場合、用語「アルキルアミン」は、1つまたは複数のアミノ基を有する、本明細書で定義されるアルキル基を指す。アミノ基は、第一級、第二級または第三級である。アルキルアミンは、ヒドロキシ基でさらに置換されている。アルキルアミンには、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミンおよびエタノールアミンが含まれ得るが、これらに限定されない。アミノ基は、アルキルアミンを、アルキル基のオメガ位にある化合物の残りとの付着点に連結するか、またはアルキル基の少なくとも2つの炭素原子と一緒に連結することができる。

10

【0187】

本明細書で使用される場合、用語「シクロアルキル」は、3~12個の環原子または指定された数の原子を含有する、飽和または部分的に不飽和の、単環式、縮合二環式または架橋多環式環アセンブリを指す。単環式環には、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロオクチルが含まれる。二環式および多環式環には、例えばノルボルナン、デカヒドロナフタレンおよびアダマンタンが含まれる。例えばC₃~C₈シクロアルキルには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルおよびノルボルナンが含まれる。

20

【0188】

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

【0189】

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロシクロアルキル」は、3環員~約20環員および1~約5個のヘテロ原子、例えばN、OおよびSを有する環系を指す。限定されるものではないが、B、Al、SiおよびPを含めた追加のヘテロ原子が企図される。ある特定の態様では、ヘテロ原子は酸化されており、例えば-S(O)-および-S(O)₂-であるが、これらに限定されない。

30

【0190】

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

【0191】

複素環は、炭素ではない環原子を含有する任意の環であり得る。複素環は、任意の数の置換基、例えばアルキル基およびハロゲン原子で置換されていてもよい。複素環は、芳香族または非芳香族であり得る。複素環の非限定的な例として、ピロール、ピロリジン、ピリジン、ピペリジン、スクシニアミド、マレイミド、モルホリン、イミダゾール、チオフェン、フラン、テトラヒドロフラン、ピランおよびテトラヒドロピランが挙げられる。

40

【0192】

本明細書で使用される場合、用語「ハロ」、「ハロゲン」または「ハロゲン化物」は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を指す。ある特定の態様では、ハロゲン(ハロ)は、クロロまたはフルオロである。さらなる態様では、ハロゲン(ハロ)は、クロロ、フルオロ(fluoro)、プロモまたはヨードである。本明細書で使用される場合、用語「ハロ-アルコキシ」は、少なくとも1つのハロゲンを有するアルコキシ基を指す。ハロ-アルコ

50

キシは、水素原子のいくつがまたはすべてがハロゲン原子で置換されているアルコキシについて定義するものとする。ある特定の態様では、アルコキシ基は、1つ、2つ、3つ、またはそれ超のハロゲンで置換されている。すべての水素がハロゲンで、例えばフッ素で置き換えられる場合、化合物は全置換されており、例えば全フッ素置換されている。ハロ - アルコキシには、トリフルオロメトキシ、2, 2, 2, - トリフルオロエトキシ、ペルフルオロエトキシ等が含まれるが、これらに限定されない。

【0193】

ハロ - アルキル基は、任意の数のハロゲン原子、例えばフッ素、塩素、臭素およびヨウ素原子で置換されている任意のアルキル基であり得る。ハロ - アルケニル基は、任意の数のハロゲン原子で置換されている任意のアルケニル基であり得る。ハロ - アルキニル基は、任意の数のハロゲン原子で置換されている任意のアルキニル基であり得る。

10

【0194】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシ」は、アルコキシ基を付着点に接続するか、またはアルコキシ基の2つの炭素に連結されている酸素原子を有するアルキル基を指す。アルコキシ基には、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソ - プロポキシ、ブトキシ、2 - ブトキシ、イソ - ブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ等が含まれる。アルコキシ基は、本明細書に記載されている様々な置換基でさらに置換されている。例えば、アルコキシ基は、ハロゲンで置換されると、「ハロ - アルコキシ」基を形成する。アルコキシ基は、任意のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基で置換されている酸素原子であり得る。エーテルまたはエーテル基は、アルコキシ基を含む。アルコキシ基の非限定的な例として、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシおよびイソブトキシが挙げられる。

20

【0195】

本明細書で使用される場合、用語「アリール」は、6 ~ 16個の環炭素原子を含有する、単環式または縮合二環式、三環式もしくは四環式以上の芳香族環アセンブリを指す。「アリーレン」は、アリール基から導出された二価のラジカルを意味する。アリール基は、アルキル、アルコキシ、アリール、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アミノ、アミノ - アルキル、トリフルオロメチル、アルキレンジオキシおよびオキシ - C₂ ~ C₃ - アルキレン（これらはすべて、例えば本明細書で既に定義されている通り、任意選択でさらに置換されている）、または1 - もしくは2 - ナフチル、または1 - もしくは2 - フェナントレニルから選択される1つ、2つまたは3つのラジカルによって一置換、二置換または三置換されている。アルキレンジオキシは、フェニルの2つの隣接する炭素原子に付着している二価の置換基、例えばメチレンジオキシまたはエチレンジオキシである。またオキシ - C₂ ~ C₃ - アルキレンは、フェニルの2つの隣接する炭素原子に付着している二価の置換基、例えばオキシエチレンまたはオキシプロピレンである。オキシ - C₂ ~ C₃ - アルキレン - フェニルの一例は、2, 3 - ジヒドロベンゾフラン - 5 - イルである。

30

【0196】

アリール基は、複素環式または非複素環式であり得る。アリール基は、単環式または多環式であり得る。アリール基は、任意の数の置換基、例えばヒドロカルビル基、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子で置換されていてもよい。アリール基の非限定的な例として、フェニル、トルイル、ナフチル、ピロリル、ピリジル、イミダゾリル、チオフェニルおよびフリルが挙げられる。

40

【0197】

本明細書で使用される場合、用語「アルコキシ - アリール」または「アリールオキシ」は、アリールに連結した部分の1つが酸素原子を介して連結している、先に定義したアリール基を指す。アルコキシ - アリール基には、フェノキシ (C₆H₅O⁻) が含まれるが、これに限定されない。また本開示には、アルコキシ - ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基が含まれる。一部の態様では、アリールオキシ基は、例えばフェノキシなどの任意のアリール基で置換されている酸素原子であり得る。

【0198】

50

本明細書で使用される場合、用語「ヘテロアリール」は、5～16個の環原子（環原子のうち1～4個は、それぞれN、OまたはSのヘテロ原子である）を含有する単環式または縮合二環式もしくは三環式芳香族環アセンブリを指す。例えば、ヘテロアリールには、ピリジル、インドリル、インダゾリル、キノキサリニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、フラニル、ピロリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、チエニルが含まれ、または例えば、アルキル、ニトロもしくはハロゲンによって置換されている、特に一置換もしくは二置換されている任意の他のラジカルが含まれる。また、本開示に適した基には、ヘテロアリーレンおよびヘテロアリーレン (heterarylene) - オキシ基が含まれ、これらは、アリーレンおよびアリーレン - オキシ基に関する先の説明と同様である。

10

【0199】

同様に、本明細書に記載されるアリールおよびヘテロアリール基は、置換されているか、または非置換である。アリールおよびヘテロアリール基のための置換基は変わり、例えばアルキル、アリール、CN、アミノ、スルフィド、アルデヒド、エステル、エーテル、酸、ヒドロキシルまたはハロゲン化物である。一部の態様では、置換基は、反応基、例えばクロロ、プロモ、ヨード、ヒドロキシルまたはアミノであるが、これらに限定されない。ある特定の態様では、置換基は、0から芳香族環系上の開放原子価 (open valence) の総数までの範囲の数の、-ハロゲン、-OR'、-OC(O)R'、-NR'R''、-SR'、-R'、-CN、-NO₂、-CO₂R'、-CONR'R''、-C(O)R'、-OC(O)NR'R''、-NR'R''C(O)R'、-NR'R''C(O)₂R'、-NR'-C(O)NR'R'R''、-NH-C(NH₂)=NH、-NR'C(NH₂)=NH、-NH-C(NH₂)=NR'、-S(O)R'、-S(O)₂R'、-S(O)₂NR'R''、-N₃、-CH(Ph)₂から選択される(R'、R''およびR''')は、独立に、水素、(C₁～C₈)アルキルおよびヘテロアルキル、非置換アリールおよびヘテロアリール、(非置換アリール)-(C₁～C₄)アルキル、ならびに(非置換アリール)オキシ-(C₁～C₄)アルキルから選択される。

20

【0200】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル-アリール」は、アルキル構成成分およびアリール構成成分を有するラジカルを指し、ここでアルキル構成成分は、アリール構成成分を付着点に連結している。アルキル構成成分は、アルキル構成成分が、アリール構成成分および付着点に連結するために少なくとも二価であることを除いて、先に定義されている通りである。一部の態様では、アルキル構成成分は存在しない。アリール構成成分は、先に定義されている通りである。アルキル-アリール基の例として、ベンジルが挙げられるが、これに限定されない。また本開示には、アルキル-ヘテロアリール基が含まれる。

30

【0201】

本明細書で使用される場合、用語「アルケニル-アリール」は、アルケニル構成成分およびアリール構成成分の両方を有するラジカルを指し、ここでアルケニル構成成分は、アリール構成成分を付着点に連結している。アルケニル構成成分は、アルケニル構成成分が、アリール構成成分および付着点に連結するために少なくとも二価であることを除いて、先に定義されている通りである。アリール構成成分は、先に定義されている通りである。アルケニル-アリールの例として、中でもエテニル-フェニルが挙げられる。また本開示には、アルケニル-ヘテロアリール基が含まれる。

40

【0202】

本明細書で使用される場合、用語「アルキニル-アリール」は、アルキニル構成成分およびアリール構成成分の両方を有するラジカルを指し、ここでアルキニル構成成分は、アリール構成成分を付着点に連結している。アルキニル構成成分は、アルキニル構成成分が、アリール構成成分および付着点に連結するために少なくとも二価であることを除いて、先に定義されている通りである。アリール構成成分は、先に定義されている通りである。アルキニル-アリールの例として、中でもエチニル-フェニルが挙げられる。また本開示

50

には、アルキニル - ヘテロアリール基が含まれる。

【0203】

アラルキル基は、例えば、ベンジルなどの任意のアリール基で置換されている任意のアラルキル基であり得る。

【0204】

アリールアルコキシ基は、例えば、ベンジルオキシなどの任意のアラルキル基で置換されている酸素原子であり得る。

【0205】

アシル基は、例えば、ヒドロカルビル、アルキル、ヒドロカルビルオキシ、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アラルキル、アリールアルコキシ、または複素環で置換されているカルボニル基であり得る。アシルの非限定的な例として、アセチル、ベンゾイル、ベンジルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが挙げられる。

10

【0206】

アシルオキシ基は、アシル基で置換されている酸素原子であり得る。エステルまたはエステル基は、アシルオキシ基を含む。アシルオキシ基またはエステル基の非限定的な例は、アセテートである。

【0207】

カルバメート基は、カルバモイル基で置換されている酸素原子であり得、ここでカルバモイル基の窒素原子は、非置換であるか、ヒドロカルビル、アルキル、アリール、ヘテロシクリルまたはアラルキルの1つまたは複数で一置換または二置換されている。窒素原子が二置換されている場合、2つの置換基は、窒素原子と一緒になって複素環を形成することができる。

20

【0208】

本開示は、本明細書に記載される任意の化合物の塩の使用を提供する。塩には、例えば、酸付加塩および塩基付加塩が含まれる。酸付加塩を形成するために化合物に添加される酸は、有機酸または無機酸であり得る。塩基付加塩を形成するために化合物に添加される塩基は、有機塩基または無機塩基であり得る。ある場合には、塩は、金属塩である。ある場合には、塩は、アンモニウム塩である。

【0209】

金属塩は、無機塩基を本開示の化合物に添加することによって生じ得る。無機塩基は、塩基性対イオン、例えば、水酸化イオン、炭酸イオン、重炭酸イオンまたはリン酸イオンなどに対になった金属カチオンからなる。金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、または典型金属であり得る。ある場合には、金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、セリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、カルシウム、ストロンチウム、コバルト、チタン、アルミニウム、銅、カドミウム、または亜鉛である。

30

【0210】

ある場合には、金属塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、セリウム塩、マグネシウム塩、マンガン塩、鉄塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、コバルト塩、チタン塩、アルミニウム塩、銅塩、カドミウム塩、または亜鉛塩である。

40

【0211】

アンモニウム塩は、アンモニアまたは有機アミンを、本開示の化合物に添加することによって生じ得る。ある場合には、有機アミンは、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、ジベンジルアミン、ピペラジン、ピリジン、ピラゾール (pyrazole)、ピピラゾール (pipyrrole)、イミダゾール、ピラジン、またはピピラジン (pipyrazine) である。

【0212】

ある場合には、アンモニウム塩は、トリエチルアミン塩、ジイソプロピルアミン塩、エ

50

タノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モルホリン塩、N - メチルモルホリン塩、ピペリジン塩、N - メチルピペリジン塩、N - エチルピペリジン塩、ジベンジルアミン塩、ピペラジン塩、ピリジン塩、ピラゾール塩、ピピラゾール塩、イミダゾール塩、ピラジン塩、またはピピラジン塩である。

【0213】

酸付加塩は、酸を本開示の化合物に添加することによって生じ得る。ある場合には、酸は有機性である。ある場合には、酸は無機性である。ある場合には、酸は、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、イソニコチン酸、乳酸、サリチル酸、酒石酸、アスコルビン酸、ゲンチジン (gentisinic) 酸、グルコン酸、グルクロン (glucaronic) 酸、サッカリン (saccharic) 酸、ギ酸、安息香酸、グルタミン酸、パントテン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、フマル酸、コハク酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、クエン酸、シュウ酸、またはマレイン酸である。

10

【0214】

ある場合には、塩は、塩酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、イソニコチン酸塩、乳酸塩、サリチル酸塩、酒石酸塩、アスコルビン酸塩、ゲンチジン酸 (gentisinate) 塩、グルコン酸塩、グルクロン酸 (glucarionate) 塩、サッカリン酸 (saccharate) 塩、ギ酸塩、安息香酸塩、グルタミン酸塩、パントテン酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、フマル酸塩、コハク酸塩、メタンスルホン酸塩 (メシレート)、エタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、p - トルエンスルホン酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、またはマレイン酸塩である。

20

【0215】

溶解度

本開示のポリマードット、またはそれらの断片もしくは化学的前駆体は、様々な溶媒に可溶性であり、または不溶性であり得る。溶媒のタイプには、例えば、極性溶媒、非極性溶媒、水性溶媒、非水性溶媒、イオン性液体、有機溶媒、およびポリマー性溶媒が含まれる。溶媒の非限定的な例として、水；テトラヒドロフラン (THF)；モルホリン；N - メチルモルホリン；メタノール (MeOH)；エタノール (EtOH)；プロパノール (PrOH)；イソプロパノール (iPrOH)；t - ブタノール (tBuOH)；酢酸 (AcOH)；エチレングリコール；プロピレングリコール；酢酸メチル (MeOAc)；酢酸エチル (EtOAc)；エーテル (Et₂O)；メチル - tert - ブチルエーテル (MTBE)；ジメトキシエタン (DME)；グリム；ジグリム；テトラグリム；塩化メチレン (CH₂Cl₂)；クロロホルム (CHCl₃)；四塩化炭素 (CCl₄)；1, 1 - ジクロロエタン (CHCl₂CH₃)；1, 2 - ジクロロエタン (CH₂ClCH₂Cl)；二硫化炭素 (CS₂)；ジメチルスルホキシド (DMSO)；ジメチルホルムアミド (DMF)；アセトン (MeAc)；2 - ブタノン (EtAc)；ペンタン、ヘキサン、ヘキサン、シクロヘキサン；ベンゼン；トルエン；キシレン；キシレン；およびピリジンが挙げられる。

30

【0216】

本開示のポリマードット、またはそれらの断片もしくは化学的前駆体は、ポリエチレングリコール (PEG) 基に物理的に会合するか、または化学的に連結し得る。PEG基は、例えば、約2、約4、約6、約8、約10、約20、約30、約40、約50、約60、約70、約80、約90、約100、約150、約200、約250、約300、約350、約400、約450、約500、約550、約600、約650、約700、約750、約800、約850、約900、約950、約1000、約1250、約1500、約1750、約2000、約2250、約2500、約2750、約3000、約3250、約3500、約3750、約4000、約4250、約4500、約4750、または約5000個のエチレングリコールサブユニットを含むことができる。1つまたは複数のエチレングリコールサブユニットは、本明細書に記載される任意の置換基、例えば、

40

50

ヒドロキシル基、スルフヒドリル基、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アジド基、スルホキシド基、スルホン基、スルホンアミド基、カルボキシル基、カルボキシアルデヒド基、イミン基、アルキル基、ハロ-アルキル基、アルケニル基、ハロ-アルケニル基、アルキニル基、ハロ-アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アラルキル基、アリールアルコキシ基、ヘテロシクリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルバメート基、アミド基、ウレタン基、およびエステル基で修飾されていてもよい。

【0217】

P d o t の特色

ある場合には、フッ素を使用して、ポリマー鎖の特徴を、様々な適用で使用するために増強することができる。フッ素は、(1)ポリマーの溶解度およびナノ沈殿法による P d o t の調製に影響を及ぼすこと、(2)フッ素原子のサイズが小さいことに起因して、立体障害に対する効果が最小限であること、(3)生体適合性があること、(4)溶液および P d o t 形態の両方において、ポリマーの量子収率が增大すること、(5)非フッ化ポリマーと比較して、生物学的適用における非特異的な吸着が低減すること、(6)異なる疎水性種をブレンドし得るための、マイクロ疎水性環境を提供すること、ならびに(7)非フッ化ポリマーのモル吸光係数よりも高いモル吸光係数を有することによって、ポリマー特性に影響を及ぼすことができる。ある場合には、組成物は、フッ化ポリマードットを含むことができ、非フッ化ポリマードットは、非特異的な吸着は、フッ化されている類似のポリマードットの非特異的な吸着よりも高い。例えば、非フッ化ポリマードットの非特異的な吸着は、フッ化されている類似のポリマードットの非特異的な吸着の5倍を超えて高い場合がある。

10

20

【0218】

ある場合には、フッ化 P d o t の溶解度は、共役ポリマーにおけるフッ素含量によって影響を受ける。好ましい場合には、フッ素含量は、質量で50%未満であり、したがってフッ化ポリマーは、テトラヒドロフラン (T H F) などの一般的な非フルオラス有機溶媒において可溶性が高い。その結果、P d o t は、T H F 溶液中ポリマーを水と混合するナノ沈殿法によって調製することができる。フッ素含量は、0~50質量%で変えて、フッ化ポリマーの溶解度を調整することができる。ある場合には、ポリマーは、非フルオラス溶媒に0.001mg/mLよりも高い溶解度を有する。ある場合には、ポリマーは、非フルオラス溶媒に0.01mg/mLよりも高い溶解度を有する。ある場合には、ポリマーは、非フルオラス溶媒に0.1mg/mLよりも高い溶解度を有する。ある場合には、ポリマーは、非フルオラス溶媒に1mg/mLよりも高い溶解度を有する。ある場合には、ポリマーは、非フルオラス溶媒に10mg/mLよりも高いまたはそれよりも高い溶解度を有する。

30

【0219】

ある場合には、フッ化 P d o t の非特異的な吸着特性は、共役ポリマーにおけるフッ素含量によって影響を受ける。好ましい場合には、フッ素含量は、質量で50%未満であり、したがってフッ化 P d o t は、T H F 溶液中ポリマーを水と混合するナノ沈殿法によって調製することができる。フッ素含量は、0~50質量%で変えて、生物学的適用におけるフッ化 P d o t の非特異的な吸着を調整することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの2分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの3分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの4分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの5分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの6分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの7分の1の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの8分の1の明るさを有する。ある場合には、フ

40

50

ッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの 9 分の 1 の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの 10 分の 1 の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの 10 ~ 15 分の 1 の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの 15 ~ 20 分の 1 の明るさを有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の非特異的標識化による明るさの 10 分の 1 未満の明るさを有する。

【0220】

本開示は、異なる形状およびサイズを有する P d o t を提供する。ある場合には、フッ化 P d o t の形状およびサイズは、共役ポリマーにおけるフッ素含量によって影響を受ける。好ましい場合には、フッ素含量は、0 ~ 50 質量%で変えて、フッ化 P d o t の形状およびサイズを調整することができる。ある場合には、組成物は、非球状の形状を有するフッ化ポリマードットを含むことができる。ある場合には、P d o t は、球状の形状を有することができる。他の場合には、P d o t は、楕円体の形状を有することができる。他の場合には、P d o t は、棒の形状を有することができる。他の場合には、P d o t は、円柱の形状を有することができる。他の場合には、P d o t は、管の形状を有することができる。他の場合には、P d o t は、以下の形状、らせん体、楕円、放物線、双曲線、多角形、無限角形 (a p e i r o g o n)、千角形 (c h i l i a g o n)、十角形、九角形 (e n n e a g o n)、十の百乗角形 (g o o g o l g o n)、百角形 (h e c t a g o n)、七角形、十一角形、六角形、百万角形 (m e g a g o n)、一万角形 (m y r a i g o n)、八角形、五角形、四角形、三角形、台形、円柱、超平面、平面、プラトン立体 (p l a t o n i c s o l i d)、十二面体、六面体、二十面体、八面体、四面体、円環体、二次曲面、半球体 (d o n e)、円柱、球状、双曲面、放物体、多胞体 (p o l y c h o r o n)、百二十胞体 (h e c a t o n i c o s a c h o r o n)、六百胞体 (h e x a c o s i c h o r o n)、十六胞体 (h e x a d e c a c h o r o n)、二十四胞体 (i c o s i t e t r a c h o r o n)、五胞体 (p e n t a c h o r o n)、四次元立方体 (t e s s e r a c t) または球錐 (s p h e r i c a l c o n e) のいずれかを有することができるが、これらに限定されない。

【0221】

形状は、ケース比 (c a s e r a t i o) の関数となり得る。ある場合には、P d o t は、フッ化 P d o t であり得る。この場合、フッ化 P d o t は P F D P F B T であり、P S P E G C O O H と混合することができる。この場合、P F D P F B T の形状は、棒または楕円体の形状であり得る (図 1 B)。ケース比は、1 . 0 超 ~ 4 . 0 未満であり得る。長さは、10 nm 超 ~ 50 nm 未満であり得る。P F D P F B T および P S P E G C O O H の場合、ケース比は、1 . 6 ~ 3 であり得る。この場合、P F D P F B T および P S P E G C O O H の長さは、20 ~ 40 nm であり得る。

【0222】

P d o t の形状は、変えることができる。ある場合には、形状は、P d o t とブレンドされる材料に応じて変えることができる。P d o t は、第 1 の材料においては第 1 の形状を有し、第 2 の材料においては第 2 の形状を有することができる。例えば、P d o t は、第 1 の溶媒または第 1 の材料においては球状であってもよく、第 2 の材料においては、P d o t は楕円体であってもよい。ある場合には、第 1 の溶媒は、テトラヒドロフラン (t e t r a h y d r a f u r a n) であり、第 2 の材料は、P S P E G C O O H である。特定の場合、P d o t は、P F D P F B T であり、テトラヒドロフランなどのある特定の溶媒においては球状の形状を有し、P S P E G C O O H などの材料においては楕円体の形状を有する。

【0223】

P d o t のサイズ

ある場合には、P d o t のサイズは、化学構造の関数となり得る。これらの場合、P d o t 骨格に対する置換の数は、P d o t のサイズに影響を及ぼし得る。ある場合には、P

d o t は、固体物質と混合される。これらの場合、固体物質は、P d o t のサイズに影響を及ぼし得る。P d o t のサイズは、直径によって測定することができる。フッ素置換を有していない P d o t は、約 25 nm もしくはそれ未満、約 20 nm もしくはそれ未満、約 15 nm もしくはそれ未満、約 14 nm もしくはそれ未満、約 13 nm もしくはそれ未満、約 12 nm もしくはそれ未満、約 11 nm もしくはそれ未満、約 10 nm もしくはそれ未満、約 5 nm もしくはそれ未満、または約 4 nm もしくはそれ未満の直径を有することができる。フッ素原子置換を有する P d o t は、約 100 nm もしくはそれ未満、75 nm もしくはそれ未満、60 nm もしくはそれ未満、55 nm もしくはそれ未満、50 nm もしくはそれ未満、45 nm もしくはそれ未満、40 nm もしくはそれ未満、35 nm もしくはそれ未満、30 nm もしくはそれ未満、25 nm もしくはそれ未満、20 nm もしくはそれ未満、15 nm もしくはそれ未満、10 nm もしくはそれ未満、5 nm もしくはそれ未満または 4 nm もしくはそれ未満の直径を有することができる。

10

【0224】

ある場合には、フッ素置換を有していない P d o t は、P F D P B T であり得る。ある場合には、P d o t は、P S - P E G - C O O H などの化学的共役体と混合され、その直径は、30 nm 未満、25 nm 未満、20 nm 未満、15 nm 未満、14 nm 未満、12 nm 未満、10 nm 未満、5 nm 未満等であり得る。例えば、直径は約 14 nm であり得る（例えば図 1 A 参照）。

【0225】

ある場合には、フッ素置換を有する P d o t は、P F D P F B T であり得る。P d o t は、P S - P E G - C O O H と混合することができ、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、P d o t は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nm または 60 nm の直径を有する。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、4 ~ 10 nm、5 ~ 15 nm、10 ~ 20 nm、15 ~ 25 nm、20 ~ 30 nm、25 ~ 35 nm、30 ~ 40 nm、35 ~ 45 nm、40 ~ 50 nm、45 ~ 55 nm または 50 ~ 60 nm 以内の直径を有する（例えば図 1 C 参照）。

20

30

【0226】

ある場合には、P d o t（例えば P F D P D F B T）は、P S P E G と混合され、その直径は、約 12 nm、約 13 nm、約 14 nm、約 15 nm、約 16 nm、約 17 nm、約 18 nm、約 19 nm、または約 20 nm である。ある場合には、P d o t（例えば P F D P D F B T）は、P S M A と混合され、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、P d o t は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nm または 60 nm の直径を有する。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、4 ~ 10 nm、5 ~ 15 nm、10 ~ 20 nm、15 ~ 25 nm、20 ~ 30 nm、25 ~ 35 nm、30 ~ 40 nm、35 ~ 45 nm、40

40

50

~ 50 nm、45 ~ 55 nm または 50 ~ 60 nm 以内の直径を有する。ある場合には、Pdot (例えば PFDPFBT) は、化学的共役体と混合されず、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、Pdot は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nm または 60 nm の直径を有する。ある場合には、Pdot は、以下の範囲、4 ~ 10 nm、5 ~ 15 nm、10 ~ 20 nm、15 ~ 25 nm、20 ~ 30 nm、25 ~ 35 nm、30 ~ 40 nm、35 ~ 45 nm、40 ~ 50 nm、45 ~ 55 nm または 50 ~ 60 nm 以内の直径を有する。

10

【0227】

ある場合には、Pdot (例えば PFB) は、PSMA と混合され、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、Pdot は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nm または 60 nm の直径を有する。ある場合には、Pdot は、以下の範囲、4 ~ 10 nm、5 ~ 15 nm、10 ~ 20 nm、15 ~ 25 nm、20 ~ 30 nm、25 ~ 35 nm、30 ~ 40 nm、35 ~ 45 nm、40 ~ 50 nm、45 ~ 55 nm または 50 ~ 60 nm 以内の直径を有する。

20

30

【0228】

ある場合には、Pdot (例えば PFDFB) は、PSMA と混合され、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、Pdot は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nm または 60 nm の直径を有する。ある場合には、Pdot は、以下の範囲、4 ~ 10 nm、5 ~ 15 nm、10 ~ 20 nm、15 ~ 25 nm、20 ~ 30 nm、25 ~ 35 nm、30 ~ 40 nm、35 ~ 45 nm、40 ~ 50 nm、45 ~ 55 nm または 50 ~ 60 nm 以内の直径を有する。ある場合には、Pdot は、(例えば PFDFB) である。この場合、Pdot は、PSPEG と混合され、その直径は、少なくとも 4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm または 30 nm であり得る。ある場合には、Pdot は、最大で 20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、2

40

50

4 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nmまたは60 nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、4～10 nm、5～15 nm、10～20 nm、15～25 nm、20～30 nm、25～35 nm、30～40 nm、35～45 nm、40～50 nm、45～55 nmまたは50～60 nm以内の直径を有する。

【0229】

ある場合には、Pdotは、(例えばPFDFB)である。この場合、Pdotは、PSEGと混合され、その直径は、少なくとも4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nmまたは30 nmであり得る。ある場合には、Pdotは、最大で20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nmまたは60 nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、

10

20

【0230】

ある場合には、Pdotは、(例えばPFDFB)である。この場合、その直径は、少なくとも4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nmまたは30 nmであり得る。ある場合には、Pdotは、最大で20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nmまたは60 nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、4～10 nm、5～15 nm、10～20 nm、15～25 nm、20～30 nm、25～35 nm、30～40 nm、35～45 nm、40～50 nm、45～55 nmまたは50～60 nm以内の直径を有する。

30

【0231】

ある場合には、Pdotは、(例えばPFB)である。この場合、その直径は、少なくとも4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、11 nm、12 nm、13 nm、14 nm、15 nm、16 nm、17 nm、18 nm、19 nm、20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nmまたは30 nmであり得る。ある場合には、Pdotは、最大で20 nm、21 nm、22 nm、23 nm、24 nm、25 nm、26 nm、27 nm、28 nm、29 nm、30 nm、31 nm、32 nm、33 nm、34 nm、35 nm、36 nm、37 nm、38 nm、39 nm、40 nm、41 nm、42 nm、43 nm、44 nm、45 nm、46 nm、47 nm、48 nm、49 nm、50 nm、51 nm、52 nm、53 nm、54 nm、55 nm、56 nm、57 nm、58 nm、59 nmまたは60 nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、4～10 nm、5～15 nm

40

50

、10～20nm、15～25nm、20～30nm、25～35nm、30～40nm、35～45nm、40～50nm、45～55nmまたは50～60nm以内の直径を有する。

【0232】

またPdotのサイズは、水溶液の親和性の関数となり得る。Pdot骨格に対する置換の数は、Pdotのサイズに影響を及ぼし得る。Pdotのサイズに対する水溶液の効果とは、流体力学直径を低減または増大することであり得る。フッ素置換を有していないPdotは、約25nmもしくはそれ未満、約20nmもしくはそれ未満、約15nmもしくはそれ未満、約14nmもしくはそれ未満、約13nmもしくはそれ未満、約12nmもしくはそれ未満、約11nmもしくはそれ未満、約10nmもしくはそれ未満、約5nmもしくはそれ未満、約2nmもしくはそれ未満、または約1nmもしくはそれ未満の流体力学直径を有することができる。フッ素原子置換を有するPdotは、100nmもしくはそれ未満、75nmもしくはそれ未満、60nmもしくはそれ未満、55nmもしくはそれ未満、50nmもしくはそれ未満、45nmもしくはそれ未満、40nmもしくはそれ未満、35nmもしくはそれ未満、30nmもしくはそれ未満、25nmもしくはそれ未満、20nmもしくはそれ未満、15nmもしくはそれ未満、10nmもしくはそれ未満、5nmもしくはそれ未満、4nmもしくはそれ未満、3nmもしくはそれ未満、2nmもしくはそれ未満または1nmもしくはそれ未満の流体力学直径を有することができる。

10

【0233】

ある場合には、フッ素置換を有していないPdotは、PFDPBTであってもよく、その流体力学直径は、少なくとも1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm、20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nmまたは30nmであり得る。ある場合には、Pdotは、最大で20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nm、30nm、31nm、32nm、33nm、34nm、35nm、36nm、37nm、38nm、39nm、40nm、41nm、42nm、43nm、44nm、45nm、46nm、47nm、48nm、49nm、50nm、51nm、52nm、53nm、54nm、55nm、56nm、57nm、58nm、59nmまたは60nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、5～25nm、10～30nm、25～35nm、25～45nm、30～50nm、35～55nmまたは40～60nm以内の直径を有する（例えば図1A参照）。

20

30

【0234】

ある場合には、フッ素置換を有するPdotは、（例えばPFDPFBT）であってもよく、その流体力学直径は、少なくとも1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm、20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nmまたは30nmであり得る。ある場合には、Pdotは、最大で20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nm、30nm、31nm、32nm、33nm、34nm、35nm、36nm、37nm、38nm、39nm、40nm、41nm、42nm、43nm、44nm、45nm、46nm、47nm、48nm、49nm、50nm、51nm、52nm、53nm、54nm、55nm、56nm、57nm、58nm、59nmまたは60nmの直径を有する。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、5～25nm、10～30nm、25～35nm、25～45nm、30～50nm、35～55nmまたは40～60nm以内の直径を有する（例えば図1C参照）。

40

【0235】

50

P d o tの形状およびサイズは、特定の方法を使用して決定することができる。これらの方法には、光散乱 (D L S) および透過型電子顕微鏡法 (T E M) が含まれ得る。他の方法には、走査電子顕微鏡法 (S E M) 、原子間力顕微鏡法 (A F M) が含まれ得るが、これらに限定されない。

【 0 2 3 6 】

量子収率

ある場合には、フッ化 P d o t の蛍光量子収率は、共役ポリマーにおけるフッ素含量によって影響を受ける。量子収率は、例えば分子によって吸収された光子に対する放出された光子の比となり得る。しばしば、量子収率の百分率は、基底状態に緩和する総数に対する、光子を放出することにより緩和する数の割合によって測定することができる。ある場合には、P d o t または任意の色素が励起状態に励起されると、その P d o t または任意の色素は、光子を放出することによって、基底状態に緩和される場合があるか、またはそうならない場合がある。しばしば、この組成物は、フッ化されていない類似のポリマーの量子収率よりも高い量子収率を有するフッ化ポリマーを含むことができる。例えば、非フッ化ポリマーの量子収率は、フッ化されている類似のポリマーの量子収率の5倍を超えて高い。

10

【 0 2 3 7 】

ある場合には、フッ素含量は、質量で50%未満であり、したがってフッ化 P d o t は、T H F 溶液中ポリマーを水と混合するナノ沈殿法によって調製することができる。フッ素含量は、0 ~ 50質量%で変えて、生物学的適用におけるフッ化 P d o t の蛍光量子収率を増大することができる。フッ化 P d o t の蛍光量子収率は、1% ~ 100%で変わり得る。ある場合には、フッ化 P d o t は、90%超、80%超、70%超、60%超、50%超、40%超、30%超、20%超、10%超、50%超の蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率と等しいか、またはそれよりも高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の1.5倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の2倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の2.5倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の3倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の3.5倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の4倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の4.5倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の5倍高い蛍光量子収率を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の5倍を超えて高い蛍光量子収率を有する。

20

30

【 0 2 3 8 】

ある場合には、P d o t の量子収率は、化学構造の関数となり得る。フッ素置換を有していない P d o t は、約30%もしくはそれを超える、約20%もしくはそれを超える、約10%もしくはそれを超える、または約1%もしくはそれを超える量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えば P F D P B T) は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1 ~ 10%、5 ~ 15%、10 ~ 20%、15 ~ 25%、20 ~ 30%、25 ~ 35%、30 ~ 40%以内または40%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t は、固体物質と混合される。ある場合には、固体物質は、P d o t の量子収率に影響を及ぼし得る。別の場合には、P F D P B T は、固体物質 (例えば P S - P E G - C O O H) と混合することができ、その量子収率は、10%超または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1 ~ 10%以内または10%超の量子収率を有することができる。

40

【 0 2 3 9 】

50

ある場合には、P d o t 骨格に対する置換の数は、P d o t の量子収率に影響を及ぼし得る。フッ素原子置換を有するP d o t は、約40%もしくはそれを超える、約30%もしくはそれを超える、約20%もしくはそれを超える、約10%もしくはそれを超える、または約1%もしくはそれを超える量子収率を有することができる。ある場合には、フッ素置換を有するP d o t (例えばP F D P F B T) は、固体物質P S - P E G - C O O H と混合することができ、その量子収率は、50%超、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%、35~45%、40~50%以内、または50%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F D P D F B T) は、固体物質P S P E G と混合することができ、その量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%以内または40%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F D P D F B T) は、固体物質P S M A と混合することができ、その量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%以内または40%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F D P D F B T) は、裸で存在することができ、その量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%以内または40%超の量子収率を有することができる。

10

20

【0240】

ある場合には、P d o t (例えばP F D F B) は、固体物質P S M A と混合することができ、その量子収率は、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%以内、または30%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F D F B) は、固体物質P S P E G と混合することができ、その量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%以内または40%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F D F B) の量子収率は、40%超、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%、25~35%、30~40%以内または40%超の量子収率を有することができる。

30

【0241】

ある場合には、P d o t は、置換を全く有していなくてもよい。ある場合には、置換を全く有していないP d o t は、約40%もしくはそれを超える、30%もしくはそれを超える、20%もしくはそれを超える、10%もしくはそれを超える、または1%もしくはそれを超える量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F B) の量子収率は、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%以内または30%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F B) は、固体物質P S M A と混合することができ、その量子収率は、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%以内、または20%超の量子収率を有することができる。ある場合には、P d o t (例えばP F B) は、固体物質P S P E G と混合することができ、その量子収率は、30%超、20%超、10%超、または1%超であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、1~10%、5~15%、10~20%、15~25%、20~30%以内、または30%超の量子収率を有することができる。

40

50

【0242】

ある場合には、フッ化 P d o t は、生物学的適用において非特異性が低い標識化を伴う非常に明るい P d o t にとって望ましいすべての特性を、同時に有することができる。例えば、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率よりも高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 2 倍高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 2 分の 1 の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 3 倍高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 3 分の 1 の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 4 倍高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 4 分の 1 の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 5 倍高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 5 分の 1 の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 5 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 5 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 6 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 6 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 7 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 7 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 8 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 8 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 9 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 9 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 10 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 10 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の 15 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 15 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、非フッ化 P d o t の蛍光量子収率の 20 倍を超えて高い蛍光量子収率と、非フッ化 P d o t の非特異的標識化の 20 分の 1 未満の非特異的標識化を、同時に有することができる。

10

20

30

【0243】

吸収断面積

ある場合には、フッ化 P d o t の吸収断面積は、共役ポリマーにおけるフッ素含量によって影響を受ける。好ましい場合には、フッ素含量は、質量で 50 % 未満であり、したがってフッ化 P d o t は、T H F 溶液中ポリマーを水と混合するナノ沈殿法によって調製することができる。フッ素含量は、0 ~ 50 質量 % で変えて、フッ化 P d o t の吸収断面積を増大して、非常に明るい P d o t を生成することができる。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積と等しいか、またはそれよりも大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 1.5 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 2 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 3 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 4 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 5 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 5 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 6 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 6 倍を超えて大きい吸収断面

40

50

積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 7 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 7 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 8 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 8 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 9 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 9 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 10 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 10 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 15 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 15 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 20 倍大きい吸収断面積を有する。ある場合には、フッ化 P d o t は、同様のサイズの非フッ化 P d o t の吸収断面積の 20 倍を超えて大きい吸収断面積を有する。

10

【0244】

吸収波長

P d o t は、広範な吸収波長を有することができる。ある場合には、P d o t は、フッ素置換を有していなくてもよい。ある場合には、置換を全く有していない P d o t は、約 1000 nm もしくはそれ未満、約 900 nm もしくはそれ未満、約 800 nm もしくはそれ未満、約 750 nm もしくはそれ未満、約 700 nm もしくはそれ未満、約 650 nm もしくはそれ未満、約 600 nm もしくはそれ未満、約 550 nm もしくはそれ未満、約 500 nm もしくはそれ未満、450 nm もしくはそれ未満、約 400 nm もしくはそれ未満、約 350 nm もしくはそれ未満、約 300 nm もしくはそれ未満、約 250 nm もしくはそれ未満、約 200 nm もしくはそれ未満、約 150 nm もしくはそれ未満、または約 100 nm もしくはそれ未満の吸収波長を有することができる。ある場合には、P d o t (例えば P F D P B T) は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その吸収波長は、約 800 nm 未満、約 750 nm 未満、約 700 nm 未満、約 650 nm 未満、約 600 nm 未満、約 550 nm 未満、約 500 nm 未満、450 nm 未満、約 400 nm 未満、約 350 nm 未満、約 300 nm 未満、約 250 nm 未満、約 200 nm 未満、約 150 nm 未満、または約 100 nm 未満であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm、600 nm ~ 800 nm または 800 nm ~ 1000 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。

20

30

【0245】

ある場合には、P d o t (例えば P F B) は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その吸収波長は、約 1000 nm、約 900 nm、約 800 nm、約 750 nm、約 700 nm、約 650 nm、約 600 nm、約 550 nm、約 500 nm、450 nm、約 400 nm、約 350 nm、約 300 nm、約 250 nm、約 200 nm、約 150 nm、または約 100 nm であり得る。ある場合には、P d o t は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm、600 nm ~ 800 nm または 800 nm ~ 1000 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。ある場合には、P d o t は、固体物質と混合することができる。ある場合には、固体物質は、P d o t の吸収波長に影響を及ぼし得る。ある場合には、P d o t (例えば P F B) は、P S M A と混合することができ、その吸収波長は、約 800 nm、約 750 nm、約 700 nm、約 650 nm、約 6

40

50

00 nm、約550 nm、約500 nm、450 nm、約400 nm、約350 nm、約300 nm、約250 nm、約200 nm、約150 nm、または約100 nmであり得る。ある場合には、P dot は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm または 600 nm ~ 800 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。ある場合には、P dot (例えば PFB) は、PSEG と混合することができ、その吸収波長は、約800 nm、約750 nm、約700 nm、約650 nm、約600 nm、約550 nm、約500 nm、450 nm、約400 nm、約350 nm、約300 nm、約250 nm、約200 nm、約150 nm、または約100 nm であり得る。ある場合には、P dot は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm または 600 nm ~ 800 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。

10

20

30

40

50

【0246】

他の場合には、P dot 骨格に対する置換の数は、P dot の吸収波長に影響を及ぼし得る。フッ素原子置換を有する P dot は、約1000 nm もしくはそれ未満、約900 nm もしくはそれ未満、約800 nm もしくはそれ未満、約750 nm もしくはそれ未満、約700 nm もしくはそれ未満、約650 nm もしくはそれ未満、約600 nm もしくはそれ未満、約550 nm もしくはそれ未満、約500 nm もしくはそれ未満、450 nm もしくはそれ未満、約400 nm もしくはそれ未満、約350 nm もしくはそれ未満、約300 nm もしくはそれ未満、約250 nm もしくはそれ未満、約200 nm もしくはそれ未満、約150 nm もしくはそれ未満、または約100 nm もしくはそれ未満の吸収波長を有することができる。ある場合には、P dot (例えば PFD PFB T) は、フッ素置換を有することができ、水溶液中、裸で存在し、その吸収波長は、約1000 nm、約900 nm、約800 nm、約750 nm、約700 nm、約650 nm、約600 nm、約550 nm、約500 nm、450 nm、約400 nm、約350 nm、約300 nm、約250 nm、約200 nm、約150 nm、または約100 nm である。ある場合には、P dot は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm、600 nm ~ 800 nm または 800 nm ~ 1000 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。ある場合には、P dot は、固体物質と混合することができる。ある場合には、固体物質は、P dot の吸収波長に影響を及ぼし得る。ある場合には、P dot (例えば PFD PFB T) は、PSEG と混合することができ、その吸収波長は、約1000 nm、900 nm、800 nm、約750 nm、約700 nm、約650 nm、約600 nm、約550 nm、約500 nm、450 nm、約400 nm、約350 nm、約300 nm、約250 nm、約200 nm、約150 nm、または約100 nm であり得る。ある場合には、P dot は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm または 600 nm ~ 800 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm または 700 nm であり得る。ある場合には、P dot (例えば PFD PFB T) は、PSMA と混合することができ、その吸収波長は、約1000 nm、900 nm、800 nm、約750 nm、約700 nm、約650 nm、約600 nm、約550 nm、約500 nm、450 nm、約400 nm、約350 nm、約300 nm、約250 nm、約200 nm、約150 nm、または約100 nm であり得る。ある場合には、P dot は、以下の範囲、100 ~ 300 nm、200 ~ 400 nm、300 nm ~ 500 nm、400 nm ~ 600 nm、500 ~ 700 nm または 600 nm ~ 800 nm 以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405 nm、450 nm、488、532 nm、633 nm

または700nmであり得る。ある場合には、Pdot(例えばPFDPDFBT)は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その吸収波長は、800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405nm、450nm、488、532nm、633nmまたは700nmであり得る。

【0247】

ある場合には、Pdot(例えばPFDFB)は、PSMAと混合することができ、その吸収波長は、約800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405nm、450nm、488、532nm、633nmまたは700nmであり得る。ある場合には、Pdot(例えばPFDFB)は、PSPEGと混合することができ、その吸収波長は、約800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405nm、450nm、488、532nm、633nmまたは700nmであり得る。ある場合には、Pdot(例えばPFDFB)は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その吸収波長は、約800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内の吸収波長を有することができる。ある場合には、吸収波長は、405nm、450nm、488、532nm、633nmまたは700nmであり得る。

【0248】

フォトルミネセンス波長

ある場合には、Pdotのフォトルミネセンス波長は、化学構造の関数となり得る。フッ素置換を有していないPdotは、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得るフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、フッ素置換を有していないPdot(例えばPFDPBT)は、水溶液中、裸で存在していてもよく、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nm

10

20

30

40

50

mもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。

【0249】

ある場合には、Pdot（例えばPFB）は、水溶液中、裸で存在していてもよく、そのフォトルミネセンス波長は、1000nm、900nm、800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nm、または800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pdotは、固体構造体と混合される。ある場合には、固体構造体は、Pdotのフォトルミネセンス波長に影響を及ぼし得る。ある場合には、Pdot（例えばPFB）は、PSMAと混合することができ、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pdot（例えばPFB）は、PSPEGと混合することができ、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。

【0250】

ある場合には、Pdot骨格に対する置換の数は、Pdotのフォトルミネセンス波長に影響を及ぼし得る。フッ素原子置換を有するPdotは、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、フッ素置換を有しているPdot（例えばPFDPFBT）は、水溶液中、裸で存在していてもよく、その

10

20

30

40

50

フォトルミネセンス波長は、1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、約800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pdot(例えばPFDFB)は、水溶液中、裸で存在していてもよく、そのフォトルミネセンス波長は、1000nm、900nm、800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmまたは600nm~800nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。

10

【0251】

ある場合には、Pdotは、固体構造体と混合される。ある場合には、固体構造体は、Pdotのフォトルミネセンス波長に影響を及ぼし得る。ある場合には、Pdot(例えばPFDPDFBT)は、PSEEGと混合することができ、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pdot(例えばPFDPDFBT)は、PSMAと混合することができ、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pdotは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nmおよび600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pdot(例えばPFDFB)は、PSMAと混合することができ、そのフォトルミネセンス波長は、約1000nmもしくはそれ未満、900nmもしくはそれ未満、800nmもしくはそれ未満、約750nmもしくはそれ未満、約700nmもしくはそれ未満、約650nmもしくはそれ未満、約600nmもしくはそれ未満、約550nmもしくはそれ未満、約500nmもしくはそれ未満、450nmもしくはそれ未満、約400nmもしくはそれ未満、約350nmもしくはそれ未満、約300nmもしくはそれ未満、約250nmもしくはそれ未満、約200nmもしくはそれ未満、約150nmもしくはそれ未

20

30

40

50

満、または約100nmもしくはそれ未満であり得る。ある場合には、Pd o tは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。ある場合には、Pd o t (例えばPFDFB)は、PSPEGと混合することができる、そのフォトルミネセンス波長は、1000nm、900nm、800nm、約750nm、約700nm、約650nm、約600nm、約550nm、約500nm、450nm、約400nm、約350nm、約300nm、約250nm、約200nm、約150nm、または約100nmであり得る。ある場合には、Pd o tは、以下の範囲、100~300nm、200~400nm、300nm~500nm、400nm~600nm、500~700nm、600nm~800nmまたは800nm~1000nm以内のフォトルミネセンス波長を有することができる。

10

【0252】

Pd o tは、例えばポリマーとブレンドすることができる。ある場合には、ポリマーは、両親媒性ポリマーであり得る。

【0253】

試料中の分析物を標識化するための方法

本開示は、混合試料などの試料に含まれている分析物を検出するために、Pd o tを使用する方法を提供する。ある場合には、試料は、流体試料であり得る。流体試料は、生物学的流体試料、例えば血液試料、血漿試料、唾液試料、尿試料、リンパ試料、または髄液試料であり得る。ある場合には、試料は、例えば湖、河川、大洋、池、小川、泉、沼地、または貯水池に由来する環境的な流体試料であり得る。他の場合には、試料は、例えば脱塩工場、水処置工場、貯水池、泉、小川、氷河の水流、給水塔、または飲料水の供給源として企図され得る他の水源に由来する水試料であり得る。

20

【0254】

ある場合には、細胞などの分析物によって発現された分子は、本明細書で提供されるPd o tを用いて検出することができる。例えば、細胞は、分子(例えば、細胞表面マーカー、細胞内マーカー等)を認識する薬剤(例えば抗体)と接触させることができる。本明細書で提供されるある場合には、薬剤は、Pd o tに接続されている結合パートナーに結合または接続できるように修飾される。例えば、薬剤は、薬剤をビオチンまたはストレプトアビジンに共役することによって修飾することができる。いくつかの具体例では、薬剤はビオチンに共役され、したがって薬剤は、Pd o tに共役しているストレプトアビジン分子を認識することができる。図17は、ビオチン-アビジン連結を介して抗体に連結しているPd o tを例示している。この例示では、PFDPFBT/PSPEGCOOHおよびPFDPBT/PSPEGCOOHのPd o tは、ストレプトアビジンに共役している。これらのPd o tは、特異的な細胞マーカーを認識するビオチン化抗体に結合している。(図17参照)。このようなPd o tは、細胞画像化研究を含めた多種多様な適用において有用である。

30

【0255】

本明細書で提示される方法は、インキュベーション時間を含み得る。例えば、Pd o tは、薬剤(例えば抗体)と共にインキュベートすることができ、薬剤(Pd o tに共役している薬剤を含む)は、分析物(例えば細胞)と共にインキュベートすることができる。インキュベーション時間は、100時間もしくはそれ未満、75時間もしくはそれ未満、60時間もしくはそれ未満、50時間もしくはそれ未満、24時間もしくはそれ未満、20時間もしくはそれ未満、15時間もしくはそれ未満、10時間もしくはそれ未満、5時間もしくはそれ未満、3時間もしくはそれ未満、2時間もしくはそれ未満、または1時間もしくはそれ未満、続く場合がある。ある場合には、インキュベーション時間は、5分超、10分超、30分超、1時間超、2時間超、5時間超、10時間超、24時間超、30時間超、50時間超、60時間超、75時間超または100時間超であり得る。

40

【0256】

50

流体試料における分析物は、細胞、タンパク質、タンパク質複合体、核酸、核タンパク複合体、炭水化物、代謝産物、異化産物等であり得る。ある場合には、分析物は、細胞であり得る。細胞の非限定的な例として、哺乳動物細胞、ヒト細胞、非ヒト哺乳動物細胞、真核細胞、原核生物細胞、動物細胞、昆虫細胞、細菌細胞、微生物細胞、真菌細胞、両生類細胞および魚細胞が挙げられる。細胞は、神経堤組織、内胚葉組織、外胚葉組織、中胚葉組織、および間葉組織を含めた様々な組織を起源にし得るが、これらに限定されない。細胞型には、乳房細胞、脳細胞、神経細胞、膵臓細胞、肝細胞、胆嚢細胞、胃腸細胞、胃細胞、腎細胞、生殖系の細胞、心臓細胞、皮膚細胞、結腸細胞、尿道細胞、内胚葉細胞、筋細胞、線維芽細胞、脂肪細胞、腫瘍細胞、がん細胞、ウイルス感染細胞、細菌感染細胞、幹細胞、分裂細胞、アポトーシス細胞、壊死細胞、血液細胞、白血球細胞、および間質細胞が含まれ得るが、これらに限定されない。

10

【0257】

試料は、分析物を標識化するのに適した薬剤と接触させることができる。ある場合には、薬剤は、抗体、抗体断片、ペプチド、Fab断片、Fc断片、軽鎖、重鎖、免疫グロブリン (immunoglobulin)、または免疫グロブリン断片であり得る。ある場合には、薬剤は、ペプチドまたは小分子である。ある場合には、薬剤は修飾されている。薬剤の修飾には、化学修飾、酵素的修飾、親水性官能基、疎水性官能基および/または反応性部分の連結が含まれ得る。

【0258】

ある場合には、細胞は、例えば薬剤によって検出され得る抗原を発現することができる。例えば、薬剤は、抗体であってもよい。抗体は、MCF-7細胞を含めたいくつかのがん性細胞上に発現するEpCAMであり得る。Pdofに共役し得る抗体の他の例として、パンサイトケラチン抗体A45B/B3、AE1/AE3、またはCAM5.2 (サイトケラチン8 (CK8)、サイトケラチン18 (CK18)、またはサイトケラチン19 (CK19)を認識するパンサイトケラチン抗体、ならびに以下に対する抗体：乳がん抗原NY-BR-1 (またB726P、ANKRD30A、アンキリン繰り返しドメイン30Aとして公知)；B305DアイソフォームAまたはC (B305D-AまたはB305D-C；また抗原B305Dとして公知)；Hermes抗原 (また抗原CD44、PGP1として公知)；E-カドヘリン (またウボモルリン、カドヘリン-1、CDH1として公知)；癌胎児性抗原 (CEA；またCEACAM5または癌胎児性抗原に関する細胞接着分子5として公知)；ヒト絨毛性ゴナドトロピン (gonadotropin) (HCG；またCGβ、絨毛性 (chronic)ゴナドトロピン、ポリペプチドとして公知)；カテプシン-D (またCTSDとして公知)；神経ペプチドY受容体Y3 (またNPY3R；リポ多糖会合タンパク質3、LAP3、フーシン (Fusion)；ケモカイン (CXCMotif、受容体4)；CXCR4として公知)；癌遺伝子ERBB1 (またc-erbB-1、上皮増殖因子受容体、EGFRとして公知)；Her-2Neu (またc-erbB-2またはERBB2として公知)；GABA受容体A、パイ()ポリペプチド (またGABARAP、GABA-A受容体、パイ()ポリペプチド (GABA A ()、アミノ酪酸A型受容体パイ()サブユニット)、またはGABRPとして公知)；ppGalNac-T(6) (また-1-4-N-アセチル-ガラクトサミニル-トランスフェラーゼ6、GalNAcトランスフェラーゼ6、GalNAcT6、UDP-N-アセチル-d-ガラクトサミン：ポリペプチドN-アセチルガラクトサミニルトランスフェラーゼ6、またはGALNT6として公知)；CK7 (またサイトケラチン7、サルコレクチン、SCL、ケラチン7、またはKRT7として公知)；CK8 (またサイトケラチン8、ケラチン8、またはKRT8として公知)；CK18 (またサイトケラチン18、ケラチン18、またはKRT18として公知)；CK19 (またサイトケラチン19、ケラチン19、またはKRT19として公知)；CK20 (またサイトケラチン20、ケラチン20、またはKRT20として公知)；Mage (また黒色腫抗原ファミリーAサブタイプまたはMAGE-Aサブタイプとして公知)；Mage3 (また黒色腫抗原ファミリーA3、またはMAGA3として公知)；肝細胞増殖

20

30

40

50

因子受容体（またHGFR、乳頭状腎細胞癌（carcinoma）2、RCCP2、癌原遺伝子met、またはMETとして公知）；ムチン-1（またMUC1、癌抗原15.3（CA15.3）、癌抗原27.29（CA27.29）；CD227抗原、エプシアリン、上皮膜抗原（EMA）、多形性上皮ムチン（PEM）、ラッカセイ反応性尿中ムチン（PUM）、腫瘍関連糖タンパク質12（TAG12）として公知）；グロス嚢胞性疾患体液タンパク質（またGCDFP-15、プロラクチン誘発性タンパク質、PIPとして公知）；ウロキナーゼ受容体（またuPR、CD87抗原、プラスミノゲン活性化物質受容体ウロキナーゼタイプ、PLAURとして公知）；PTHrP（副甲状腺（parathyroid）ホルモンに係するタンパク質；またPTH LHとして公知）；BS106（またB511S、低分子乳房上皮ムチン、またはSBEMとして公知）；プロスタテイン様リポフィリンB（LPB、LPHB；また抗原BU101、セクレトグロビンファミリー1-Dメンバー2、SCGB1-D2として公知）；マンマグロビン2（MGB2；またマンマグロビンB、MGBB、ラクリグロビン（Lacryglobin）（LGB）リポフィリンC（LPC、LPHC）、セクレトグロビンファミリー2Aメンバー1、またはSCGB2A1として公知）；マンマグロビン（MGB；またマンマグロビン1、MGB1、マンマグロビンA、MGBA、セクレトグロビンファミリー2Aメンバー2、またはSCGB2A2として公知）；乳房セリンプロテアーゼ阻害剤（マスピン、またセリン（またはシステイン）プロテイナーゼ阻害剤クレードB（卵白アルブミン）メンバー5、またはSERPINB5として公知）；前立腺上皮特異的Ets転写因子（PDEF；また無菌アルファモチーフ指向性ドメイン含有ets転写因子、またはSPDEFとして公知）；腫瘍関連カルシウムシグナル伝達物質1（また結腸直腸癌抗原CO17-1A、上皮糖タンパク質2（EGP2）、上皮糖タンパク質40kDa（EGP40）、上皮細胞接着分子（EpCAM）、上皮特異的抗原（ESA）、胃腸管腫瘍関連抗原733-2（GA733-2）、KS1/4抗原、第4染色体膜構成成分表面マーカー1（M4S1）、MK-1抗原、MIC18抗原、TROP-1抗原、またはTACSTD1として公知）；テロメラーゼ逆転写酵素（またテロメラーゼ触媒サブユニット、またはTERTとして公知）；トレフォイル因子1（また乳がんエストロゲン誘発性配列、BCEI、胃腸管トレフォイルタンパク質、GTF、pS2タンパク質、またはTFF1として公知）；葉酸；あるいはトレフォイル因子3（また腸管トレフォイル因子、ITF、p1.B；またはTFF3として公知）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0259】

ある場合には、分析物を含有する試料は、標識化のために調製することができる。本明細書で提示される方法の任意の段階で、分析物（例えば細胞）をブロッキングバッファーと共にインキュベートして、薬剤の非特異的結合を防止または低減することができる。ある場合には、非特異的結合は、例えば別の化合物に対する非特異的結合の百分率、倍率、変化によって測定することができる。例えば、非特異的結合の倍率は、1倍未満、2倍未満、3倍未満、4倍未満、5倍未満、6倍未満、7倍未満、8倍未満、9倍未満または10倍未満であり得る。

【0260】

本明細書で提示される方法の任意の段階で、分析物（例えば細胞）を、適切なバッファー溶液で洗浄することができる。細胞は、限定されるものではないが、遠心分離または濾過を含めた当技術分野で公知の任意の方法によって濃縮することができる。ある場合には、本明細書で提示される方法の一部として、分析物（例えば細胞）は濃縮されない。ある場合には、該方法は、固定液で細胞を固定することを含み得る。他の場合には、該方法は、固定液で細胞を固定することを含まなくてもよい。ある場合には、該方法は、透過処理するのに適した薬剤を用いて細胞を透過処理することを含み得る。他の場合には、細胞の調製は、透過処理するのに適した薬剤を用いて細胞を透過処理することを含まなくてもよい。

【0261】

試料中の分析物を検出する方法

本開示は、試料中の分析物を検出し、特に本明細書で提示されている P d o t を検出するために使用できる方法を提供する。分析物は、P d o t で標識化することができ、またはある場合には、分析物は P d o t とフルオロフォアなどの他の標識化剤の組合せで標識化することができる。ある場合には、試料に由来する標識化された分析物は、P d o t の存在について分析することができる。ある場合には、フローサイトメーター（例えば F A C S C a n t o I I）を使用して、P d o t を検出することができる。ある場合には、フローサイトメーターには、レーザー（例えば 405 nm）を備えることができる。ある場合には、P d o t は、レーザー（例えば 405 nm）およびフィルタ（例えば、502 nm ロングパスおよび 510 / 50 nm バンドパスフィルタ）を有する蛍光放出のための検出チャンネルを使用して検出することができる。ある場合には、散乱光および蛍光放出は、光電子増倍管アレイによって検出することができる。ある場合には、フローサイトメトリー実験から得られたデータは、ソフトウェア（例えば F l o w J o）を使用して分析され得る。

【0262】

ある場合には、蛍光顕微鏡法を使用して、P d o t を検出することができる。例えば、カメラを備えた蛍光顕微鏡を使用して、細胞を画像化することができる。顕微鏡は、共焦点顕微鏡（例えば Z e i s s L S M 5 1 0）であってもよい。P d o t は、レーザー（例えば、405 nm のダイオードレーザーまたは 488 nm のアルゴンレーザー）によって励起され得る。ある場合には、細胞は、ガラス底培養皿を使用するなどによって画像化することができる。

【0263】

ある場合には、分析物は、複数の標識と接触させることができる。例えば、分析物は、複数の異なる P d o t、または P d o t（複数可）とフルオロフォアなどの別の標識化剤の組合せと接触させることができる。ある場合には、分析物は、複数の薬剤と接触させることができる。複数の薬剤は、例えば（a）同じ P d o t に共役している複数の異なる薬剤（例えば異なる抗体）、（b）異なる P d o t に共役している複数の異なる薬剤（例えば異なる抗体）、（c）（i）1つまたは複数の P d o t に共役している薬剤と、（ii）1つまたは複数の異なる標識（例えばフルオロフォア）に共役している薬剤の組合せであってもよい。

【0264】

いくつかの例では、細胞などの分析物は、P d o t、ならびに核、細胞質、ミトコンドリア、膜、または他の特色などの細胞の特色に特異的な第2の標識と接触させられる。例えば、細胞は、（a）特異的薬剤（例えば抗体）に共役している P d o t、および（b）H o e c h s t 3 4 5 8 0 などの核染色で標識化することができる。細胞は、P d o t および第2の標識を検出するために、蛍光顕微鏡などを用いて画像化することができる。

【0265】

中間体化合物の合成

該方法は、4,4-ジフェニル-5-フルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール (D P F B T) (図2の分子S2)の合成を提供する。4,7-ジブromo-5-フルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール (D i B r D P F B T) (図2の分子S1) (例えば 0.35 g、1.1 mmol) およびトリブチルスタンニルベンゼン (例えば 1.0 g、2.7 mmol) のトルエン (例えば 5 mL) 溶液を、P d₂ (d b a)₃ (50 mg) および P (o - t o l)₃ (例えば 100 mg) に添加することができる。次に、得られた混合物を2回脱気し、終夜かけて加熱還流させることができる (例えば 8 ~ 18 時間)。冷却した後 (例えば室温に)、有機溶媒を除去する。次に、粗製生成物をシリカカラムで精製することができる (例えば 0.4 g、96%)。

【0266】

該方法は、4-ジ(4'-プロモフェニル)-5-フルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール (図2の分子2) の合成を提供する。化合物 4,4-ジフェニル-5-フルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール (図2の分子S2) (例えば 0.4 g、1.

10

20

30

40

50

3 mmol) の CHCl_3 (例えば 20 mL) 溶液に、臭素 (例えば 1.2 mL) 少量のヨウ素 (例えば 50 mg) を添加することができる (例えば暗室内で)。溶液を攪拌した後 (例えば室温で 24 時間)、飽和 Na_2CO_3 水溶液を添加する。沈殿物を濾過し、メタノールおよびヘキサンで洗浄することができる。沈殿物を、さらに乾燥させることができる (例えば終夜真空下で) (例えば 0.5 g、83%)。

【0267】

該方法は、4,4'-ジ(4'-プロモフェニル)-5,6-ジフルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール(分子3、図3)の合成を提供する。4,4'-ジフェニル-5-フルオロ-[2,1,3]ベンゾチアジアゾール(分子S2、図2)(例えば0.6g、1.85 mmol)の CHCl_3 (例えば 15 mL) 溶液に、臭素 (例えば 2.0 mL) および少量のヨウ素 (例えば 50 mg) を添加することができる (例えば暗室内で)。溶液を、終夜 (例えば 8 ~ 18 時間) 加熱した後 (例えば 60 °C に)、飽和 Na_2CO_3 水溶液を添加することができる。沈殿物を濾過し (例えばシリカ)、洗浄し (例えばメタノールおよびヘキサン)、終夜 (例えば 8 ~ 18 時間) 真空下で乾燥させることができる。

10

【0268】

単一フッ化ポリマー (ポリ [(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレニル-2,7-ジイル)-alt-4,4'-ジフェニル-5-フルオロ-1,4-ベンゾ-(2,1,3)-チアジアゾール]) PFDPFBT の合成

本開示は、フッ化半導体 PdO₂ PFDPFBT (図2) の合成を提供する。図2は、PFDPFBT を作成するための合成反応を図示している。Pd (PPh₃) 触媒を用いる図2の分子1と2の鈴木重合によって、フッ化PFDPFBT が得られる (図2)。非フッ化PFDPBT は、同じ条件下で合成される。

20

【0269】

ある場合には、該方法は、PFDPFBT (図2) の合成を提供する。化合物 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン (図2の分子1) (例えば 120 mg、0.19 mmol) および (図2の分子2) (例えば 88 mg、0.19 mmol) を、トルエン (例えば 4 mL) および Na_2CO_3 水溶液 (例えば 2 M、2 mL) 中で組み合わせ、混合物を作り出すことができる。混合物を脱気した後 (例えば 2 回)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (Pd (PPh₃)) (例えば 6 mg) を添加することができる。その混合物を、激しく攪拌しながら (例えばアルゴン雰囲気下で 2 日間)、加熱することができる (例えば還流状態まで)。混合物を冷却し (例えば室温まで)、メタノールに注ぐことができる。沈殿したポリマーは、濾過によって回収することができる。粗製ポリマーを、洗浄することによって (例えば水、メタノールおよびアセトンで) 精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去することができる。ある場合には、この方法の収率は、70% 超の PFDPFBT となり得る (例えば、収率は 76% であり得る)。

30

【0270】

ある場合には、単一フッ化ポリマー PFDPFBT および非フッ化ポリマー PFDPBT は、有機溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) に可溶性である。PFDPFBT および PFDPBT の数平均分子量 (M_n) は、それぞれ 24.5 kDa および 19.8 kDa を超える。PFDPFBT および PFDPBT の多分散指数 (PDI) は、それぞれ 1.8 および 2.1 である。

40

【0271】

ポリマー (ポリ [(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレニル-2,7-ジイル)-alt-4,4'-ジフェニル-1,4-ベンゾ-(2,1,3)-チアジアゾール]) PFDPBT の合成

該方法は、PdO₂ PFDPBT の合成を提供する。ある場合には、PFDPBT は、(モノマー1、図2) および (モノマー3、図2) を使用して、PFDPFBT について記載したものと同様の手順を使用して合成することができる。

50

【0272】

二重フッ化ポリマー（ポリ〔（9，9 - ジ（2 - エチルヘキシル）フルオレニル - 2，7 - ジイル） - alt - 4，4' - ジフェニル - 5，6 - ジフルオロ - 1，4 - ベンゾ（2，1，3） - チアジアゾール〕）PFDPDFBTの合成

該方法は、フッ化半導体PdOt PFDPDFBTの合成を提供する。化合物2，7 - ビス（4，4，5，5 - テトラメチル - 1，3，2 - ジオキサボロラン - 2 - イル） - 9，9 - ジ（2 - エチルヘキシル）フルオレン（分子4、図3）（例えば160mg、0.25mmol）および4，4 - ジ（4' - プロモフェニル） - 5，6 - ジフルオロ - [2，1，3]ベンゾチアジアゾール（分子3、図3）（例えば120mg、0.25mmol）を、トルエン（例えば5mL）およびNa₂CO₃水溶液（例えば2M、2mL）に溶かして、混合物を作り出すことができる。混合物を脱気した後（例えば2回）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPh₃））（例えば9mg）を添加することができる。その混合物を、激しく攪拌しながら（例えばアルゴン雰囲気下で2日間）、加熱することができる（例えば還流状態まで）。混合物を冷却し（例えば室温まで）、メタノールに注ぐことができる。沈殿したポリマーは、濾過によって回収することができる。粗製ポリマーを、洗浄することによって（例えば水、メタノールおよびアセトンで）精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去することができる。

10

【0273】

二重フッ化ポリマー（ポリ〔（9，9 - ジ（2 - エチルヘキシル）フルオレニル - 2，7 - ジイル） - alt - 1，4 - ベンゼン〕）PFBの合成

該方法は、フッ化半導体PdOt PFBの合成を提供する。化合物9，9 - ジオクチルフルオレン - 2，7 - ジボロン酸ビス（1，3 - プロパンジオール）エステル（分子5、図4）（例えば285mg、0.5mmol）および1，4 - ジプロモベンゼン（分子6、図4）（例えば118mg、0.5mmol）を、トルエン（例えば6mL）およびNa₂CO₃水溶液（例えば2M、2mL）に溶かして、混合物を作り出すことができる。混合物を脱気した後（例えば2回）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPh₃））（例えば10mg）を添加することができる。その混合物を、激しく攪拌しながら（例えばアルゴン雰囲気下で2日間）、加熱することができる（例えば還流状態まで）。混合物を冷却し（例えば室温まで）、メタノールに注ぐことができる。沈殿したポリマーは、濾過によって回収することができる。粗製ポリマーを、洗浄することによって（例えば水、メタノールおよびアセトンで）精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去することができる。

20

30

【0274】

二重フッ化ポリマー（ポリ〔（9，9 - ジ（2 - エチルヘキシル）フルオレニル - 2，7 - ジイル） - alt - 2，5 - ジフルオロ - 1，4 - ベンゼン〕）PFDFBの合成

該方法は、フッ化半導体PdOt PFDFBの合成を提供する。化合物9，9 - ジオクチルフルオレン - 2，7 - ジボロン酸ビス（1，3 - プロパンジオール）エステル（分子5、図4）（例えば285mg、0.5mmol）および（2，5 - ジフルオロ - 1，4 - ジプロモベンゼン）（分子7、図5）（例えば136mg、0.5mmol）を、トルエン（例えば6mL）およびNa₂CO₃水溶液（例えば2M、2mL）に溶かして、混合物を作り出すことができる。混合物を脱気した後（例えば2回）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPh₃））（例えば10mg）を添加することができる。その混合物を、激しく攪拌しながら（例えばアルゴン雰囲気下で2日間）、加熱することができる（例えば還流状態まで）。混合物を冷却し（例えば室温まで）、メタノールに注ぐことができる。沈殿したポリマーは、濾過によって回収することができる。粗製ポリマーを、洗浄することによって（例えば水、メタノールおよびアセトンで）精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去することができる。

40

【0275】

PdOtの調製

該方法は、PdOtの調製を提供する。ある場合には、単一フッ化PdOtまたは単一

50

モノマーの非フッ化 P d o t は、ナノ沈殿によって調製することができる。ナノ沈殿法は、参照によって組み込まれる (Wu、2011年、Wu、2010年およびWu、2010年；論文中の参考文献13~15)。THFに溶かしたPFDPFBT (またはPFDPBT) およびPSPEGCOOHを、超音波処理しながら水に急速に注入することができる。調製したP d o t は、4 で保存することができる。調製したP d o t は、水溶液中で保存することができる。

【0276】

ある場合には、二重フッ化 P d o t は、ナノ沈殿によって調製することができる。ポリマー (例えば200 ppm) およびPSPEGまたはPSMA (例えば50 ppm) ブレンドのテトラヒドロフラン (THF) (例えば4 mL) 溶液を、超音波処理しながら水 (例えば10 mL) に急速に注入することができる。THFは、窒素流によって蒸発させることができる。窒素の温度は、60~80 の範囲内であり得る。ある場合には、窒素の温度は70 であり、溶液は、6~8 mLの範囲の体積まで濃縮される。濃縮溶液は、濾過することができる。ある場合には、フィルタは、細孔を有することができる。細孔は、直径が0.2ミクロンであり得る。調製されたP d o t 水溶液は、さらに使用するために冷蔵庫内で保持される。半導体ポリマードットは、同様の方法によって、両親媒性ポリマーを使用せずに調製される。

10

【0277】

様々な量のPS-PEG-COOH (10 μL、30 μL、50 μL、100 μLまたは150 μL、1000 ppm) を、ポリマーPFDPFBTまたはPFDPBTのTHF (4 mL、50 ppm) 溶液に添加する。混合物溶液を、超音波処理しながらDI水 (10 mL) に注入する。次に、水溶液中のTHFを、90 において窒素流の下で蒸発させ、溶液を4~5 mLまで濃縮する。次に、溶液を、0.2 μmのフィルタを介して濾過する。P d o t 溶液を、さらに使用するまで4 で保存する。

20

【0278】

P d o t の検出

バルク溶液中のP d o t の粒径およびゼータ電位は、動的光散乱 (DLS) (Malvern Zetasizer NanoS) によって特徴付けられる。UV-Vis吸収スペクトルは、DU720走査分光光度計 (Beckman Coulter, Inc., CA, USA) で、1 cmの石英キュベットを使用して記録する。蛍光スペクトルは、市販のPerkin-Elmer蛍光光度計を使用して得る。蛍光量子収率は、CCD積分球を備えたHamamatsuフォトニック多チャンネル分析器C10027を使用して測定する。P d o t 試料の蛍光量子収率 (QY) は、絶対フォトルミネセンス量子収率測定系 (Hamamatsuフォトニック多チャンネル分析器C10027) で測定する。この系は、Xeアーク灯、モノクロメーター、積分球、および多チャンネル検出器からなる。励起光源として、単色光源が使用される。励起光は、光ファイバーによって積分球に導入される。多チャンネル検出器として、CCDカメラが使用される。

30

【実施例】

【0279】

(実施例1)

ポリマーPFDPFBTおよびPFDPBTのP d o t

単一フッ化ポリマー (ポリ [(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレニル-2,7-ジイル)-alt-4,4'-ジフェニル-5-フルオロ-1,4-ベンゾ-(2,1,3)-チアジアゾール] PFDPFBTの合成

本開示は、フッ化半導体P d o t PFDPFBTの合成を提供する。図2は、PFDPFBTを作成するための合成反応を図示している。Pd(PPh₃)触媒を用いる図2の分子1と2の鈴木重合によって、フッ化PFDPFBTが得られる (図2)。2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(1) (120 mg、0.19 mmol) および2 (88 mg、0.19 mmol) を、トルエン (4 mL) およびNa₂CO₃水溶

40

50

液 (2 M、2 m L) の混合物に溶かした。混合物を 2 回脱気した後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム ($Pd(PPh_3)_4$) (6 m g) を添加した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、アルゴン雰囲気下で 2 日間加熱還流させた。混合物を室温に冷却した後、溶液をメタノールに注いだ。沈殿したポリマーを、濾過によって回収した。粗製ポリマーを、水、メタノールおよびアセトンで洗浄することによってさらに精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去した。収率 : 76 %。 1H nmR ($CDCl_3$, ppm) 8.17-8.12 (m, 4H), 7.89-7.74 (m, 11H), 2.15 (br, 4H), 0.92 (br, 15H), 0.69-0.61 (m, 15H)。 M_n (GPC) : 24.5 k、PDI : 1.8。

【 0280 】

非フッ化ポリマー PFDPBT の合成

非フッ化 Pd o t PFDPBT を、PFDPFBT と同様の手順によって、モノマー 1 および 3 を使用して合成した (図 2)。

【 0281 】

単一フッ化ポリマー PFDPFBT および非フッ化ポリマー PFDPBT は、有機溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) に可溶性である。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって推定された PFDPFBT および PFDPBT の数平均分子量 (M_n) は、それぞれ 24.5 kDa および 19.8 kDa であり、多分散指数 (PDI) は、1.8 および 2.1 であった。

【 0282 】

PFDPFBT の純度

合成した PFDPFBT を、nmR によって純度について分析した。純度分析は、以下の通りであった。 1H nmR ($CDCl_3$, ppm) 8.17-8.12 (m, 4H), 7.89-7.74 (m, 11H), 2.15 (br, 4H), 0.92 (br, 15H), 0.69-0.61 (m, 15H)。 M_n (GPC) : 24.5 k、PDI : 1.8。

【 0283 】

PFDPBT の純度

合成した PFDPBT を、nmR によって純度について分析した。純度分析は、以下の通りであった。 1H nmR ($CDCl_3$, ppm) 8.16 (m, 4H), 7.93-7.83 (m, 8H), 7.76-7.71 (m, 4H), 2.15 (br, 4H), 0.92 (br, 15H), 0.69-0.55 (m, 15H)。 M_n (GPC) : 19.8 k、PDI : 2.1。

【 0284 】

PFDPFBT および PFDPBT の特徴

本発明者らは、動的光散乱 (DLS) および透過型電子顕微鏡法 (TEM) によって、Pd o t のサイズおよび形状を研究した。図 1 は、重量比 20 : 5 (ポリマー : PSPEGCOOH) における PFDPFBT および PFDPBT の Pd o t の代表的な DLS および TEM 画像を示している。DLS データ (図 1 A および 1 C) から、両方の Pd o t は、約 16 nm の同様の流体力学直径を示したが、これは TEM 測定と一致する。TEM によって測定すると、PFDPBT の Pd o t は、平均直径 14 nm を有する球状粒子であった (図 1 D)。驚くべきことに、本発明者らは、フッ化 Pd o t が、PSPEGCOOH とブレンドされると、棒または楕円体の形状を有することを見出した (図 1 B)。ケース比は 1.6 ~ 3 であり、長さは 20 ~ 40 nm であった。

【 0285 】

PFDPFBT および PFDPBT の特徴の検出方法

1H および ^{13}C nmR スペクトルは、Bruker AV300 または 500 分光計で記録した。 1H nmR および ^{13}C nmR スペクトルでは、 $CDCl_3$ 中、内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) を使用した。ポリマーの分子量は、GPC 方法 (ViscoTek TDA305 GPC) によって測定し、ポリスチレンを標準 (溶離液としての THF) として使用した。バルク溶液中の Pd o t の粒径およびゼータ電位は、DLS (Malvern Zetasizer NanoS) によって特徴付けた。TEM 測定は、透過電子顕微鏡 (FEI Tecnai F20) で記録した。UV - vis 吸収

10

20

30

40

50

スペクトルは、DU720 走査分光光度計 (Beckman Coulter, Inc., CA, USA) で、1 cm の石英キュベットを使用して記録した。水溶液中の Pdot の蛍光スペクトルは、Perkin Elmer LS-50B ルミネセンス分光光度計を使用して得た。蛍光量子収率は、CCD 積分球を備えた Hamamatsu フォトニック多チャンネル分析器 C10027 を使用して測定した。ESI-MS スペクトルは、Bruker APEX Qe47e フーリエ変換 (イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析計を使用して得た。

【0286】

PFDPFBT および PFDGBT の Pdot の調製

様々な量の PS-PEG-COOH (10 μ L、30 μ L、50 μ L、100 μ L または 150 μ L、1000 ppm) を、ポリマー PFDPFBT または PFDGBT の THF (4 mL、50 ppm) 溶液に添加した。混合物溶液を、超音波処理しながら DI 水 (10 mL) に注入した。次に、水溶液中の THF を、90 °C において窒素流の下で蒸発させ、溶液を 4 ~ 5 mL まで濃縮した。次に、溶液を、0.2 μ m のフィルタを介して濾過した。Pdot 溶液を、さらに使用するまで 4 °C で保存した。

【0287】

ポリマー PFDPFBT および PFDGBT の Pdot の光学特性

図 6 は、PFDPFBT および PFDGBT の Pdot の吸収およびフォトルミネセンス (PL) スペクトルを示している。PFDGBT の Pdot の長い波長領域における電荷移動 (CT) 吸収ピークは、約 425 nm に存在し、フッ素原子を導入した PFDPFBT の Pdot の CT ピークによって、ピークは約 410 nm に青方偏移した。この結果は、フッ素原子の導入によって、ドナー (フルオレンセグメント) とアクセプター (フルオロベンゾチアジアゾールセグメント) の間の CT が増強されたことを示唆している。PFDGBT の Pdot の PL ピークは、約 530 nm に存在し、PFDPFBT の Pdot については、PL ピークは、より純粋な緑色の放出を伴って、約 510 nm に青方偏移した。PSPEGCOOH を全く含まない裸の PFDPFBT および PFDGBT の Pdot は、それぞれ 25% および 28% の同様の量子収率 (QY) を示したが、これは、2 つのタイプのポリマー鎖が、Pdot において同様の凝集を有することを示している。しかし、PSPEGCOOH とブレンドすると、2 つのタイプの Pdot 間の量子収率の差異は、著しい差異を呈した。PFDPFBT / PSPEGCOOH (20 : 5 w/w) の Pdot の量子収率は 46% まで増大したが、PFDGBT の Pdot の量子収率は、7% に低下した。PSPEGCOOH の存在によって引き起こされたこの QY の大きい差異がきっかけとなり、本発明者らは、ブレンドされた PSPEGCOOH の量が、2 つのタイプの Pdot により得られる QY にどのように影響するかを研究した。PFDPFBT の Pdot の QY は、重量比を 20 : 1 から 20 : 10 に増大すると漸増を呈した (図 7)。それとは対照的に、PFDGBT の Pdot については、QY は、最初に 20 : 5 の比では 7% まで低下し、次に PSPEGCOOH 量をより増大すると、7% から 10% までわずかに上昇した。

【0288】

(実施例 2)

ポリマー PFDFB および PFB

単一フッ化ポリマー (ポリ [(9, 9-ジ (2-エチルヘキシル) フルオレニル-2, 7-ジイル) -alt-2, 5-ジフルオロ-1, 4-ベンゼン]) PFDFB の合成

該方法は、フッ化半導体 Pdot PFDFB (図 4) の合成を提供する。9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジボロン酸ビス (1, 3-プロパンジオール) エステル (5) (285 mg、0.5 mmol) および 7 (136 mg、0.5 mmol) を、トルエン (6 mL) および Na₂CO₃ 水溶液 (2 M、2 mL) の混合物に溶かした。混合物を 2 回脱気した後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (Pd(PPh₃)₄) (10 mg) を添加した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、アルゴン雰囲気下で 2 日間加熱還流させた。混合物を室温に冷却した後、溶液をメタノールに注いだ。沈殿し

10

20

30

40

50

たポリマーを濾過によって回収した。粗製ポリマーを、水、メタノールおよびアセトンで洗淨することによってさらに精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去した。収率：72%。

【0289】

非フッ化ポリマーPF Bの合成

非フッ化Pd o t PF Bを、以下の方法によって合成した(図4)。9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステル(5)(285mg、0.5mmol)および6(118mg、0.5mmol)を、トルエン(6mL)およびNa₂CO₃水溶液(2M、2mL)の混合物に溶かした。混合物を2回脱気した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)(10mg)を添加した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、アルゴン雰囲気下で2日間加熱還流させた。混合物を室温に冷却した後、溶液をメタノールに注いだ。沈殿したポリマーを濾過によって回収した。粗製ポリマーを、水、メタノールおよびアセトンで洗淨することによってさらに精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去した。収率：82%。

10

【0290】

単一フッ化ポリマーPFDPFB Tおよび非フッ化ポリマーPFDPBTは、有機溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)に可溶性である。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって推定されたPFDPFB TおよびPFDPBTの数平均分子量(Mn)は、それぞれ24.5kDaおよび19.8kDaであり、多分散指数(PDI)は、1.8および2.1であった。

20

【0291】

PFDFBおよびPF BのPd o tの調製

Pd o tは、ナノ沈殿法によって調製した。ポリマー(200ppm)およびPSPEGまたはPSMA(50ppm)ブレンドのTHF(4mL)溶液を、超音波処理しながら水(10mL)に急速に注入した。THFをN₂流によって70℃で蒸発させ、溶液を6~8mLまで濃縮した後、0.2ミクロンのフィルタを介して濾過した。調製したPd o t水溶液を、さらに使用するために冷蔵庫内で保持した。半導体ポリマードットを、同様の方法によって、両親媒性ポリマーを使用せずに調製した。

30

【0292】

PFDFBおよびPF Bの特徴を検出する方法

バルク溶液中のPd o tの粒径およびゼータ電位は、動的光散乱(DLS)(Malvern Zetasizer NanoS)によって特徴付けた。UV-Vis吸収スペクトルは、DU720走査分光光度計(Beckman Coulter, Inc., CA, USA)で、1cmの石英キュベットを使用して記録した。蛍光スペクトルは、市販のPerkin-Elmer蛍光光度計を使用して得た。蛍光量子収率は、CCD積分球を備えたHamamatsuフォトニック多チャンネル分析器C10027を使用して測定した。Pd o t試料の蛍光量子収率(QY)は、絶対フォトルミネセンス量子収率測定系(Hamamatsuフォトニック多チャンネル分析器C10027)で測定した。この系は、Xeアーク灯、モノクロメーター、積分球、および多チャンネル検出器からなる。励起光源として、単色光源を使用した。励起光は、光ファイバーによって積分球に導入した。多チャンネル検出器として、CCDカメラを使用した。

40

【0293】

ポリマーPFDFBおよびPF BのPd o tの光学特性

図8、9および10は、PF B/PSPEGおよびPFDFB/PSPEG、PF B/PSMAおよびPFDFB/PSMA、裸のPF BおよびPFDFBのPd o tのUV-VisおよびPLスペクトルを示している。フッ化ポリマーPFDFBは、前述のポリマーと同様に、それらの吸収および蛍光スペクトルでは青方偏移を示す。以下の表1に、これらのデータをまとめる。

【0294】

50

【表 1】

Pdot	λ_{\max} (UV)	λ_{\max} (PL)	DLS	PLQY
PFB/PSMA	363 nm	418 nm	18 nm	15.9%
PFDFB/PSMA	355 nm	406 nm	20 nm	22.4%
PFB/PSPEG	364 nm	417 nm	18 nm	25%
PFDFB/PSPEG	355 nm	406 nm	19 nm	29%
PFBだけ	366 nm	418 nm	35 nm	22.2%
PFDFBだけ	357 nm	407 nm	22 nm	34.7%

表1.PFB/PSMA、PFDFB/PSMA、PFB/PSPEPG、PFDFB/PSPEG、PFBおよびPFDFBのPdotの光学特性の概要

【0295】

例えば、PSMAタイプのPdotでは、非フッ化ポリマーPFBのPdotの吸収ピークは363nmであり、ジフルオロで置換されているポリマーPFDFBのPdotでは355nmに偏移し、約8~9nmの偏移がある。蛍光スペクトルにも同様の傾向が見出され、フッ化ポリマーは、約12nm青方偏移した。このタイプのポリマーでは、UV-VisおよびPLのスペクトルの両方の青方偏移は、一種の電荷移動ポリマーであるフッ化ベンゾチアジアゾールポリマーよりも弱いことが分かる。

【0296】

これらのPdotの量子収率を、表1に列挙する。PSMAのPdotでは、PFB/PSMAのPdotは、QYが15.9%であるが、フッ化PFDFB/PSMAのPdotではQYは22.4%まで増大した。同様のサイズの同じ条件下では、量子収率は40%増大する。PSPEGのPdotでは、フッ化PFDFB/PSPEGのPdotのQYは、やはり非フッ化PFB/PSPEGのPdotのQYよりも高く、PSPEGのPdotでは約16%増大する。裸のポリマーのPdotでは、PFBのPdotのQYは、22.2%であるが、フッ化PFDFBのPdotは、QYが34.7%であり、約56%増大する。

【0297】

(実施例3)

ポリマーPFDPDFBT

二重フッ化ポリマー(ポリ[(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレニル-2,7-ジイル)-alt-(4,4'-ジフェニル-5,6-ジフルオロ-1,4-ベンゾ(2,1,3)-チアジアゾール)]PFDPDFBTの合成

該方法は、フッ化半導体PdotPFDPDFBTの合成を提供する。図3は、PFDPDFBTを作成するための合成反応を図示している。7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(4)(160mg、0.25mmol)および3(120mg、0.25mmol)を、トルエン(5mL)およびNa₂CO₃水溶液(2M、2mL)の混合物に溶かした。混合物を2回脱気した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)(9mg)を添加した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、アルゴン雰囲気下で2日間加熱還流させた。混合物を室温に冷却した後、溶液をメタノールに注いだ。沈殿したポリマーを濾過によって回収した。粗製ポリマーを、水、メタノールおよびアセトンで洗浄することによってさらに精製して、オリゴマーおよび触媒残留物を除去した。収率:65%。

【0298】

PFDPDFBTの特徴を検出する方法

バルク溶液中の P d o t の粒径およびゼータ電位は、動的光散乱 (D L S) (M a l v e r n Z e t a s i z e r N a n o S) によって特徴付けた。U V - V i s 吸収スペクトルは、D U 7 2 0 走査分光光度計 (B e c k m a n C o u l t e r , I n c . , C A , U S A) で、1 c m の石英キュベットを使用して記録した。蛍光スペクトルは、市販の P e r k i n - E l m e r 蛍光光度計を使用して得た。蛍光量子収率は、C C D 積分球を備えた H a m a m a t s u フォトニック多チャンネル分析器 C 1 0 0 2 7 を使用して測定した。P d o t 試料の蛍光量子収率 (Q Y) は、絶対フォトルミネセンス量子収率測定系 (H a m a m a t s u フォトニック多チャンネル分析器 C 1 0 0 2 7) で測定した。この系は、X e アーク灯、モノクロメーター、積分球、および多チャンネル検出器からなる。励起光源として、単色光源を使用した。励起光は、光ファイバーによって積分球に導入した。多チャンネル検出器として、C C D カメラを使用した。

10

【 0 2 9 9 】

P F D P D F B T の P d o t の調製

P d o t は、ナノ沈殿法によって調製した。ポリマー (2 0 0 p p m) および P S P E G または P S M A (5 0 p p m) ブレンドの T H F (4 m L) 溶液を、超音波処理しながら水 (1 0 m L) に急速に注入した。T H F を N₂ 流によって 7 0 ° で蒸発させ、溶液を 6 ~ 8 m L まで濃縮した後、0 . 2 ミクロンのフィルタを介して濾過した。調製した P d o t 水溶液を、さらに使用するために冷蔵庫内で保持した。

【 0 3 0 0 】

ポリマー P F D P D F B T および P F D P D B T の P d o t の光学特性

20

図 1 1、5 および 1 2 は、P F D P D F B T / P S P E G、P F D P D F B T / P S M A および P F D P D F B T の P d o t の U V - V i s および P L スペクトルを示している。ジフルオロ置換基を、ベンゾチアジアゾール単位上に導入した後、すべての P d o t における P F D P D F B T の U V - V i s および P L スペクトルは、さらに青方偏移した。より長い波長における吸収最大ピークは、約 3 9 7 n m であり、これはモノフルオロで置換されている P F D P F B T の P d o t と比較して約 1 3 n m の青方偏移であり、非フッ化ポリマー P F D P B T の P d o t と比較して約 2 3 n m の青方偏移である。P F D P D F B T / P S P E G (または P S M A) の P d o t の蛍光最大ピークは、4 9 9 n m であり、P F D P D F B T だけの P d o t では約 4 9 3 n m である。P L ピークは、P F D P F B T または P F D P B T の P d o t と比較して 1 0 ~ 3 0 n m の青方偏移を有する。吸収および P L スペクトルの両方における青方偏移は、ベンゾチアジアゾール単位上の 2 つのフッ素置換基のより強力な電子求引性特性に起因しているはずである。

30

【 0 3 0 1 】

P F D P D F B T / P S P E G、P F D P D F B T / P S M A および P F D P D F B T の P d o t の粒径は、それぞれ 1 7 n m、2 5 n m および 5 5 n m である。(表 2)

【 0 3 0 2 】

【表 2】

Pdot	λmax (UV)	λmax (PL)	DLS	PLQY
PFDPDFBT/PSPEG	398 nm	499 nm	17 nm	31.4%
PFDPDFBT/PSMA	397 nm	499 nm	25 nm	29.6%
PFDPDFBT	397 nm	493 nm	55 nm	27.3%

40

表2.PFDPDFBT/PSPEG、PFDPDFBT/PSMAおよびPFDPDFBTのPdotの光学特性の概要。

【 0 3 0 3 】

P F D P D F B T / P S P E G、P F D P D F B T / P S M A および P F D P D F B T の P d o t の量子収率は、それぞれ 3 1 . 4 %、2 9 . 6 % および 2 7 . 3 % である。(表 2)。P F D P D F B T / P S P E G の P d o t では、量子収率 (3 1 . 4 %) は、P F D P B T / P S P E G の P d o t (非フッ化ポリマー) の量子収率の約 5 倍高く、このことによって、フッ素置換基が、量子収率を増強し、明るさをさらに増大するのに有効な

50

手段であることがさらに証明される。この増強は、F原子の強力な疎水性の特性と一緒にそのF-Fおよび/またはF-H相互作用によって引き起こされ得るが、それによって延長された剛性のポリマー鎖がもたらされ、したがって凝集誘発性の消光を最小限に抑えられたと思われる。PFDPDFBT/PSPEGのPdot中に存在する延長された剛性のポリマー鎖は、得られたPdotの形状にも影響を及ぼしていた。

【0304】

(実施例4)

フローサイトメトリーおよび細胞画像化によってMCF-7細胞を検出するためのPdotの使用

Pdotの生体共役

Pdot生体共役(bion conjugation)を、Pdotの表面上のカルボキシル基と生体分子上のアミン基との間のEDC触媒型反応を介して実施した。典型的な生体共役反応では、ポリエチレングリコール(5%w/vのPEG、MW3350)80μLおよび濃縮HEPESバッファー(1M)80μLを、Pdot溶液(水中約50mg/mL)4mLに添加して、pH7.3を有する20mMのHEPESバッファー中、Pdot溶液を得た。次に、ストレプトアビジン(Invitrogen、Eugene、OR、USA)240μLを溶液に添加し、ボルテックスで十分に混合した。新しく調製したEDC溶液(水中10mg/mL)8μLを溶液に添加し、混合物を、ロータリーシェーカー上に置いた。室温で4時間攪拌した後、Triton-X100(0.25%(w/v)、80μL)およびウシ血清アルブミン(BSA;2%(w/v)、80μL)を添加した。混合物を、ロータリーシェーカー上に1時間置いておいた。最後に、得られたPdot生体共役体を、ゲル濾過によって、Sephacryl HR-300ゲル媒体を使用して、遊離生体分子から分離した。

10

20

30

40

50

【0305】

細胞培養

乳がん細胞株MCF-7を、American Type Culture Collection(Manassas、VA、USA)から購入した。細胞を、10%ウシ胎仔血清(FBS)、50U/mLペニシリンおよび50μg/mLストレプトマイシンを補充したイーグル最小必須培地中、37℃、5%CO₂で培養した。実験前に、細胞をコンフルエンスに達するまで培養した。細胞を、培養培地で簡単にすすぎ、その後トリプシン-EDTA溶液(0.25%w/vトリプシン、0.53mMのEDTA)5mLと共に37℃において5~15分インキュベートすることによって培養フラスコから収集した後、細胞を、完全に剥離した後にすすぎ、遠心分離し、標識化バッファー(1×PBS、2mMのEDTA、1%BSA)に再懸濁させた。細胞濃度を、血球計数器を使用する顕微鏡法によって決定した。

【0306】

生物学的適用に関する2つのタイプのPdotの性能を評価するために、本発明者らは、これらのPdotにフローサイトメトリーおよび細胞画像化を適用した。本発明者らは、1-エチル-3-[3-ジメチルアミノプロピル]カルボジイミド塩酸塩(EDC)触媒型カップリング反応を介してPdotをストレプトアビジンに共役させた(詳細については実験部分を参照)。次に本発明者らは、それらを使用して、細胞表面タンパク質EpCAMに対するビオチン化抗体と共にインキュベートしたMCF-7細胞を標識化した。MCF-7細胞を、ビオチン化一次抗EpCAM抗体と共にインキュベートし、次にPdot-ストレプトアビジンプローブと共にインキュベートした。

【0307】

フローサイトメトリー(Flow cytometry)

Pdot-ストレプトアビジン共役体を用いる特異的な細胞標識化のために、百万個の細胞を、BlockAidブロッキングバッファー(Invitrogen、Eugene、OR、USA)でブロックした。次に細胞を、順次、ビオチン化一次抗EpCAM抗体(MCF-7細胞上の細胞表面EpCAM受容体を標識化するために使用した)および

10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Pdotに基づく)のPdot-ストレプトアビジンと共にそれぞれ30分間インキュベートした後、標識化バッファーを使用して2つの洗浄ステップを行った。最後に、特異的に標識化された細胞を、4% (v/v) パラホルムアルデヒド溶液0.6 mL中で固定した。対照標識化については、ビオチン化一次抗EpCAM抗体は添加しなかった。フローサイトメトリー測定を、既に記載された手順に従って調製した、 10^6 個の細胞/0.5 mLの新しい試料で実施した^{5,2}。両方のPdotに対して、フローサイトメーターFACS Canto II (BD Bioscience, San Jose, CA, USA)と405 nmレーザーを使用した。蛍光放出のための対応する検出チャンネルを、502 nmのロングパスフィルタによって、その後510/50 nmのバンドパスフィルタによってフィルタを通した。散乱光および蛍光放出を、光電子増倍管アレイによって検出した。代表的な細胞集団を、適切なゲートを選択することによって選択した。細胞による散乱光および蛍光の検出を、活性なゲートに少なくとも 10^4 個の事象が集められるまで継続した。データは、FlowJoソフトウェア(Tree Star, Inc., Ashland, OR, USA)を使用して分析した。

【0308】

図13は、フローサイトメトリーの結果を示している。Pdot-ストレプトアビジンで標識化した細胞と、ビオチン化一次抗体の非存在下でPdotと共にインキュベートした細胞である陰性対照との分離は優れたものだった。生体共役したPFDPFBTのPdotを用いて標識化したMCF-7細胞は、同一の標識化および実験条件下で、生体共役したPFDPBTのPdotで標識化した細胞よりもかなり高い強度を呈した。510/50 nmのバンドパスフィルタおよび502 nmのロングパスフィルタによって得られたフローサイトメトリーの結果の定量的分析は、PFDPFBTのPdotで標識化したMCF-7細胞の平均蛍光強度が、PFDPBTのPdotで標識化したMCF-7細胞の平均蛍光強度の約8倍明るかったことを示した。この結果は、両方のPdotのQYおよびモル吸光係数と一致している。また本発明者らは、異なるバンドパスフィルタ(530 nm/30 nm)を使用し、同様の結果を得た(図14)。

【0309】

細胞の標識化および画像化

細胞表面タンパク質をPdot-ストレプトアビジン共役体で標識化するために、ガラス底培養皿に入れたMCF-7生細胞を、BlockAidブロッキングバッファー(Invitrogen, Eugene, OR, USA)でブロックした。次にMCF-7細胞を、順次、ビオチン化一次抗EpCAM抗体(MCF-7細胞上の細胞表面EpCAM受容体を標識化するために使用した)および5 nmのPdot-ストレプトアビジンと共にそれぞれ30分間インキュベートした後、各インキュベーション後に2つの洗浄ステップを行った。対照試料には、ビオチン化一次抗EpCAM抗体を添加しなかった。次に、Pdotでタグ付けした細胞をHoechst 34580で対比染色し、蛍光共焦点顕微鏡(Zeiss LSM510)ですぐに画像化した。両方のタイプのPdot標識化MCF-7細胞を、405 nmのダイオードレーザーまたは488 nmのアルゴンレーザーによって励起した。画像化のために、プランアポクロマート63x/1.40油DIC対物レンズを利用した。

【0310】

また本発明者らは、Pdot-ストレプトアビジンで標識化したMCF-7細胞を、共焦点蛍光画像化により研究した(図15)。再度、本発明者らは、ビオチン化一次抗体の非存在下でPdot-ストレプトアビジンと共にインキュベートした細胞の表面への、Pdotのいかなる目立った非特異的バックグラウンド結合も観測しなかった。陽性細胞は明るく、明確に視認できた。本発明者らは、生体画像化およびフローサイトメトリーにおいて一般に使用される波長である488 nm励起によって実験を反復し(図16)、細胞へのPdotの検出可能な非特異的結合を伴わない、明るい細胞を同様に観測した。

【0311】

(実施例5)

10

20

30

40

50

フッ化 P d o t (F - P d o t) に関する非特異的結合ドットプロット実験

トランスフェリンタンパク質を、T T B S バッファー (2 0 m M トリス、5 0 0 m M の N a C l、p H 7 . 4、0 . 0 5 % T w e e n - 2 0) で所望の濃度まで希釈し、この溶液の液滴 2 μ L を乾燥 P V D F 膜上に堆積させた。プロットを 1 . 5 時間風乾させた後、膜をメタノールに 1 分間浸漬することによって活性化し、すすぎ、水および次に T T B S バッファー中、それぞれ 2 分間、一定に揺動させることにより洗浄した。次に膜を、3 % B S A T T B S (w / v) とともに一定に揺動させることにより室温で 1 時間ブロックして、非特異的結合を防止し、P V D F 膜を T T B S で 2 分間洗浄した後、最後に 3 % B S A T T B S 中約 1 n m の P d o t 溶液と共にインキュベートした。P d o t 溶液は、それぞれ F - P d o t、F - P d o t - S t r e p、C - P d o t および C - P d o t - S t r e p を含んでいた。インキュベーション後、プロットを T T B S で 6 回洗浄した後 (それぞれ 5 分)、画像化した。ドットプロットを、T T B S 中 B i o - R a d C h e m i D o c M P で画像化した。ここで励起のために 3 0 2 n m の U V 灯を使用し、放出の取得のために 5 3 0 / 3 0 n m のバンドパスフィルタを使用した。結果を、図 1 8 に示した。F - P d o t は、C - P d o t の非特異的結合の約 4 分の 1 の非特異的結合であったことが示された。さらに、F - P d o t - S t r e p は、C - P d o t - S t r e p の非特異的結合の約 2 分の 1 の非特異的結合であったことが示された。

10

【 0 3 1 2 】

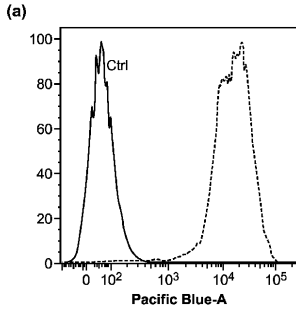
トランスフェリンタンパク質 (0 . 0 8 μ g ~ 1 . 2 8 μ g) への F - P d o t (P F D P F B T)、F - P d o t - S t r e p (P F D P F B T - ストレプトアビジン)、C - P d o t (P F D P B T) および C - P d o t - S t r e p (P F D P B T - ストレプトアビジン) の非特異的結合のドットプロットを、図 1 8 に示す。(A) は、P V D F 膜上のトランスフェリンタンパク質の液滴 (2 μ l) を示している。(B) は、ドットプロットの明視野を示している。(C) は、ドットプロットの U V 励起画像を示している。(D) は、P d o t の画像を示しており、円はトランスフェリンタンパク質ドットプロットの領域を示している。ここで積分蛍光強度を算出した。(E) は、F - P d o t および C - P d o t に関する非特異的結合の比較である (吸収断面積、P d o t の量子収率およびドットプロットからの P d o t の積分蛍光強度によって正規化した)。トランスフェリンへの F - P d o t の非特異的結合は、C - P d o t の非特異的結合の約 4 分の 1 である。(F) は、P V D F 膜上のトランスフェリンタンパク質の液滴 (2 μ l) を示している。(G) は、ドットプロットの明視野を示している。(H) は、ドットプロットの U V 励起画像を示している。(I) は、ドットプロットの U V 励起画像を示しており、円はトランスフェリンタンパク質ドットプロットの領域を示している。ここで積分蛍光強度を算出した。(J) は、F - P d o t - S t r e p および C - P d o t - S t r e p に関する非特異的結合の比較である (吸収断面積、P d o t の量子収率およびドットプロットからの P d o t の積分蛍光強度によって正規化した)。トランスフェリンへの F - P d o t - S t r e p の非特異的結合は、C - P d o t - S t r e p の非特異的結合の約 2 分の 1 である。

20

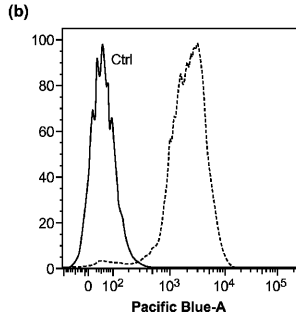
30

。

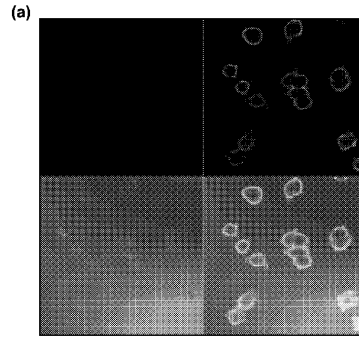
【 図 1 4 (a) 】



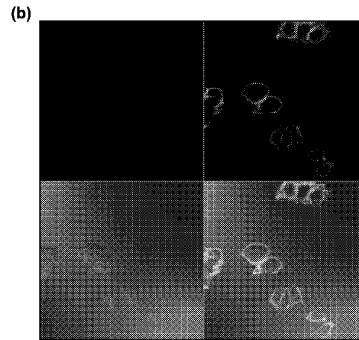
【 図 1 4 (b) 】



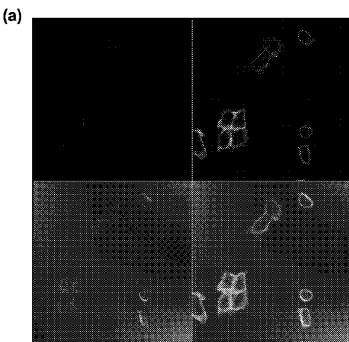
【 図 1 5 (a) 】



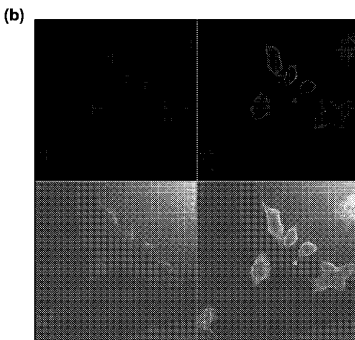
【 図 1 5 (b) 】



【 図 1 6 (a) 】



【 図 1 6 (b) 】



【 図 1 9 】

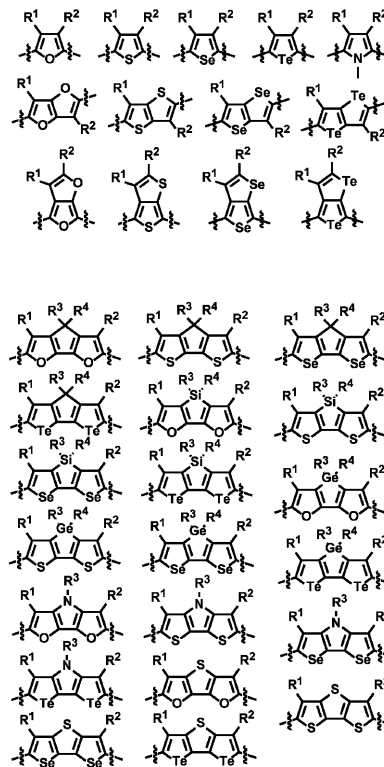


FIG. 19

【 図 1 】

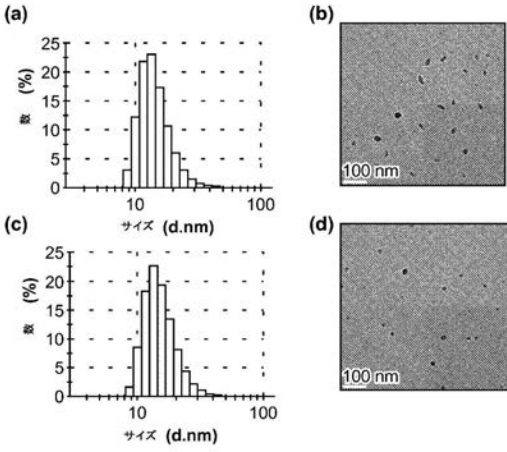


FIG. 1

【 図 2 】

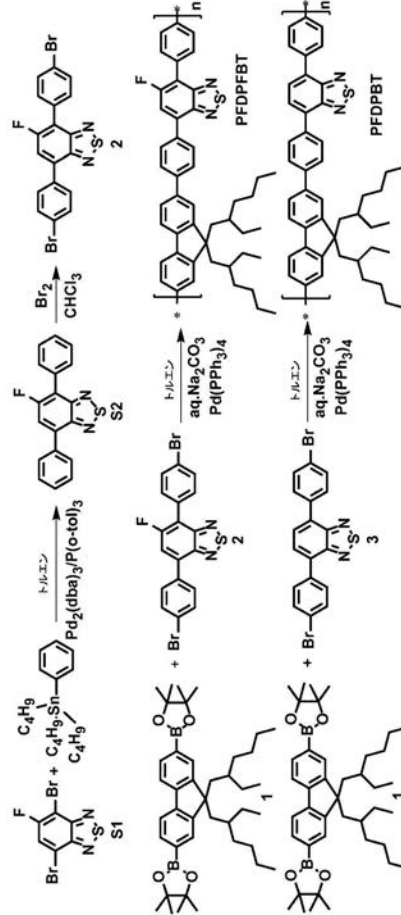


FIG. 2

【 図 3 】

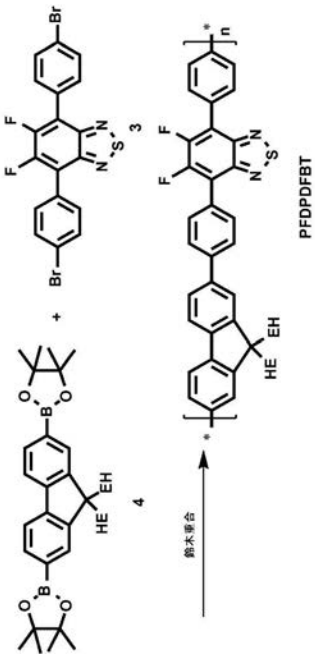


FIG. 3

【 図 4 】

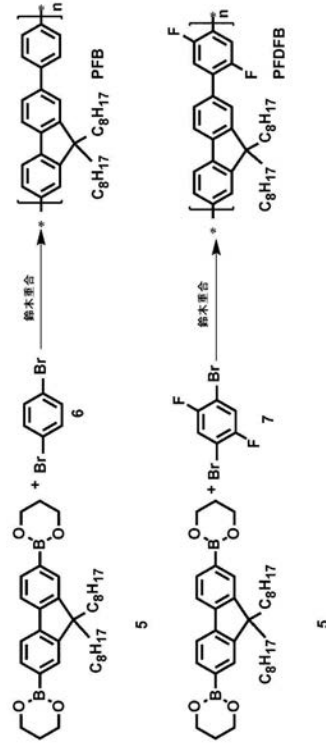


FIG. 4

【 図 5 】

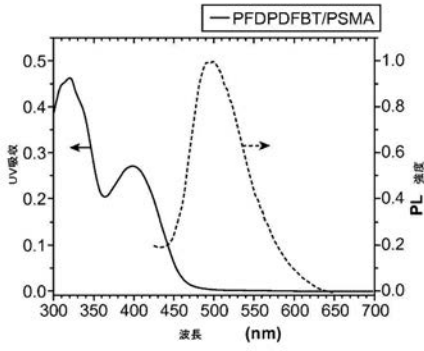


FIG. 5

【 図 6 】

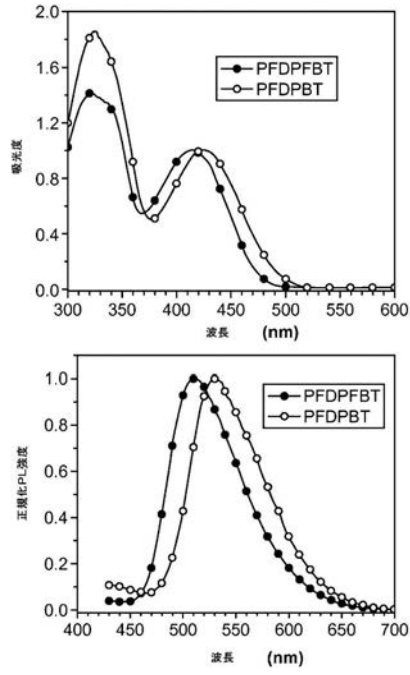


FIG. 6

【 図 7 】

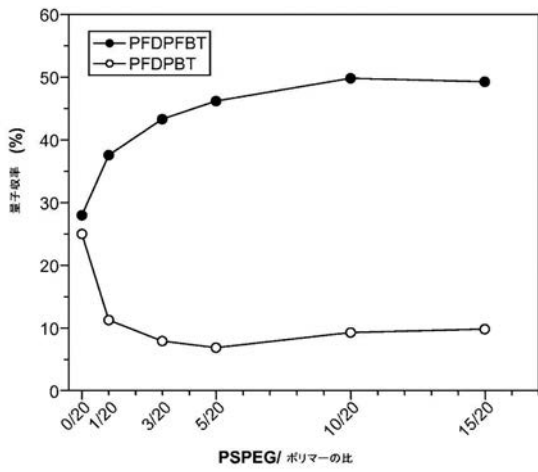


FIG. 7

【 図 8 】

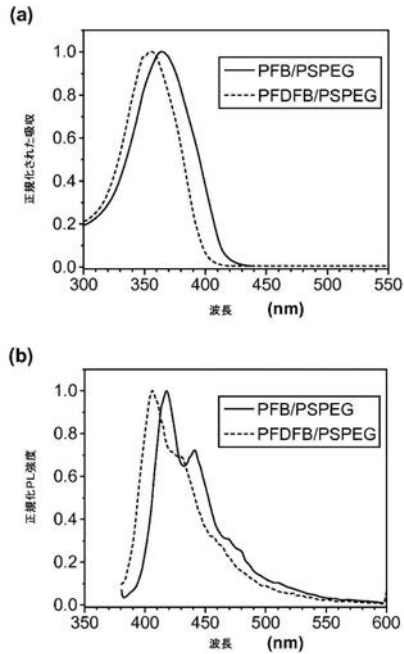


FIG. 8

【 図 9 】

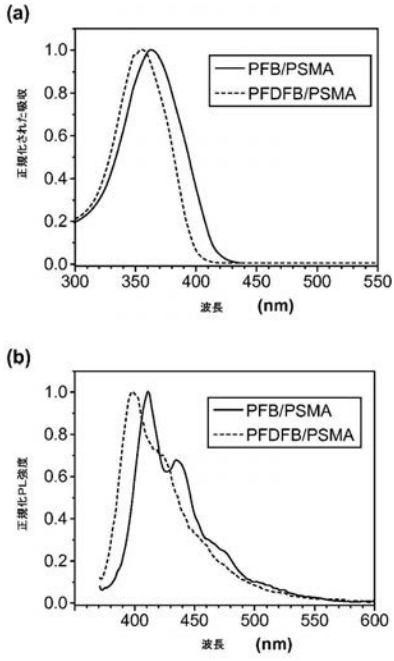


FIG. 9

【 図 10 】

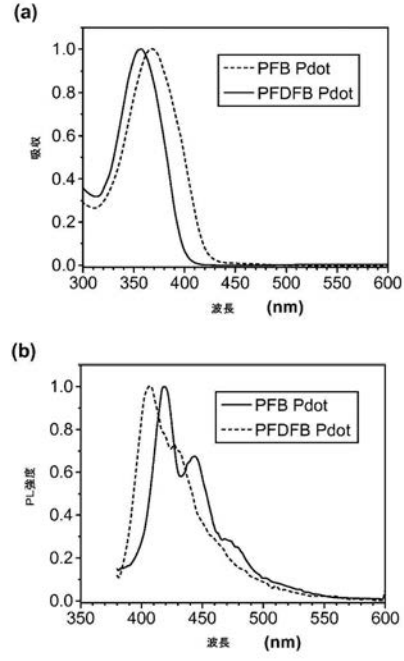


FIG. 10

【 図 11 】

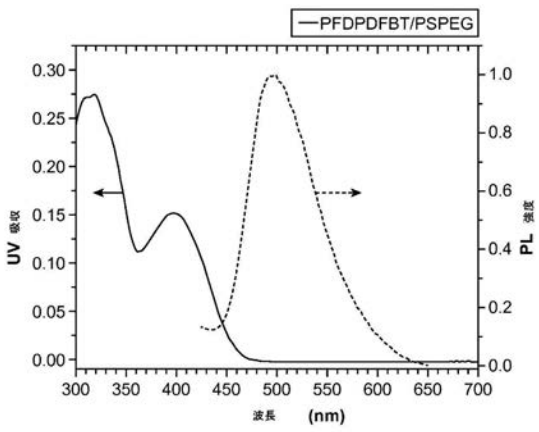


FIG. 11

【 図 12 】

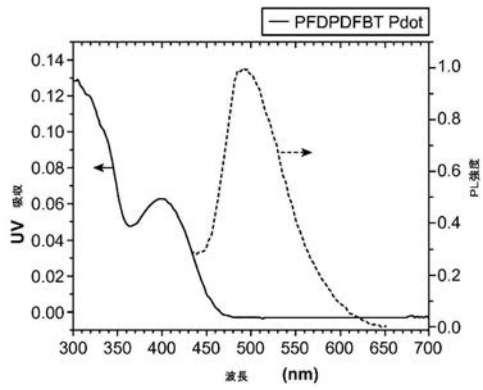


FIG. 12

【 図 1 3 】

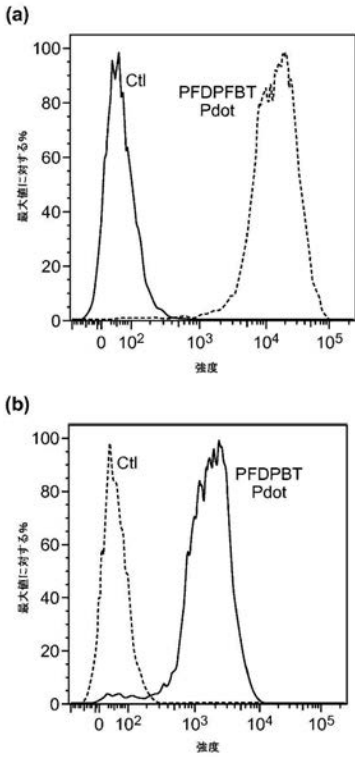


FIG. 13

【 図 1 7 】

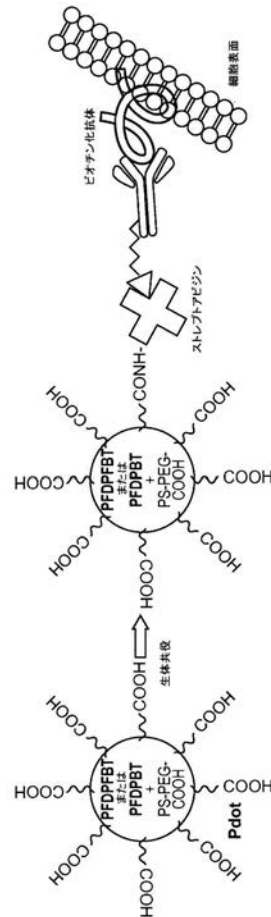


FIG. 17

【 図 1 8 - 1 】

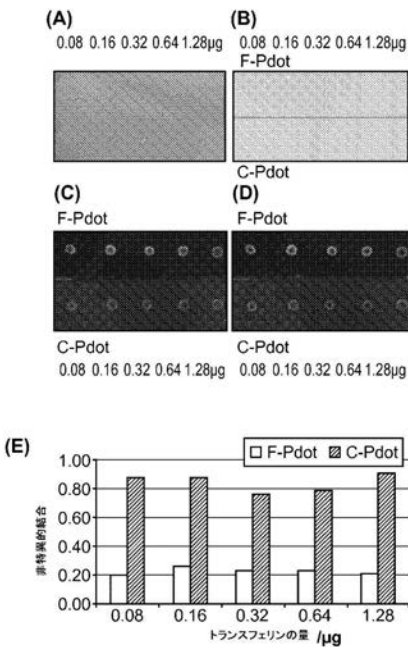


FIG. 18

【 図 1 8 - 2 】

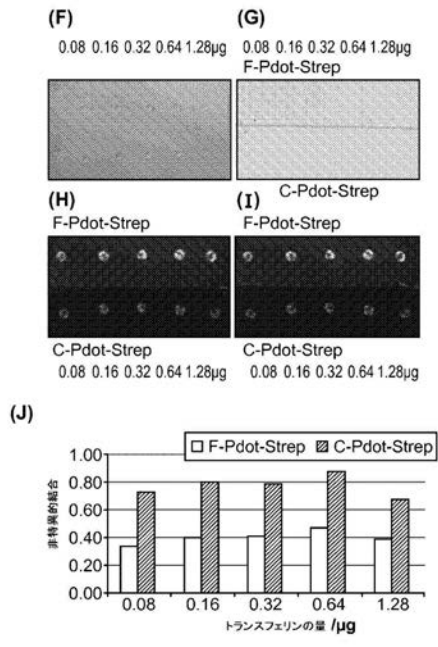


FIG. 18 (続き)

【 図 2 1 - 1 】

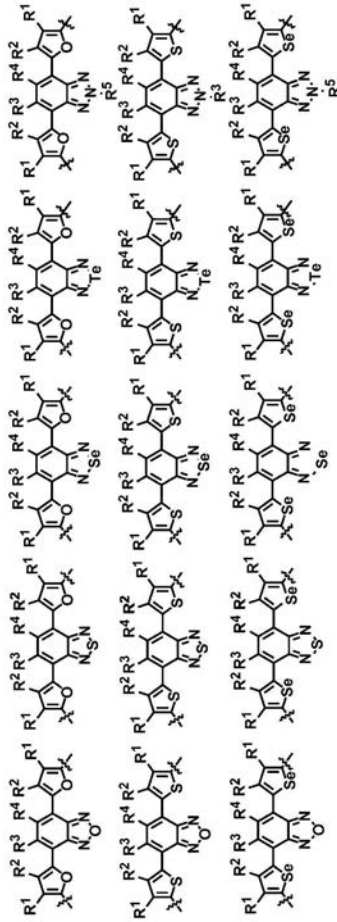


FIG. 21

【 図 2 1 - 3 】

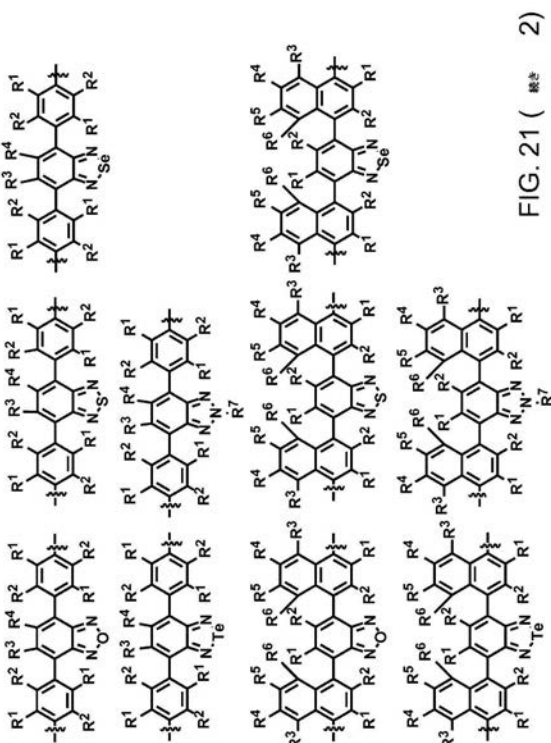


FIG. 21 (例 2)

【 図 2 1 - 2 】

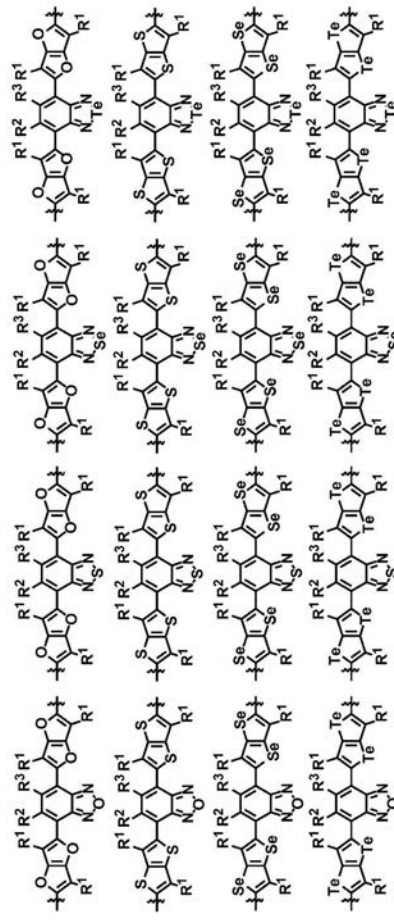


FIG. 21 (例 1)

【 図 2 1 - 4 】

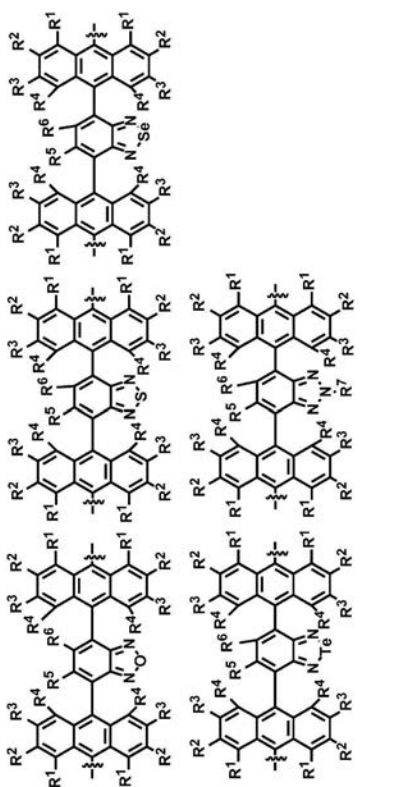


FIG. 21 (例 3)

【 図 2 2 - 1 】

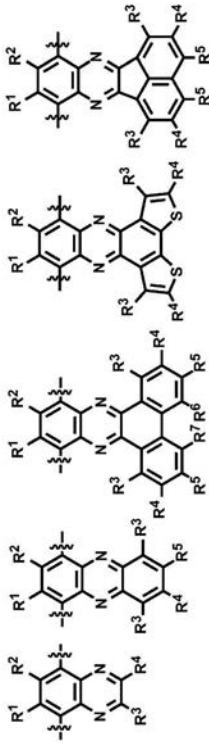


FIG. 22

【 図 2 2 - 2 】

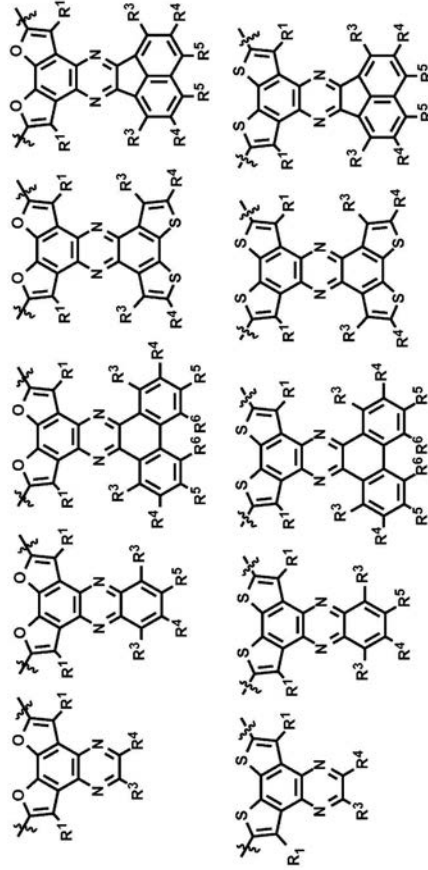


FIG. 22 (続き 1)

【 図 2 2 - 3 】

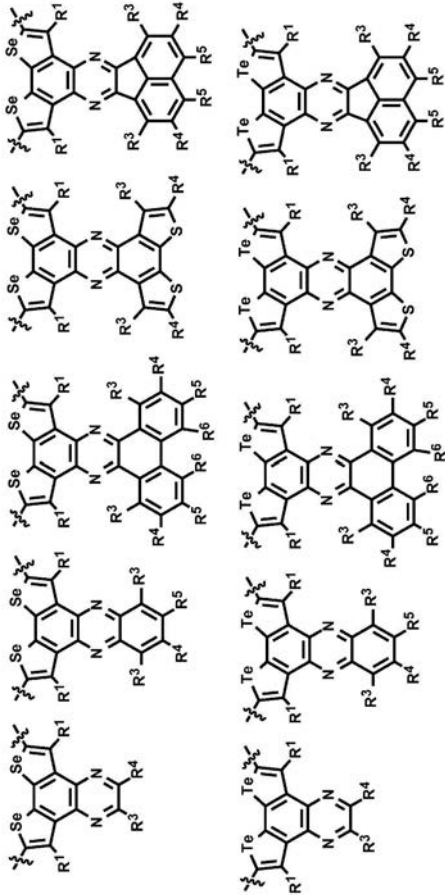


FIG. 22 (続き 2)

【 図 2 4 - 1 】

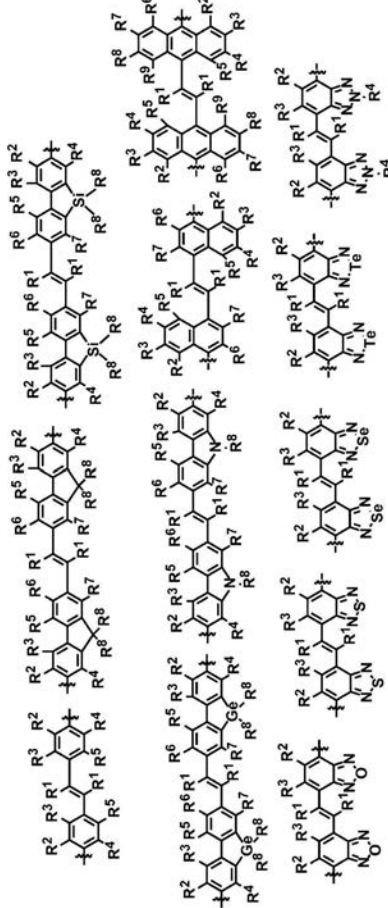


FIG. 24

【 2 4 - 2 】

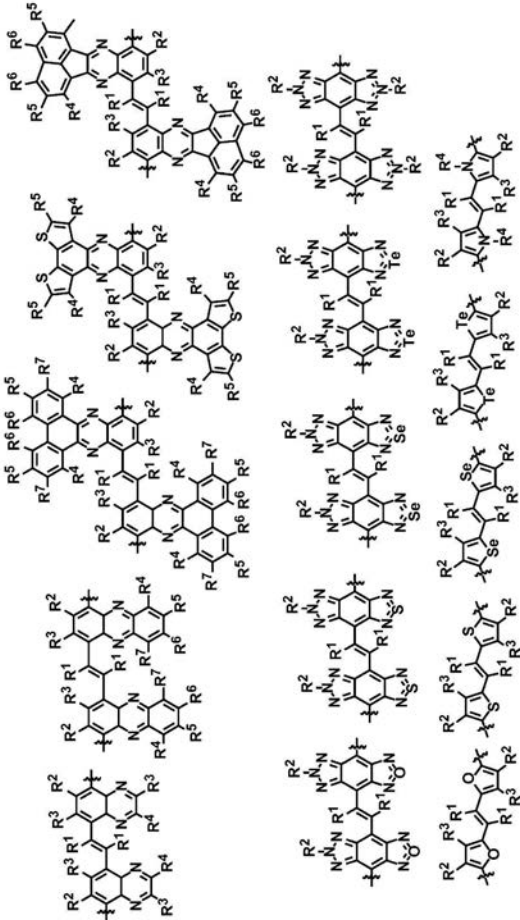


FIG. 24 (1)

【 2 4 - 3 】

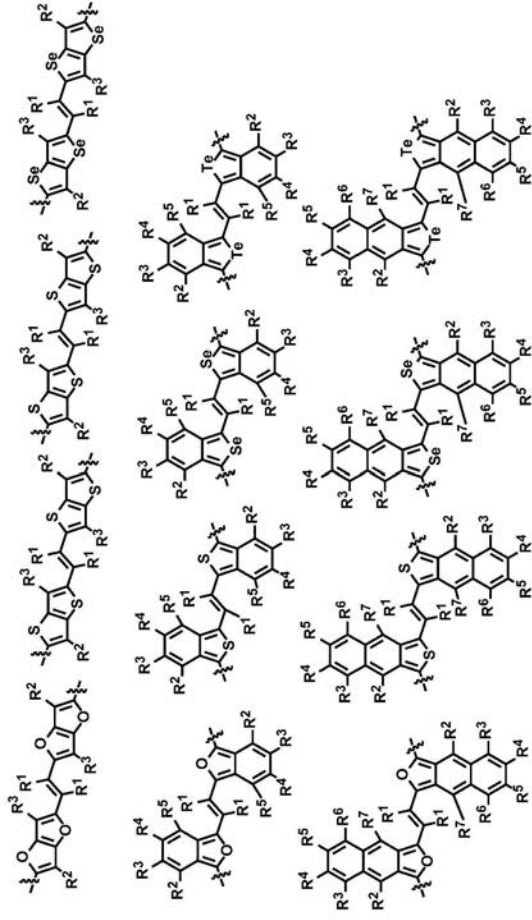


FIG. 24 (2)

【 2 6 - 1 】

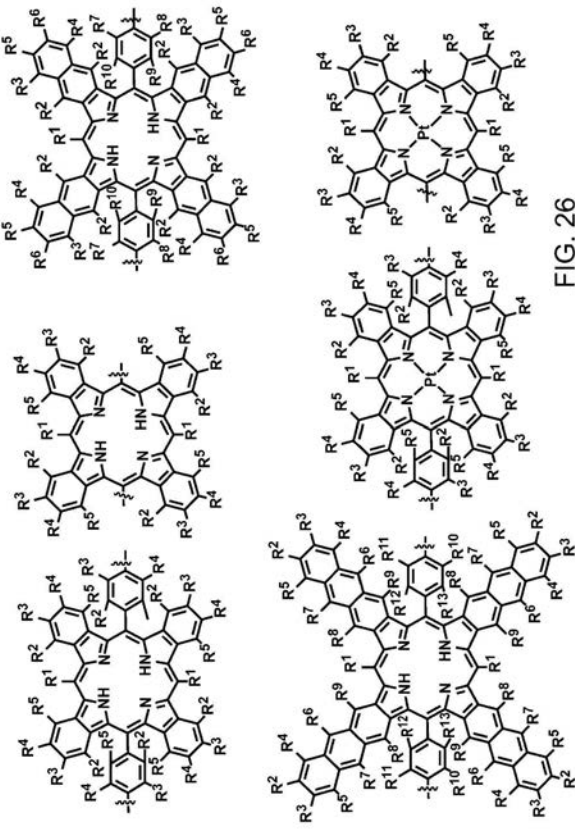


FIG. 26

【 2 6 - 2 】

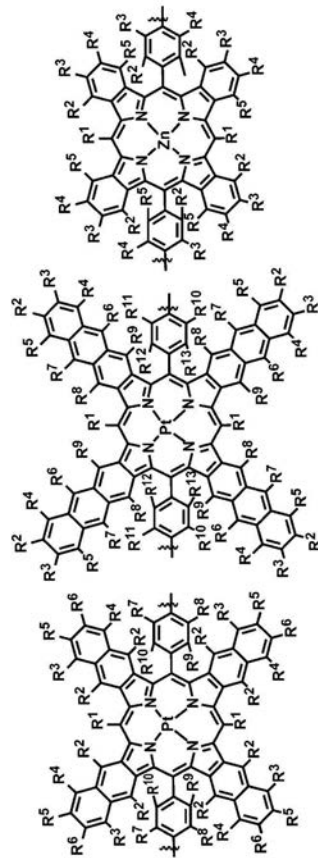


FIG. 26 (1)

【 図 26 - 3 】

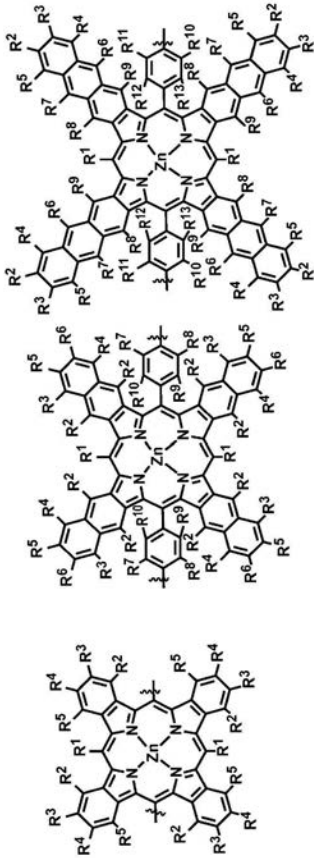


FIG. 26 (続々 2)

【 図 28 - 1 】

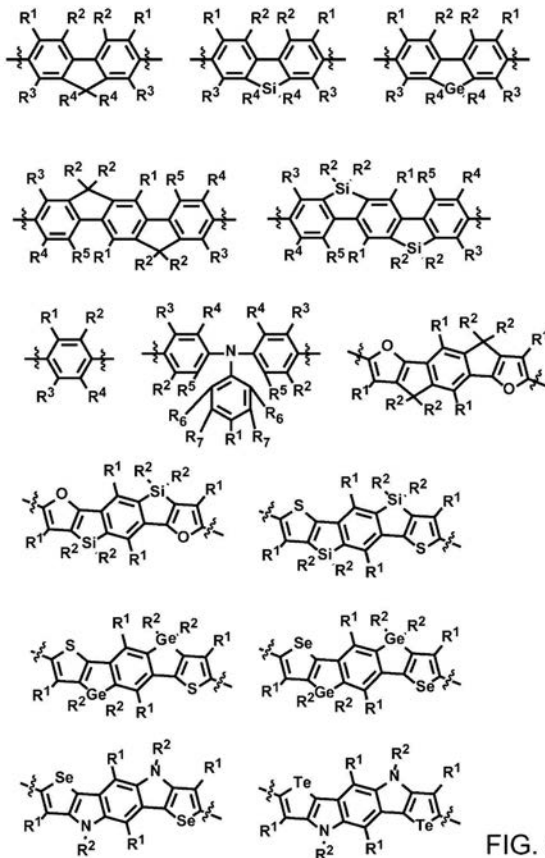


FIG. 28

【 図 28 - 2 】

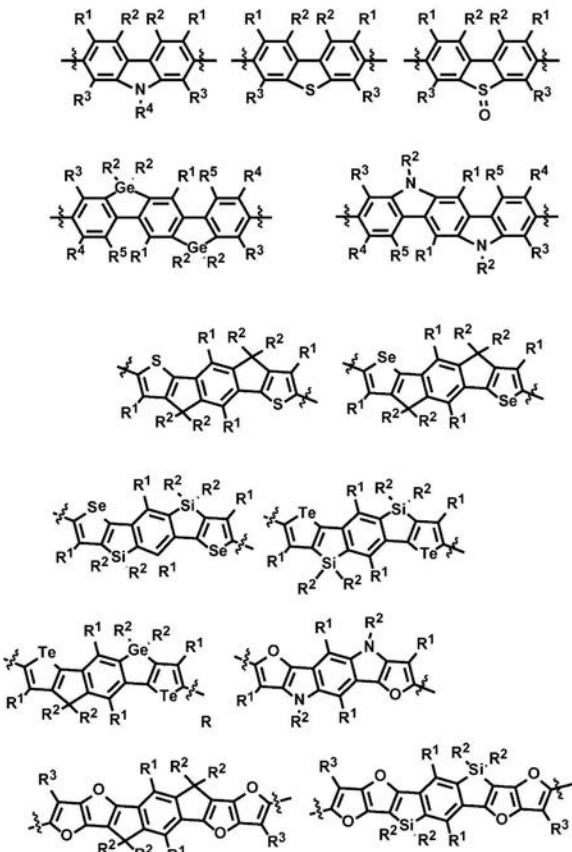


FIG. 28 (続々 1)

【 図 28 - 3 】

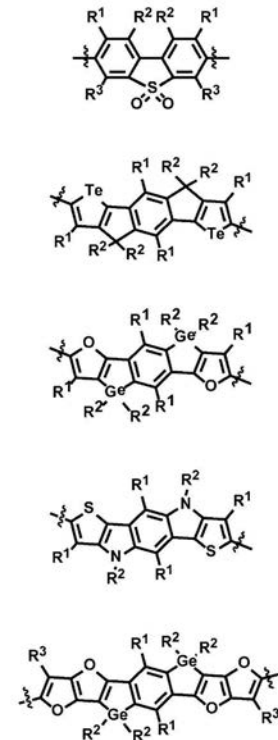


FIG. 28 (続々 2)

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/46387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - G01N 21/64; B82Y 20/00, 15/00 (2014.01) CPC - G01N 21/64; A61K 49/0067; C08G 2261/344 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): G01N 21/64; B82Y 20/00, 15/00; B82B 1/00 (2014.01) CPC: G01N 21/64; A61K 49/0067; C08G 2261/344 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 977/773, 774, 902 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); Google Scholar; ProQuest; PubMed; semiconducting, polymer dots, polymer nanoparticle, fluorinated, non-specific binding, adsorption, binding, interaction, non-spherical rod, cylinder, quantum yield, fluorescent																
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X — Y</td> <td>WO 2013/101902 A2 (CHIU, DT et al.) 04 July 2013; abstract; paragraphs [0054], [0144], [0237], [0258], [0326]; figures 3, 29</td> <td>1-3, 56-57, 58/56-57, 75-76, 77/75-76, 84-85, 93/2-3, 94/93/2-3 — 82-83, 86-90</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2013/0053260 A1 (CHEN, SH et al.) 28 February 2013; paragraphs [0015], [0024]</td> <td>82-83</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2011/0014473 A1 (YING, JY et al.) 20 January 2011; paragraphs [0034], [0068]-[0071]</td> <td>86-90</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>ZHANG, X et al. Importance of having low-density functional groups for generating high-performance semiconducting polymer dots. ACS Nano. Vol. 6.6. 2012. pages 5429-5439, doi:10.1021/nn301308w; page 6</td> <td>83</td> </tr> </tbody> </table>	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X — Y	WO 2013/101902 A2 (CHIU, DT et al.) 04 July 2013; abstract; paragraphs [0054], [0144], [0237], [0258], [0326]; figures 3, 29	1-3, 56-57, 58/56-57, 75-76, 77/75-76, 84-85, 93/2-3, 94/93/2-3 — 82-83, 86-90	Y	US 2013/0053260 A1 (CHEN, SH et al.) 28 February 2013; paragraphs [0015], [0024]	82-83	Y	US 2011/0014473 A1 (YING, JY et al.) 20 January 2011; paragraphs [0034], [0068]-[0071]	86-90	Y	ZHANG, X et al. Importance of having low-density functional groups for generating high-performance semiconducting polymer dots. ACS Nano. Vol. 6.6. 2012. pages 5429-5439, doi:10.1021/nn301308w; page 6	83	<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X — Y	WO 2013/101902 A2 (CHIU, DT et al.) 04 July 2013; abstract; paragraphs [0054], [0144], [0237], [0258], [0326]; figures 3, 29	1-3, 56-57, 58/56-57, 75-76, 77/75-76, 84-85, 93/2-3, 94/93/2-3 — 82-83, 86-90														
Y	US 2013/0053260 A1 (CHEN, SH et al.) 28 February 2013; paragraphs [0015], [0024]	82-83														
Y	US 2011/0014473 A1 (YING, JY et al.) 20 January 2011; paragraphs [0034], [0068]-[0071]	86-90														
Y	ZHANG, X et al. Importance of having low-density functional groups for generating high-performance semiconducting polymer dots. ACS Nano. Vol. 6.6. 2012. pages 5429-5439, doi:10.1021/nn301308w; page 6	83														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search 22 September 2014 (22.09.2014)	Date of mailing of the international search report 15 OCT 2014															
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/46387

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 4-55, 59-74, 78-81, 91-92
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 1 2 Q	1/04	(2006.01)	C 0 8 G	81/00		
C 1 2 Q	1/68	(2006.01)	C 1 2 Q	1/04		
C 1 2 Q	1/70	(2006.01)	C 1 2 Q	1/68	Z	
C 1 2 M	1/34	(2006.01)	C 1 2 Q	1/70		
			C 1 2 M	1/34	B	
			C 1 2 M	1/34	E	
			C 1 2 M	1/34	F	
			C 1 2 M	1/34	Z	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 チウ, ダニエル

アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 - 4 6 0 8 , シアトル, 1 1 ティーエイチ アヴェ
ニュー エヌイー - 4 3 1 1 , 스위트 5 0 0

(72)発明者 ザン, ヨン

アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 - 4 6 0 8 , シアトル, 1 1 ティーエイチ アヴェ
ニュー エヌイー - 4 3 1 1 , 스위트 5 0 0

(72)発明者 ユー, ジアンボ

アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 - 4 6 0 8 , シアトル, 1 1 ティーエイチ アヴェ
ニュー エヌイー - 4 3 1 1 , 스위트 5 0 0

(72)発明者 ロン, ユー

アメリカ合衆国 ワシントン 9 8 1 0 5 - 4 6 0 8 , シアトル, 1 1 ティーエイチ アヴェ
ニュー エヌイー - 4 3 1 1 , 스위트 5 0 0

F ターム(参考) 2G043 AA01 AA03 BA16 BA17 CA03 DA01 EA01 EA14 FA01 FA02

JA02 KA02 KA03 KA05 KA09 LA02 LA03

4B029 AA07 BB01 BB15 BB16 BB17 BB20 CC01 FA03 FA12 FA15

GB06

4B063 QA18 QQ05 QQ26 QQ42 QQ52 QQ61 QQ79 QR06 QR32 QR35

QR41 QR48 QR74 QS07 QS28 QS39 QX02

4J031 AA48 AA53 AB04 AC04 AD01 AF03 AF09

4J032 CA02 CA04 CA12 CA14 CB03 CC01 CD02 CE03 CG03

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2016525595A5	公开(公告)日	2017-12-14
申请号	JP2016525815	申请日	2014-07-11
[标]申请(专利权)人(译)	华盛顿大学		
申请(专利权)人(译)	华盛顿大学通过它的中心商务莎丽化		
[标]发明人	チウダニエル ザンヨン ユー吉安ボ ロンユー		
发明人	チウ, ダニエル ザン, ヨン ユー, ジアンボ ロン, ユー		
IPC分类号	C08G61/12 G01N33/543 G01N33/53 G01N21/64 C08G81/00 C12Q1/04 C12Q1/68 C12Q1/70 C12M1/34		
FI分类号	C08G61/12 G01N33/543.575 G01N33/543.597 G01N33/53.U G01N21/64.F C08G81/00 C12Q1/04 C12Q1/68.Z C12Q1/70 C12M1/34.B C12M1/34.E C12M1/34.F C12M1/34.Z		
F-TERM分类号	2G043/AA01 2G043/AA03 2G043/BA16 2G043/BA17 2G043/CA03 2G043/DA01 2G043/EA01 2G043/EA14 2G043/FA01 2G043/FA02 2G043/JA02 2G043/KA02 2G043/KA03 2G043/KA05 2G043/KA09 2G043/LA02 2G043/LA03 4B029/AA07 4B029/BB01 4B029/BB15 4B029/BB16 4B029/BB17 4B029/BB20 4B029/CC01 4B029/FA03 4B029/FA12 4B029/FA15 4B029/GB06 4B063/QA18 4B063/QQ05 4B063/QQ26 4B063/QQ42 4B063/QQ52 4B063/QQ61 4B063/QQ79 4B063/QR06 4B063/QR32 4B063/QR35 4B063/QR41 4B063/QR48 4B063/QR74 4B063/QS07 4B063/QS28 4B063/QS39 4B063/QX02 4J031/AA48 4J031/AA53 4J031/AB04 4J031/AC04 4J031/AD01 4J031/AF03 4J031/AF09 4J032/CA02 4J032/CA04 4J032/CA12 4J032/CA14 4J032/CB03 4J032/CC01 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CG03		
代理人(译)	夏木森下 饭田TakashiSatoshi 石川大介 山本健作		
优先权	61/845297 2013-07-11 US 61/879630 2013-09-18 US		
其他公开文献	JP2016525595A		

摘要(译)

本公开提供了用于各种应用的半导体聚合物点 (Pdot)。特别地, 本公开提供卤化Pdot, 包括氟化Pdot。本公开还提供了用于合成用于生物成像等的Pdot的方法和使用Pdot的方法。在一个方面, 提供了包含氟化半导体聚合物点的组合物, 其中小于50%的氟化半导体聚合物点的总质量是氟。在另一方面, 聚合物包含芳族重复亚单元。

