

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5750514号  
(P5750514)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月22日 (2015. 5. 22)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>B 2 2 F</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F	1/02	B
<b>C 2 2 C</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C	5/02	
<b>C 2 2 C</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C	5/06	Z
<b>B 2 2 F</b>	<b>9/24</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F	9/24	F
<b>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F	1/00	K

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2013-546772 (P2013-546772)  
 (86) (22) 出願日 平成23年2月14日 (2011. 2. 14)  
 (65) 公表番号 特表2014-513198 (P2014-513198A)  
 (43) 公表日 平成26年5月29日 (2014. 5. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2011/000260  
 (87) 国際公開番号 W02012/090034  
 (87) 国際公開日 平成24年7月5日 (2012. 7. 5)  
 審査請求日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)  
 (31) 優先権主張番号 4036/CHE/2010  
 (32) 優先日 平成22年12月30日 (2010. 12. 30)  
 (33) 優先権主張国 インド (IN)

(73) 特許権者 512041436  
 インディアン インスティテュート オブ  
 テクノロジー マドラス  
 インド国, タミルナードゥー, チェンナイ  
 6 0 0 0 3 6  
 (74) 代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74) 代理人 100109346  
 弁理士 大貫 敏史  
 (74) 代理人 100117189  
 弁理士 江口 昭彦  
 (74) 代理人 100134120  
 弁理士 内藤 和彦  
 (74) 代理人 100109586  
 弁理士 土屋 徹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金量子クラスターおよび銀量子クラスター、ならびにこれらを調製および使用するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クラスター組成物を調製する方法であって、  
 金塩、銀塩、またはこれらの混合物に第 1 の量のグルタチオンを添加することによって、  
 混合物を形成することと、  
 混合物に還元剤を添加することによって沈殿物を形成することと、  
 沈殿物を第 2 の量のグルタチオン、およびシクロデキストリンと混合することによって  
 クラスター組成物を形成することとを含み、前記クラスター組成物は、  
 $A g_m$ 、 $A u_n$ 、または  $A g_m A u_n$  (式中、 $m$  および  $n$  は、独立して  $2 \sim 100$  である) を含む量子クラスターと、  
 前記量子クラスターに結合したグルタチオン配位子と、  
 前記グルタチオン配位子が結合された前記量子クラスターを部分的または完全に囲繞する、  
 シクロデキストリン分子の分子キャビティーと  
 を含む、方法。

【請求項 2】

グルタチオンの第 1 の量と、金塩、銀塩、またはこれらの混合物の量とのモル比を  $1 : 2 \sim 1 : 8$  にすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

沈殿物が、a)  $A g_m$ 、 $A u_n$ 、または  $A g_m A u_n$  の量子クラスター、および b) グルタチオンを含み、 $m$  および  $n$  が独立して  $2 \sim 100$  である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

金塩が三価の金の塩である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

還元剤が  $\text{NaBH}_4$  または  $\text{LiBH}_4$  である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法により調製されたクラスター組成物で被覆された基板を提供することと、

基板を第 1 の溶媒に曝露することと  
を含む方法であって、

第 1 の溶媒は、前記クラスター組成物から発光応答を誘導し、  
前記クラスター組成物は、あるパターンで基板上に被覆され、  
第 1 の溶媒は、液体溶媒または溶媒蒸気を含む、方法。

10

## 【請求項 7】

溶媒が、メタノール、エタノール、2-プロパノール、水、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはこれらの任意の 2 つ以上の混合物を含む、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

第 1 の溶媒を除去することをさらに含み、第 1 の溶媒が除去された後、前記クラスター組成物は発光せず、または強度が低減された発光を呈する、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 9】

パターン形成された被膜を溶媒に曝露することと、  
パターン形成された被膜を検出することと  
を含む認証方法であって、

被膜は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法により調製されたクラスター組成物を含み、

被膜は、溶媒に曝露されたとき発光性であり、溶媒が除去されたとき発光性でなく、または発光性がより低く、

パターン形成された被膜は、被膜が塗布された物体の真正性をコード化する、方法。

20

## 【請求項 10】

パターン成された被膜が、文字、番号、記号、絵、またはバーコードを含む、請求項 9 に記載の方法。

30

## 【請求項 11】

物体が、流通貨幣、財務文書、法律文書、輸送用コンテナ、電子オブジェクト、医療用デバイス、医薬包装、封筒、または包装である、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 12】

物体の真正性を検証することをさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願の相互参照

40

本願は、任意およびすべての目的に関してその全体が参照により本明細書に組み込まれている、2010年12月30日に出願されたインド特許出願第4036 / CHE / 2010号の利益を主張するものである。

## 【0002】

本技術は一般に、量子クラスターに関する。特に、本技術は、金または銀製の量子クラスターに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

量子クラスターは、ごくわずかな原子を有し、コアサイズがサブナノメートル範囲内であり、新規の特性を呈する材料である。金属ナノ粒子と比較して、量子クラスターは、連

50

続的な状態密度を有さないが、不連続な電子エネルギー準位を特徴とする。量子クラスターは、原子拳動とナノ粒子拳動との間のつなぎとして作用し、したがってこれらの両方と異なる特性を呈する。

【発明の概要】

【0004】

一態様では、 $A g_m$ 、 $A u_n$ 、または $A g_m A u_n$ （式中、 $m$ および $n$ は2～100である）を含む量子クラスターと、1つまたは複数の保護剤分子と、量子クラスターを部分的または完全に囲繞する分子キャビティーとを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、保護剤分子はチオールである。いくつかの実施形態では、チオールは、グルタチオン、システイン、メルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、フェニルエタンチオール、ならびに他の脂肪族および芳香族チオールである。いくつかの実施形態では、分子キャビティーには、シクロデキストリン、カリキシラン(calicixirane)、またはクラウンエーテルが含まれる。

10

【0005】

いくつかの実施形態では、組成物は発光性である。いくつかの実施形態では、組成物の発光は、媒質依存性、液体溶媒依存性、または溶媒蒸気依存性である。

【0006】

一態様では、金塩、銀塩、またはこれらの混合物に第1の量のグルタチオンを添加することによって混合物を形成することを含む方法が提供される。この方法は、混合物に還元剤を添加することによって沈殿物を形成することと、沈殿物を第2の量のグルタチオン、およびシクロデキストリンと混合することによって組成物を形成することを含む。いくつかの実施形態では、この方法は、グルタチオンの第1の量と、金塩、銀塩、またはこれらの混合物の量とのモル比を約1:2～約1:8にすることを含む。いくつかの実施形態では、沈殿物は、a)  $A g_m$ 、 $A u_n$ 、または $A g_m A u_n$ の量子クラスター、およびb) グルタチオンを含み、式中、 $m$ および $n$ は、独立して2～100である。いくつかの実施形態では、 $m$ および $n$ は、2～50である。いくつかの他の実施形態では、 $m$ および $n$ は、独立して10～40である。いくつかの実施形態では、金塩は、三価の金を起源とするものである。いくつかの実施形態では、金塩は、 $H A u C l_4 \cdot 3 H_2 O$ 、 $A u C l_3$ 、またはこれらの混合物である。いくつかの実施形態では、還元剤は、 $N a B H_4$ 、 $L i B H_4$ 、またはこれらの混合物である。

20

30

【0007】

一態様では、デバイスは、基板、および基板上に被覆された組成物を有するデバイスであって、組成物は、量子クラスター、保護剤化合物、および分子キャビティーを含み、デバイスは、液体溶媒または溶媒蒸気に曝露されたとき溶媒依存性発光を呈するデバイスが提供される。いくつかの実施形態では、基板は、 $S i O_2$ 、ガラス、導電性ガラス、石英、シリコン、または機能性ポリマーを含む。

【0008】

一態様では、量子クラスター、保護剤化合物、および分子キャビティーを含む組成物で被覆された基板を提供することと、基板を第1の溶媒に曝露することを含む方法であって、第1の溶媒は、組成物から発光応答を誘導し、組成物は、あるパターンで基板上に被覆され、第1の溶媒は、液体溶媒または溶媒蒸気を含む方法が提供される。いくつかの実施形態では、この方法は、第1の溶媒を除去することを含み、第1の溶媒が除去された後、組成物は発光せず、または強度が低減された発光を呈する。いくつかの実施形態では、溶媒を除去することは、基板を第2の溶媒に曝露することを含み、第2の溶媒は、組成物からの発光応答を生じさせず、基板が第2の溶媒と接触すると、第1の溶媒によって誘導された発光応答が止まる。いくつかの実施形態では、除去することは、第1の溶媒を基板から蒸発させることを含む。この方法は、発光応答の存在または非存在を検出することをさらに含むことができる。

40

【0009】

一態様では、組成物は、15個のAu原子を含むコア、1つまたは複数のグルタチオン

50

分子、および1つまたは複数のシクロデキストリン分子が備わっており、シクロデキストリン分子は、Au原子を少なくとも部分的に囲繞する。いくつかの実施形態では、シクロデキストリンの2つの分子がAu原子を部分的または完全に囲繞する。いくつかの実施形態では、シクロデキストリンは、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、または $\gamma$ -シクロデキストリンである。

【0010】

一態様では、量子クラスター、保護剤化合物、および分子キャビティーを含む被膜を有する基板を含む標識化 (labeling) システムが提供される。基板上の被膜は、あるパターンであり、このパターンは、溶媒に曝露されたとき発光性である。標識化システムは、基板上的パターンを検出するための手段を含む。いくつかの実施形態では、パターンは、文字、番号、記号、絵、またはバーコードを含む。いくつかの実施形態では、基板は、流通貨幣、財務文書および法律文書、輸送用コンテナ、電子機器、医療用デバイス、医薬包装、消費者アイテムまたは生体化合物上の包装に付けられる。

10

【0011】

一態様では、パターン形成された被膜を溶媒に曝露することと、パターン形成された被膜を検出することを含む認証方法が提供される。いくつかの実施形態では、被膜は、量子クラスター、保護剤化合物、および分子キャビティーを含む。いくつかの実施形態では、被膜は、溶媒に曝露されたとき発光性であり、発光強度は、溶媒が除去されたとき低減される。いくつかの実施形態では、パターン形成された被膜は、被膜が塗布された物体の真正性をコード化する。いくつかの実施形態では、パターン形成された被膜は、文字、番号、記号、絵、またはバーコードを含む。いくつかの実施形態では、物体は、流通貨幣、財務文書、法律文書、輸送用コンテナ、電子オブジェクト、封筒、または包装である。この方法は、物体上のパターン形成された被膜の存在または非存在を検出することを含むことができる。いくつかの実施形態では、この方法は、パターン形成された被膜の存在を物体の真正性と相関させることによって、物体の真正性を検証することを含む。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一実施形態による、クラスター組成物を作製するためのプロセスの概略図である。

【図2】一実施形態による、クラスターのSG配位子のCD分子との相互作用を示す概略図である。

30

【図3A】実施例による、 $Au_{15}@CD$ 、 $Au_{15}@CD$ 、および $Au_{15}@CD$ クラスターのUV-可視スペクトルである。

【図3B】実施例による、 $Au_{15}@CD$ 、 $Au_{15}@CD$ 、および $Au_{15}@CD$ のヤコビアン因子補正吸光度の自然対数対波長の図である。

【図3C】実施例による、純粋なGSHおよび $\alpha$ -CDの吸収プロファイルのグラフである。

【図3D】実施例による、3つの量子組成物、すなわち、 $Au_{15}@CD$ 、 $Au_{15}@CD$ 、および $Au_{15}@CD$ の発光スペクトルのグラフである。

【図4A】実施例による、純粋なGSHおよび $Au_{25}SG_{18}$ に加えて、 $Au_{15}@CD$ 、 $Au_{15}@CD$ 、および $Au_{15}@CD$ クラスターの円偏光二色性スペクトルである。

40

【図4B】実施例による、 $Au_{15}@C$ についての吸収および円偏光二色性(CD)スペクトルを組み合わせたプロットである。

【図5】実施例による、様々な溶媒と接触させたときの、 $Au@CD$ で被覆されたTLCプレートの発光スペクトルである。

【図6A】実施例による、クラスター組成物によって形成されるゲルのEDAXスペクトルである。

【図6B】実施例による、クラスター組成物によって形成されるゲルのSEM画像である。

【図6C】実施例による、6A中のSEM画像に対応する、 $Au_n$ を使用するゲルのED

50

A Xマッピングである。

【図6D】実施例による、自己集合および繊維様形態を示すゲルのTEM画像である。

【図7A】実施例による、 $Cu^{2+}$ を添加する前後の $Au_{15}@CD$ クラスタのUV-可視スペクトルである。

【図7B】実施例による、 $Cu^{2+}$ を添加する前後の $Au_{15}@CD$ クラスタのUV-可視スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下の詳細な説明において、その一部を形成する添付の図面を参照する。詳細な説明に記載した例示的な実施形態、図面、および特許請求の範囲は、限定的であることを意味し  
10

【0014】

一般に、ホストゲスト化学的構造をコアエッチングと組み合わせることによって提供される $Ag_m$ 、 $Au_n$ 、または $Ag_mAu_n$ 量子クラスターを含む組成物が提供される。このような組成物は発光を呈し、この発光は、量子クラスターが位置される環境に依存する。このような組成物は、認証プロセスにおいても有用となり得る。組成物、デバイス、および方法をすべて、以下により詳細に説明する。本明細書において、「コアエッチング」は、金属量子クラスターの、過剰の保護剤分子を用いた処理を指す。本明細書において、  
20

【0015】

一態様では、 $Ag_m$ 、 $Au_n$ 、または $Ag_mAu_n$ 量子クラスターを含む組成物が提供される。いくつかの実施形態では、組成物は、金属原子を囲繞する1つまたは複数の保護剤分子を含み、 $m$ および $n$ は、2~100である。いくつかの実施形態では、 $n$ は、5~50、または10~20である。いくつかの実施形態では、 $n$ は15である。 $n$ の具体例には、2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、100、およびこれらの値の任意の2つの間の範囲が含まれる。いくつかの実施形態では、量子クラスターは、 $Au_n$ を含む。他の実施形態では、量子クラスター $Ag_m$   
30

【0016】

いくつかの実施形態では、保護剤分子はチオールである。保護剤分子は、量子クラスターの表面に結合することができ、それによって、クラスターの周囲に部分的または完全に層を形成し、クラスターを保護する。いくつかの実施形態では、保護剤分子として、グルタチオン(GSH)、システイン、ホモシステイン、メルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、フェニルエタンチオール、または他のアルキルもしくはアリールチオールを挙げることができる。一般に、保護剤分子がモノチオールである場合、これは、 $Au^{3+}$ を $Au^{1+}$ に還元する。さらなる還元は、還元剤を添加することによって実施することができる。対照的に、保護剤分子がジチオール、例えば、ジメルカプトコハク酸である場合、  
40

【0017】

いくつかの実施形態では、分子キャビティは、保護剤分子を有する金属クラスター、例えば、 $Au@SG$ を部分的または完全に囲繞する。このような分子キャビティは、シクロデキストリン、カリキシラン、またはクラウンエーテルのうちの1つまたは複数の分子を含むことができる。さらに、他の分子キャビティ、例えば、PAMAM、BSAな  
50

どの中にクラスター組成物を作り出すことが可能となり得る。

【0018】

シクロデキストリンは、1つの環内で一緒に結合された糖分子から構成される化合物のファミリーである。いくつかの実施形態では、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、または $\gamma$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -、 $\beta$ -、または $\gamma$ -CD)分子が使用されることによって、 $Au@CD$ 、 $Au_{15}@CD$ 、または $Au_{15}@CD$ として表されるクラスター組成物が形成される。シクロデキストリンは、ポウル形状分子であり、これらは、ポウル内に収まる適切なサイズの他の分子を「捕捉」または「被包」することができる。

【0019】

言及したように、上記組成物は、発光を呈する。このような発光は、媒質依存性、液体溶媒依存性、または溶媒蒸気依存性であり得る。例えば、組成物が何らかの媒質に曝露されるとき、発光が増大する。いくつかの実施形態では、溶媒は、それだけに限らないが、アルコール、メタノール、エタノール、もしくはプロパノール、水、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはこれらの任意の2つ以上の混合物である。いくつかの場合では、クラスター配位子と溶媒の水素結合が多いほど、発光がより強いことが観察される。したがって、メタノールまたはエタノールの存在下での組成物の発光は、プロパノールについての発光より強い。いくつかの実施形態では、組成物が水中に置かれる場合、318 nm、458 nm、および580 nmでの発光放出が観察される。

【0020】

別の態様では、組成物を調製するための方法が提供される。一実施形態では、金または銀の塩がチオール保護剤分子と混合されることによって、保護された金属クラスターが沈殿される。いくつかの実施形態では、使用されるのが金塩(gold salt)であり、保護剤分子がグルタチオンである場合、クラスター粒子( $Au@SG$ と呼ばれる)は、還元剤の存在下で混合物から沈殿され得る。金塩、例えば、 $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ 、 $AuCl_3$ 、または他の三価の金塩などを、本方法において使用することができることが理解される。適当な還元剤として、それだけに限らないが、 $NaBH_4$ および $LiBH_4$ 、ならびに他の公知の還元剤、または任意の2つ以上の還元剤の混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、金または銀の塩と保護剤分子の量は、約1:2~約1:8の範囲である。他の実施形態では、金属クラスターは、式 $Ag_m$ 、 $Au_n$ 、または $Ag_mAu_n$ を有し、式中、 $m$ および $n$ は、2~100である。いくつかの実施形態では、 $n$ は、5~50、または10~20である。 $n$ の具体例には、2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、100、およびこれらの値の任意の2つの間の範囲が含まれる。いくつかの実施形態では、 $n$ は15である。いくつかの実施形態では、 $n$ は、5~50、または10~20である。 $n$ の具体例には、2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、100、およびこれらの値の任意の2つの間の範囲が含まれる。いくつかの実施形態では、 $n$ は15である。

【0021】

保護された金属クラスターを調製した後、次いでこれは、分子キャビティーを形成するためのものである分子と混合されることによって、分子キャビティーによって部分的または完全に囲繞された、保護された金属クラスターの組成物を形成する。例えば、保護された金属クラスターが $Au@SG$ である場合、これを、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、または $\gamma$ -シクロデキストリン(CD)分子で処理することによって、クラスター組成物、 $Au_{15}@CD$ を形成することができる。一実施形態では、 $Au@SG$ 沈殿物は、水溶液中に溶解され、CDおよび過剰のGSHと混合される。 $Au_{15}@CD$ クラスター組成物は、分離の任意の公知の方法によって溶液から収集することができる。このような分離として、いくつかの実施形態では、遠心分離を挙げることができる。

【0022】

別の態様では、基板上に堆積された上記組成物のいずれか1つを含むデバイスが提供さ

10

20

30

40

50

れる。適当な基板として、それだけに限らないが、 $\text{SiO}_2$ 、ガラス、導電性ガラス、石英、シリコン、または機能性ポリマーが挙げられる。例えば、一実施形態では、基板は、 $\text{SiO}_2$  固定相で被覆された薄層クロマトグラフィー (TLC) プレートである。他の実施形態では、基板は、キトサン、カーボンナノチューブ、活性炭、アルミナなどである。このような基板は、表面上で隔離することができ (may be sequestered on a surface)、または基板は、粉末または懸濁剤とすることができる。いくつかの実施形態では、クラスター組成物は、基板上に均一に被覆される。いくつかの実施形態では、クラスター組成物は、あるパターンで基板上に被覆される。組成物で被覆されたデバイスは、組成物について上述した溶媒または媒質依存性発光を呈する。

#### 【0023】

メタノール、エタノール、2-プロパノール、水、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、または混合物を含めた任意の溶媒を、発光を生じさせるのに使用することができる。本明細書において、「溶媒」は、液体溶媒であっても、溶媒蒸気であってもよい。

#### 【0024】

いくつかの実施形態では、基板の発光は、第1の溶媒の蒸発、または第2の溶媒への曝露によって溶媒が除去されるとき、低減または消失され得る。いくつかの実施形態では、第1の溶媒に曝露すると、クラスター組成物が被覆された基板が発光し、第2の溶媒に曝露すると発光が止まる。いくつかの実施形態では、発光の強度は、溶媒の濃度に依存する。いくつかの実施形態では、クラスター組成物が被覆された基板を含むデバイスを使用することによって、空気中の溶媒蒸気をモニターまたは同定することができる。クラスター組成物は、実施例8に記載した、金属イオンの選択的検出にも使用することができる。

#### 【0025】

生成物についての有用な情報を、クラスター組成物を含む標識中に含めることができる。いくつかの実施形態では、あるパターンでクラスター組成物を用いて被覆された基板を有する標識化システムが提供され、このパターンは、溶媒に曝露されるとき発光性である。標識化システムは、基板上のパターンを検出するための検出システムまたは手段も含むことができ、またはこれは、視覚的に観察することができる。基板上のパターンは、情報を捕えることができる文字、番号、記号、絵、またはバーコードを含むことができる。基板は、流通貨幣、財務文書および法律文書、輸送用コンテナ、電子機器、医療用デバイス、医薬包装、標識されるべき消費者アイテム、生体化合物、または他のアイテム上の包装に付けることができる。例えば、組成物は、物理的な標識を用いて、または組成物を直接塗布して標識を形成することによって、物品または物体を標識するのに使用することができる。いくつかの実施形態では、標識は、肉眼で見えないが、ある物質、例えば、溶媒液体または蒸気などに曝露されると、組成物の発光が変化し、標識を可視化することができる。

#### 【0026】

検出システムまたは「検出するための手段」は、カメラ、UV-可視検出器、スキャナーなどを含めた、発光パターンを捕えることができるデバイスとすることができる。本明細書において、クラスター組成物の「被覆」は、付着、埋め込み、または結合もしくは接続の他の手段を含むように理解される。

#### 【0027】

いくつかの実施形態では、クラスター組成物は、認証のための方法において使用される。クラスター組成物は、特定のパターンで物体上に被覆することができ、この場合、物体の真正性は、このパターンでコード化される。物体が溶媒に曝露されると、パターンは発光性となり、溶媒が除去されると発光強度は低減する。いくつかの実施形態では、パターンは、溶媒と接触した後、カメラ、UV-可視検出器などのデバイス、または人の眼によって検出されることになるが、溶媒の非存在下では、このパターンは検出不能であり、またはこれは、肉眼で見えない。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、物体は、認証を必要とし得る任意のアイテム、例えば、流通貨幣、財務文書もしくは法律文書、輸送用コンテナ、電子オブジェクト、医療用デバイス、医薬包装、封筒、包装、または他のアイテムとすることができる。いくつかの実施形態では、物体の真正性は、発光のパターンの存在または非存在を調べることによって検証される。したがって、一実施形態では、認証の方法は、パターン形成された被膜を溶媒に曝露することを含み、ここで、パターン形成された被膜は、上述した組成物を含む。この方法は、パターン形成された被膜を検出することも含む。このような方法では、被膜は、溶媒に曝露されたとき発光性であり、溶媒が除去されたとき発光性ではなく、パターン形成された被膜は、被膜が塗布される物体の真正性をコード化する。この方法は、次いで物体の真正性を検証することも含むことができる。このような認証は、文字、番号、記号、絵、またはバーコードの形態であるパターン形成された被膜を含むことができる。したがって、検証は、標準的なメッセージなどを符号化することに基づき得る。

10

**【 0 0 2 9 】**

本明細書において、以下の用語の定義を、別段の指定のない限り適用するものとする。

**【 0 0 3 0 】**

本明細書において、「約」は、当業者によって理解され、これが使用されている脈絡に応じてある程度変化することになる。これが使用されている脈絡を考慮して当業者に明らかでない用語の使用がある場合、「約」は、特定の用語の、最大でプラスマイナス10%を意味することになる。

**【 0 0 3 1 】**

要素を記述する脈絡において（特に、以下の特許請求の範囲の脈絡において）、用語「a」および「an」および「the」、ならびに同様の指示対象の使用は、本明細書で別段の指定のない限り、または脈絡による明らかな矛盾のない限り、単数形と複数形の両方に及ぶと解釈されるべきである。本明細書での値の範囲の列挙は、本明細書で別段の指定のない限り、その範囲内に入る各別個の値に個々に言及する簡便な方法として役割を果たすことが単に意図されており、各別個の値は、それが本明細書で個々に列挙されているように本明細書中に組み込まれている。本明細書に記載されるすべての方法は、本明細書で別段の指定のない限り、または脈絡による別段の明らかな矛盾のない限り、任意の適当な順序で実施することができる。任意およびすべての例の使用、または本明細書に示される例示的な言い回し（例えば、「など」）は、実施形態をより良好に明らかにすることが単に意図されており、別段の記載のない限り、特許請求の範囲を限定しない。明細書中のいかなる言い回しも、任意の主張されていない要素を必須であると暗示するものと解釈されるべきでない。

20

**【 0 0 3 2 】**

本明細書に例示的に記載された実施形態は、本明細書に具体的に開示されていない任意の1つまたは複数の要素、1つまたは複数の制限事項の非存在下で適切に実施することができる。したがって、例えば、用語「含む (comprising)」、「含む (including)」、「含有する」などは、広範に、かつ限定することなく読まれるものとする。さらに、本明細書で使用した用語および表現は、限定の用語としてではなく、説明の用語として使用されており、このような用語および表現の使用において、示し、記載した特徴またはこれらの一部の任意の均等物を除外する意図はまったくなく、主張した技術の範囲内で様々な改変が可能であることが認識される。さらに、語句「から本質的になる」は、具体的に列挙された要素、および主張した技術の基本特性および新規特性に実質的に影響しない追加の要素を含むことが理解されるであろう。語句「からなる」は、指定されていないいづれの要素も除外する。

30

40

**【 0 0 3 3 】**

本明細書において、「チオール」は、R-SHによって表される「SH」官能基を有する化合物であり、ここでRは、H、アルキル、またはアリール基とすることができる。

**【 0 0 3 4 】**

アルキル基には、1~20個の炭素原子、またはいくつかの実施形態では、1~12個

50



、1～8個、1～6個、もしくは1～4個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、または環状アルキル基が含まれる。直鎖アルキル基の例には、1～8個の炭素原子を有するもの、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、および*n*-オクチル基が含まれる。分岐状アルキル基の例には、それだけに限らないが、イソプロピル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、イソペンチル、および2,2-ジメチルプロピル基が含まれる。代表的な置換アルキル基は、上記に列挙したものなどの置換基で1回または複数回置換されている場合がある。用語ハロアルキルが使用される場合、アルキル基は、1つまたは複数のハロゲン原子で置換されている。

【0035】

シクロアルキル基は、環状アルキル基、例えば、それだけに限らないが、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、およびシクロオクチル基などである。いくつかの実施形態では、シクロアルキル基は、3～8個の環員を有し、一方、他の実施形態では、環炭素原子の数は、3～5、3～6、または3～7の範囲である。シクロアルキル基には、単環式、二環式、および多環式環系、例えば、以下に記載される架橋シクロアルキル基、および縮合環など、例えば、それだけに限らないが、デカリニルなどがさらに含まれる。いくつかの実施形態では、多環式シクロアルキル基は、3つの環を有する。置換シクロアルキル基は、上記に定義した非水素および非炭素基で1回または複数回置換されている場合がある。しかし、置換シクロアルキル基は、上記に定義した直鎖または分岐鎖アルキル基で置換された環も含む。代表的な置換シクロアルキル基は、モノ置換されていても、1回を超えて置換されていてもよく、例えば、それだけに限らないが、2,2-、2,3-、2,4-、2,5-、または2,6-二置換シクロヘキシル基などとすることができ、これらは、上記に列挙したものなどの置換基で置換されていてもよい。

【0036】

アリールまたはアレーン基は、ヘテロ原子を含有しない環状芳香族炭化水素である。アリール基には、単環式、二環式、および多環式の環系が含まれる。したがって、アリール基として、それだけに限らないが、フェニル、アズレニル、ヘプタレニル、ピフェニレニル、インダセニル、フルオレニル、フェナントレニル、トリフェニレニル、ピレニル、ナフタセニル、クリセニル、ピフェニル、アントラセニル、インデニル、インダニル、ペンタレニル、およびナフチル基が挙げられる。いくつかの実施形態では、アリール基は、6～14個の炭素を含有し、他の実施形態では、基の環部分中に6～12またはさらには6～10個の炭素原子を含有する。語句「アリール基」は、縮合芳香族-脂肪族環系（例えば、インダニル、テトラヒドロナフチルなど）などの縮合環を含有する基を含むが、これは、環員のうちの1つに結合したアルキルまたはハロ基などの他の基を有するアリール基を含まない。どちらかといえば、トリルなどの基は、置換アリール基と呼ばれる。代表的な置換アリール基は、モノ置換されていても、1回を超えて置換されていてもよい。例えば、モノ置換アリール基には、それだけに限らないが、2-、3-、4-、5-、または6-置換フェニルまたはナフチル基が含まれ、これらは、上記に列挙したものなどの置換基で置換されている場合がある。

【0037】

一般に、「置換された」は、中に含有された水素原子への1つまたは複数の結合が、非水素または非炭素原子への結合によって置きかえられた上記に定義した基（例えば、アルキルまたはアリール基）を指す。置換された基にはまた、炭素（複数可）または水素（複数可）原子への1つまたは複数の結合が、ヘテロ原子への、二重結合または三重結合を含めた1つまたは複数の結合によって置きかえられた基が含まれる。したがって、置換された基は、別段の指定のない限り、1つまたは複数の置換基で置換されていることになる。いくつかの実施形態では、置換された基は、1、2、3、4、5、または6個の置換基で置換されている。置換基の例として、ハロゲン（すなわち、F、Cl、Br、およびI）、ヒドロキシル、アルコキシ、アルケノキシ、アルキノキシ、アリールオキシ、アラルキ

10

20

30

40

50

ルオキシ、カルボニル（オキシ）、カルボキシル、エステル、ウレタン、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、スルホニル、スルホンアミド、アミン、イソシアネート、イソチオシアネート、シアネート、チオシアネート、ニトロ基、ニトリル（すなわち、CN）などが挙げられる。

#### 【0038】

このように一般に記載した本技術は、以下の実施例を参照することによってより容易に理解され、これらの実施例は、例として示されており、本技術を限定することは意図されていない。

#### 【実施例1】

#### 【0039】

Au@SGの合成。HAuCl<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>Oのメタノール溶液（0.5mM）50mLに、1.0mMのGSHを添加した（1：2のモル比、メタノールの全体積は、50mLであった）。この混合物を氷浴中で30分間、0℃に冷却した。0℃に冷却したNaBH<sub>4</sub>の水溶液（0.2M、12.5mL）を、活甕に攪拌しながら上記混合物中に急速に注入した。この混合物をさらに1時間反応させた。得られた沈殿物を収集し、遠心沈殿を通じて、メタノールで繰り返し洗浄した。最後に、Au@SG沈殿物を乾燥させ、暗褐色粉末として収集した。Au@SG粒子のサイズは、2～3nmの範囲内であった。

#### 【実施例2】

#### 【0040】

Au<sub>15</sub>クラスターのシクロデキストリン支援合成。上記ナノ粒子（50mg）を、1.6モルのGSHおよび2.2×10<sup>-4</sup>モルのシクロデキストリン（3種のCD分子を別個に使用した）を含有する脱イオン水40mL中に溶解させた。この混合物を70℃で48時間加熱した。反応の完了は、UV光の下でのクラスターの赤色光放出を調べることによってモニターした。試料からの強い赤色光放出は、所望のクラスターの形成を示唆する。全溶液を5000rpmで10分間遠心分離した。Au（1）チオレートの白みがあった褐色沈殿物を廃棄した。次いで、上清をプラスチックバイアルに移し、凍結乾燥させることによって、固体状態で強い赤色光放出を伴った褐色粉末を得た。同じ方法を3種すべてのCD分子（α-、β-、およびγ-シクロデキストリン）について使用し、3種の別個のクラスター生成物を得た。物質をエタノールで2回洗浄して過剰のGSHを除去した。分析は、X線のエネルギー分散型分析（EDAX）を用いて行った。溶液を空气中で乾燥させる場合、試料はゲルとなる。

#### 【0041】

図1は、クラスター組成物のいくつかの実施形態を合成するためのプロセスの概略図である。Auナノ粒子10は、1つまたは複数の保護剤分子20と相互作用する。いくつかの実施形態では、保護剤分子は、グルタチオン（-SG）配位子である。Auクラスター10および-SG配位子20は、Au@SG粒子25を形成する。次いで、Au@SGクラスターを、還元グルタチオン分子（GSH）40の存在下で、1つまたは複数のシクロデキストリン（CD）分子とすることができる分子キャビティー30と混合する。図1に示したように、Au<sub>15</sub>SG<sub>13</sub>@CDキャビティーの実例である50と同様の1個のCD分子によって部分的または完全に囲繞されているAuクラスターを含めて、様々なクラスター組成物がこのプロセスの間に形成し得る。図2Aに示したように、-SG配位子20は、クラスター組成物50中で、CD分子30（部分的に示した）と相互作用すると考えられる。特に、-SG配位子20のプロトン「e」は、CD分子30の「H3」プロトンと相互作用する。このことは、Au<sub>15</sub>@CDの2D<sup>1</sup>H NMR（ROESY）によって確認され、これは、H3プロトンとeプロトンについての交差ピークを示した。Au<sub>15</sub>@CDの<sup>1</sup>H NMRは、クラスター組成物の表面付近の-SG配位子は、2つの異なる環境、すなわち、CD分子の内側または外側にあることを示唆する。さらに、-SGピークは、親GSHのピークからシフトしており、遊離GSH分子がまったく存在しないことを示唆する。

#### 【実施例3】

## 【0042】

UV-可視スペクトルを、Perkin Elmer Lambda 25分光光度計を使用して記録した。波長の関数として実験的に得た光吸収の強度 $[I(W)]$ を、数式 $I(E) = I(W) / (E/W) \times W^2$ を使用して、エネルギー依存値 $[I(E)]$ に変換した。式中、 $E/w$ は、ヤコビアン因子を表す。光励起および発光試験を、励起源として100Wのキセノンランプを有するNanoLog HORIBA JOBINYVON蛍光分光計を使用して、240nm/秒のスキャン速度で行った。励起および光放出モノクロメーターの両方のバンドパスを、5nmで維持した。金属イオン検出をppm濃度で試験した。酢酸塩( $Cu^{2+}$ および $Hg^{2+}$ )、硝酸塩( $Ag^{1+}$ 、 $Cd^{2+}$ および $Zn^{2+}$ )、ならびに塩化物( $Fe^{3+}$ )を、金属イオン検出試験に使用した。XPS測定を、多色Al K X線( $h\nu = 1486.6 eV$ )を用いて、Omicron Nanotechnology分光計を使用して行った。所望の結合エネルギー範囲内の少なくとも10のスペクトルを収集し、平均をとった。試料を、試料スタブ上のドロップキャスト膜としてスポットし、真空下で乾燥させた。X線束を調整することによって、試料のビーム誘導損傷を低減した。分光計のエネルギー分解能を、50eVのパスエネルギーで、1.1eVに設定した。結合エネルギー(BE)を、285.0eVでのC1sに対して校正した。発光の過渡現象を測定し、Edinburgh instrument、U.K.製の市販の分光計(Lifespac-ps)を使用してフィッティングした(80psの装置応答関数(IRF))。 $^1H$  NMRおよび2D  $^1H$  NMR(ROESY)スペクトルを、 $^1H$  NMRについて500.13MHzで作動し、5mmの三重共鳴PFGプローブを備えた500MHz Bruker Advance III分光計を用いて測定した。溶液は、99.98%の $D_2O$ (Aldrich)中で作製し、直ちに密封した。溶媒のシグナルは、磁場-周波数ロックの参照として役割を果たした。すべての実験は、指定のない限り25℃の温度で実施した。標準的なBrukerパルスプログラム(Topspin 2.1)を全体にわたって使用した。1Dスペクトルを、32Kのデータ点を用いて得た。位相敏感ROESY実験のデータを、二次元において5600Hzの掃引幅で得た。各スペクトルについて、2048の複合点(complex point)の16のトランジェントを、256の $t_1$ 増分について蓄積し、2秒の緩和遅延を使用した。200msのCWスピロック混合時間を使用した。フーリエ変換の前に、2K×2K複合点に対するゼロ充填を実施し、二次元において重み関数(QSINE)でアポダイズした。すべてのデータを、Topspin 2.1ソフトウェアを使用して、HPワークステーションで処理した。質量分光試験を、エレクトロスプレー(ESI-MS)システム、3200Q-TRAP LC/MS/MS(Applied Biosystems)を使用して行った。1:1の水/メタノール混合物中に取り込まれた15ppmの濃度の試料を、10 $\mu$ L/分の流量および5kVのイオンスプレー電圧でエレクトロスプレーした。円偏光二色性試験を、JASCO J-810円偏光二色性分光偏光計を使用して測定した。円偏光二色性におけるGSHの検出限界(LOD)は、約0.1mg/mLであった。光学偏光画像を、Nikon Eclipse LV100 POL偏光顕微鏡を使用して測定した。動的光散乱(DLS)測定を、サーモスタット付き試料チャンバーを備えた4mWのHe-Neレーザー( $\lambda = 632.8 nm$ )を使用して、Nano-S Malvern計測器を用いて実施した。すべての散乱光子を173°の散乱角で収集した。散乱強度データを、機器ソフトウェアを使用して処理することによって、各試料中の散乱体の流体力学直径( $d_H$ )およびサイズ分布を得た。

## 【実施例4】

## 【0043】

動的光散乱(DLS)測定を実施することによって、溶液中のクラスター組成物のサイズを理解した。DLS測定は、サーモスタット付き試料チャンバーを備えた4mWのHe-Neレーザー( $\lambda = 632.8 nm$ )を使用して、Nano-S Malvern計測器を用いて実施した。すべての散乱光子を173°の散乱角で収集した。散乱強度データ

10

20

30

40

50

を、機器ソフトウェアを使用して処理することによって、各試料中の散乱体の流体力学直径 ( $d_H$ ) およびサイズ分布を得た。

【0044】

クラスター組成物の流体力学直径は、3 ~ 4 nm であると観察された。これは、水和水を伴った1CD分子当たり1個のクラスターの存在を暗示する(図1中の50を参照)。

【0045】

Au<sub>15</sub>コアの構造は、単結晶XRD試験から入手不可能であるが、計算では、これが先端を有するC<sub>2</sub>対称、シェル様扁平な構造を有することが示唆される。コアまたは単層の一部がCDキャビティを貫通することができるがあり得る。コアの内径は、それぞれ、 $\phi$ 、またはCDについて、0.6 ~ 0.9 nmの範囲内であり、Au<sub>15</sub>クラスター組成物を部分的に収容するのに十分大きい。

【0046】

これらのクラスター組成物中の金属コアの性質をXPS解析によって確認した。XPS測定は、多色Al K X線 ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) を用いて、Omicron Nanotechnology分光計を使用して行った。所望の結合エネルギー範囲内の少なくとも10のスペクトルを収集し、平均をとった。試料を、試料スタブ上のドロップキャスト膜としてスポットし、真空下で乾燥させた。X線束を調整することによって、試料のビーム誘導損傷を低減した。分光計のエネルギー分解能を、50 eVのパスエネルギーで、1.1 eVに設定した。結合エネルギー(BE)を、285.0 eVでのC1sに対して校正した。すべてのこれらのクラスター組成物中のAuの4f<sub>7/2</sub> BEおよび4f<sub>5/2</sub> BEは、85.2 eVおよび89.2 eVにおいて現れる。

【0047】

これらのクラスター組成物のS 2p、N 1s、およびC 1sコアレベルスペクトルも測定した。XPSから測定されたAu/S原子比は1.150であり、これは、Au<sub>15</sub>S<sub>13</sub>の組成と一致する(理論値は1.1538である)。報告したAu<sub>15</sub>コアは、13の-SG配位子を伴っている。S 2pは、一般的なチオレート(約162.0 eV)よりわずかに高いBE(163.1 eV)で見出され、-SG保護がインタクトであることを示唆する。N 1sスペクトルは、399.5 eVおよび401.3 eVのBEで2つのピークを示し、それぞれ、-NHおよび-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の存在を示唆する。

【実施例5】

【0048】

クラスター組成物の3つの試料、すなわち、Au<sub>15</sub>@CD; Au<sub>15</sub>@CD; Au<sub>15</sub>@CDを、それぞれ、 $\phi$ 、またはCDを用いて、実施例2に従って調製した。図3Aは、Au<sub>15</sub>@CD、Au<sub>15</sub>@CD、およびAu<sub>15</sub>@CDのUV-可視スペクトルである。図3Aは、Au<sub>15</sub>@CD、Au<sub>15</sub>@CD、およびAu<sub>15</sub>@CDの吸収波長は、同じ特徴を呈することを示唆する。Au<sub>15</sub>コアの異なる特徴は、楕円によって示されている。UV-可視スペクトルは、Perkin Elmer Lambda 25分光光度計を使用して記録した。波長の関数として実験的に得た光吸収の強度[I(W)]を、数式 $I(E) = I(W) / (E/W) \times I(W) \times W^2$ を使用して、エネルギー依存値[I(E)]に変換した。式中、E/wは、ヤコビアン因子を表す。

【0049】

量子組成物の3つの種類は、318 nm、458 nm、および580 nmにおいて特徴的な吸収特性を有し、ここで、GSHおよびCDについて特徴はまったくない。図3Bは、分子特徴をより明確に示すための、3つすべてのクラスターのヤコビアン因子の自然対数対波長のプロットを与える(はっきりした吸収特性は、矢印によって印されている)。図3Cは、純粋なGSHおよび-CDの吸収プロファイルを提供する。

【0050】

図3Dは、量子組成物Au<sub>15</sub>@CD、Au<sub>15</sub>@CD、およびAu<sub>15</sub>@CDの発光スペクトルである。光励起および発光試験を、励起源として100Wのキセノンラ

10

20

30

40

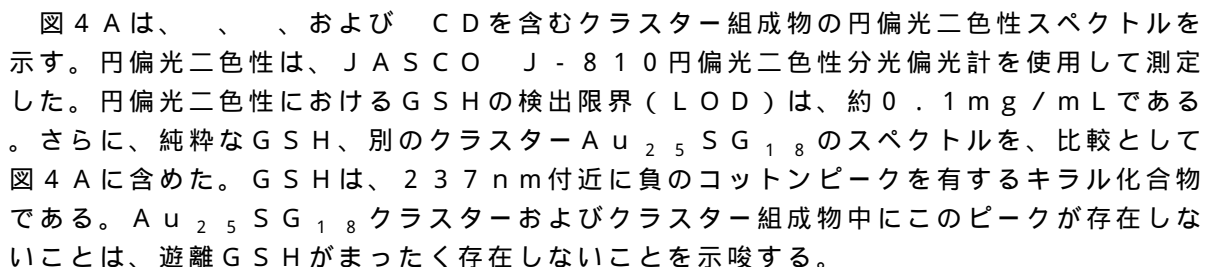
50

ンプを有するNanoLog HORIBA JOBINYVON蛍光分光計を使用して、240 nm/秒のスキャン速度で行った。励起および光放出モノクロメーターの両方のバンドパスを、5 nmで維持した。試料を375 nmで励起し、光放出を690 nmで観察した。これらの値は、Au<sub>22</sub>、Au<sub>23</sub>、およびAu<sub>10</sub>などについて報告された数値と一致する。

#### 【0051】

クラスターの寿命値は、690 nmにおける発光の数値フィッティングによって得た。これらは、Au<sub>15</sub>@CDについて、0.029 ns (83.50%)、1.50 ns (5.90%)、14.80 ns (2.60%)、および181 ns (8.0%)、Au<sub>15</sub>@CDについて、0.071 ns (76.6%)、1.15 ns (11.8%)、11.10 ns (4.5%)、および163 ns (7.1%)、ならびにAu<sub>15</sub>@CDについて、0.024 ns (84.7%)、1.23 ns (7.6%)、13.90 ns (3.0%)、および172 ns (4.7%)である。速い寿命成分が、これまで調査したいくつかのクラスターにおいて存在し、これらは、重みが低減された極めて遅い成分も示す。例えば、Au<sub>22</sub>系は、0.05 ns (86.50%)の速い寿命成分および141.80 ns (3.40%)の遅い成分を示す<sup>14</sup>。クラスター組成物の量子収率は、参照として臭化エチジウムを使用して、室温で約6.7% (Au<sub>15</sub>@CD)、6.5% (Au<sub>15</sub>@CD)、および7% (Au<sub>15</sub>@CD)であった。Au<sub>22</sub> (4%)およびAu<sub>23</sub> (1.3%)などの他の同様のクラスターと比較して、ここでのクラスター組成物の量子収率は、かなりより大きい。

#### 【0052】

図4Aは、、およびCDを含むクラスター組成物の円偏光二色性スペクトルを示す。円偏光二色性は、JASCO J-810円偏光二色性分光偏光計を使用して測定した。円偏光二色性におけるGSHの検出限界(LOD)は、約0.1 mg/mLである。さらに、純粋なGSH、別のクラスターAu<sub>25</sub>SG<sub>18</sub>のスペクトルを、比較として図4Aに含めた。GSHは、237 nm付近に負のコットンピークを有するキラル化合物である。Au<sub>25</sub>SG<sub>18</sub>クラスターおよびクラスター組成物中にこのピークが存在しないことは、遊離GSHがまったく存在しないことを示唆する。

#### 【0053】

図4Aに見られるように、クラスター組成物のスペクトルは、Au<sub>25</sub>SG<sub>18</sub>クラスターのスペクトルと異なる。図4Aは、クラスター組成物が誘導円偏光二色性を呈することを示唆する。クラスター組成物は、330~380 nm付近に正のコットンピーク、および400~455 nm付近に負のコットンピークを有し、これらは、クラスターコアに帰され得る。図4Bは、Au<sub>15</sub>@CDについての吸収および円偏光二色性(CD)スペクトルの組み合わせたプロットを示す。

#### 【実施例6】

#### 【0054】

Au<sub>15</sub>@CDをガラスバイアル中に24時間貯蔵し、溶液をデカントした。ガラスバイアルは、10分間水超音波処理しても、クラスター組成物の薄層を保持する。クラスター組成物は、ガラス上で、インタクトで被覆されたままである。理論によって束縛されないが、クラスター組成物は、ガラスのSi-OHと結合し得ることが考えられる。

#### 【0055】

バルクSiO<sub>2</sub>被膜を有する薄層クロマトグラフィー(TLC)プレートに、2つの異なる濃度のクラスター組成物溶液を被覆した。高濃度および低濃度のクラスター組成物を有するプレートは、UV光下でそれぞれ、赤色およびバラ色の光放出を示す。クラスター組成物で被覆されたTLCプレートは、フォトルミネッセンスの溶媒依存性を調べるための基板として使用することができる。TLCプレートからの光放出を、375 nmで励起して集めた。次いで2-プロパノールを、散布器を使用してプレート上に吹き付けた。吹き付け直後に、同じ励起を使用して光放出を集めた。発光強度がわずかに増強される。次いでプレートを完全に乾燥させ、発光を戻した。メタノールおよびエタノールなどのいく

つかの他のアルコールを吹き付けた。発光は、プロパノール<メタノール~エタノールの順序で増大した。しかし、TLCプレート上に水を曝露すると、発光強度が激減した。光放出波長のシフトはまったく観察されなかった。光放出データを図5に提示する。

【0056】

光放出の溶媒依存性は、溶媒分子とクラスター上の配位子との水素結合に帰されると現在のところ考えられる。結果として、非放射減衰速度が低減し、これにより光放出が増強される。クラスター組成物の光放出に加えて、図5は、725nmでピークを示し、これは、TLCプレートからの光放出に帰される。アステリスク(\*)は、回折格子の高次線がスペクトルをマスクする領域に対応し、ドル(\$)は、SiO<sub>2</sub>に由来する光放出に対応する。

10

【0057】

光放出の溶媒依存性を使用してTLCプレート上に文字を書いた。この手法では、TLCプレートに、所与の濃度のクラスター組成物を被覆した。一実施形態では、光放出強度が弱い(かつプレートの色がバラ色である)ように、低濃度のクラスター組成物を使用してTLCプレートを被覆した。溶媒がプレートと接触すると、これは、発光強度を増強し、溶媒に曝露された領域がより明るい発光で現れる。溶媒が蒸発するにつれて、親発光が再現し、プレートを元の状態にする。

【実施例7】

【0058】

より高い濃度で、QCは、強い光放出を伴ったゲル様物質を形成する傾向を有する。高濃度でのCD分子および-SG分子の自己集合がゲル化をもたらす得る。これは、QCを使用したゲルの最初の報告であると思われる。これらの物質を、SEMおよびHRTEMによって分析した。ゲルの微細構造は、直径約8μmの繊維から構成されている(図6B)。QCによって形成されたゲル中の金の空間分布を試験するために、元素マッピングを、X線のエネルギー分散型分析(EDAX)を使用して実施した。図6Aは、図6Bに示したゲルから収集したEDAXスペクトルを示す。EDAXマッピングは、AuMを使用して行った。画像を図6Cに示す。繊維の詳細な構造をTEMによって検査した(図6D)。上述したように、孤立したクラスターは、TEMにおいて見られない。TEMおよびSEMの両方において、繊維様形態が観察される。シクロデキストリンおよびこれらの誘導体は、超分子化学においてホスト分子として大規模に使用されている。CDの包接錯体(IC)およびゲスト分子は、超分子ナノ構造(ナノゲル)をもたらす得る。このような錯体は、特に、クラスターの低金属含量、および発光とともに水中でのその高い溶解度を考慮して、薬物送達および診断において用途を見出すことができる。

20

30

【実施例8】

【0059】

クラスター組成物は、Cu<sup>2+</sup>などの金属イオンの選択的検出に使用することができる。クラスター組成物の水溶液を調製した。金属イオンをUV光下で個々に添加した。Cu<sup>2+</sup>イオンを添加すると、発光の劇的な変化、すなわち赤色光放出の消失、その後の黄色光放出の出現があった(数分以内)。Cu<sup>2+</sup>を添加する前後のクラスター溶液のUV-可視スペクトルおよび発光スペクトルを、図7Aおよび7Bに示す。Cu<sup>2+</sup>を添加した

40

【0060】

均等物

ある特定の実施形態を例示および説明してきたが、これらにおいて変更および改変を、以下の特許請求の範囲に定義したそのより広い態様における技術から逸脱することなく、当該技術分野における通常の技術に従って行うことができることが理解されるべきである。

50

## 【0061】

要素を記述する脈絡において（特に、以下の特許請求の範囲の脈絡において）、用語「a」および「an」および「the」、ならびに同様の指示対象の使用は、本明細書で別段の指定のない限り、または脈絡による明らかな矛盾のない限り、単数形と複数形の両方に及ぶと解釈されるべきである。用語「含む（comprising）」、「有する」、「含む（including）」、および「含有する」は、別段の言及のない限り、制限のない用語（すなわち、「含むがそれだけに限らない」を意味する）と解釈されるべきである。さらに、本明細書で使用した用語および表現は、限定の用語としてではなく、説明の用語として使用されており、このような用語および表現の使用において、示し、記載した特徴またはこれらの一部の任意の均等物を除外する意図はまったくなく、主張した本発明の範囲内で様々な改変が可能であることが認識される。さらに、語句「から本質的になる」は、具体的に列挙された要素、および主張した発明の基本特性および新規特性に実質的に影響しない追加の要素を含むことが理解されるであろう。語句「からなる」は、具体的に指定されていないいずれの要素も除外する。

10

## 【0062】

本開示は、本願に記載した特定の実施形態の観点から限定されるべきでない。当業者に明らかとなるように、多くの改変および変形を、その精神および範囲から逸脱することなく行うことができる。本明細書で列挙したものに加えて、本開示の範囲内の機能的に等価な方法および組成物が、前述の説明から当業者に明らかとなるであろう。このような改変および変形は、添付の特許請求の範囲内に入ることが意図されている。本開示は、添付の特許請求の範囲が権利を与えられる均等物の全範囲とともに、添付の特許請求の範囲の用語によってのみ限定されるべきである。本開示は、特定の方法、試薬、化合物、組成物、または生物系に限定されず、これらはもちろん、多様となり得ることが理解されるべきである。本明細書で使用した専門用語は、特定の実施形態のみを説明する目的のためのものであり、限定的であるように意図されていないことも理解されるべきである。

20

## 【0063】

さらに、本開示の特徴または態様がマーカッシュグループの観点から記載されている場合、当業者は、本開示はこのマーカッシュグループの任意の個々のメンバーまたはメンバーのサブグループの観点からもそれによって記載されていることを認識するであろう。

## 【0064】

当業者によって理解されるように、任意およびすべての目的について、特に、書面による明細を提供する観点から、本明細書に開示したすべての範囲は、これらの任意およびすべての可能なサブ範囲およびサブ範囲の組合せも包含する。任意の列挙された範囲は、少なくとも均等な2分の1、3分の1、4分の1、5分の1、10分の1などに分解される同じ範囲を十分に説明し、使用可能にすると容易に認識され得る。非限定例として、本明細書で論じた各範囲は、下位3分の1、中央の3分の1、および上位3分の1などに容易に分解され得る。やはり当業者によって理解されるように、すべての言い回し、例えば、「最大～まで」、「少なくとも」、「より大きい」、「未満」などは、列挙した数値を含み、上記に論じたサブ範囲にその後分解され得る範囲を指す。最後に、当業者によって理解されるように、1つの範囲は、各個々のメンバーを含む。

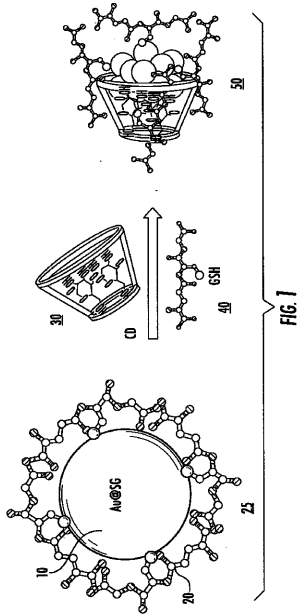
30

40

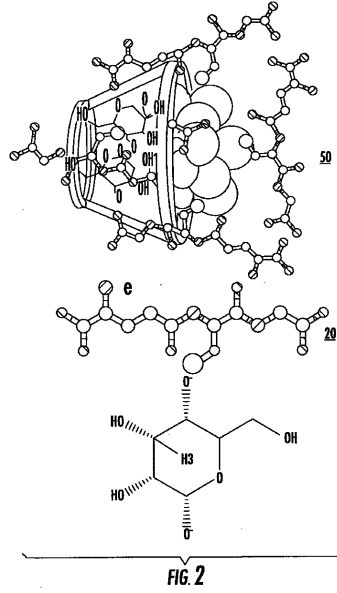
## 【0065】

他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に示されている。

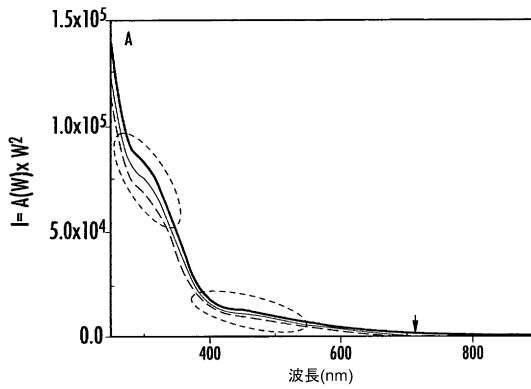
【 図 1 】



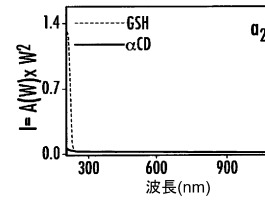
【 図 2 】



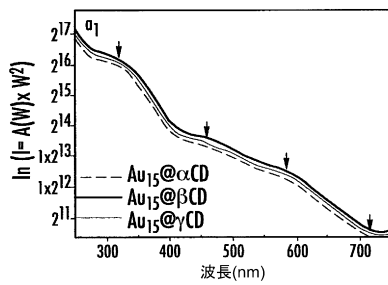
【 図 3 A 】



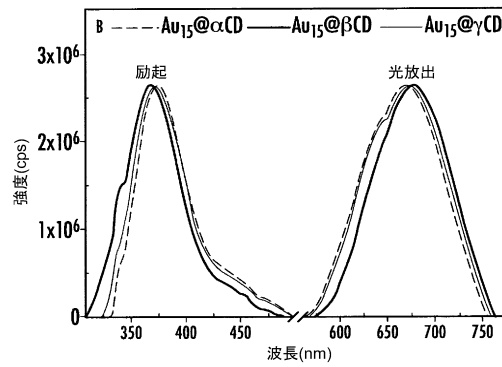
【 図 3 C 】



【 図 3 B 】

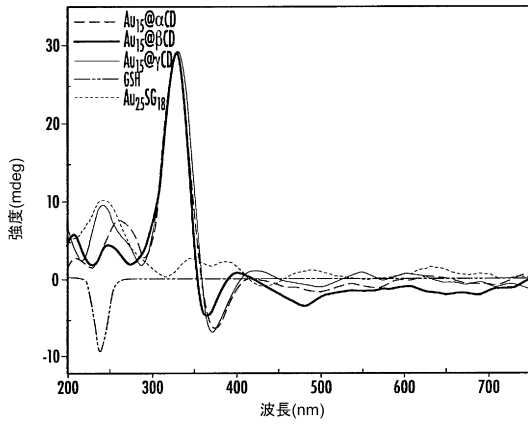


【 図 3 D 】

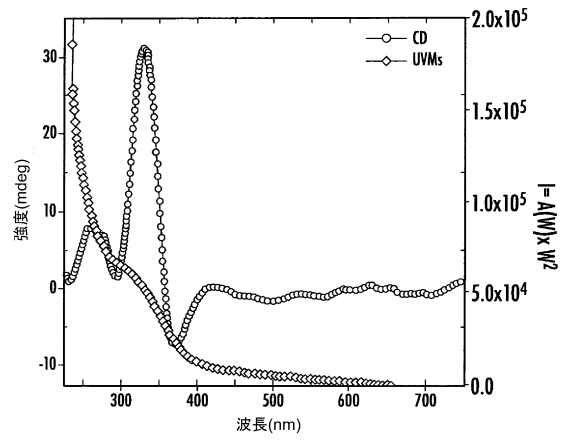




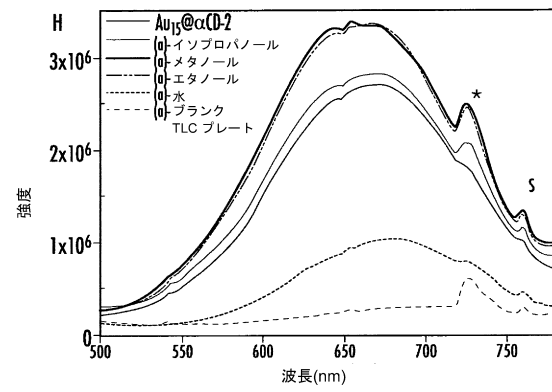
【 図 4 A 】



【 図 4 B 】

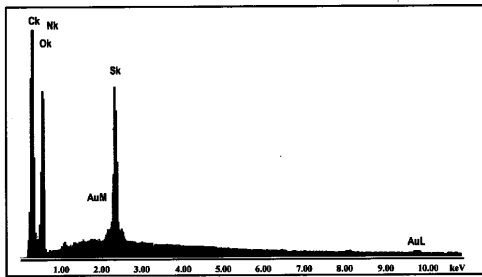


【 図 5 】



【 図 6 A 】

FIG. 6A



【 図 6 C 】

FIG. 6C



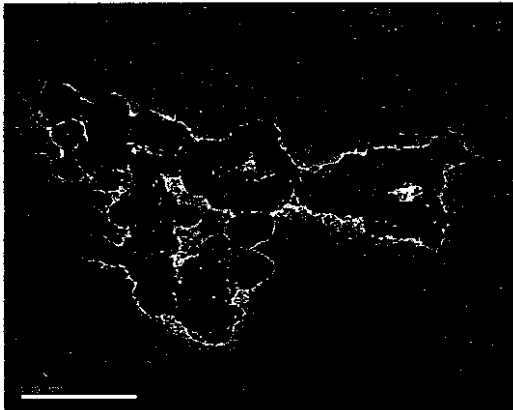
【 図 6 B 】

FIG. 6B



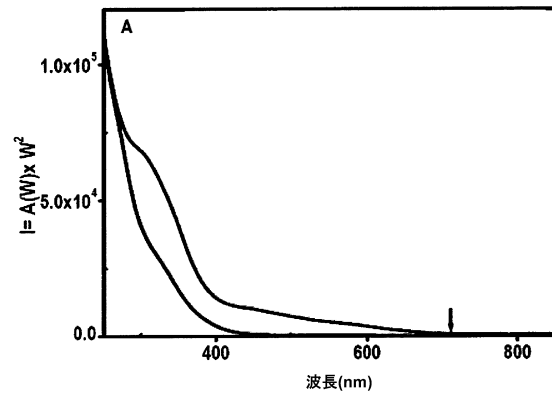
【 図 6 D 】

FIG. 6D



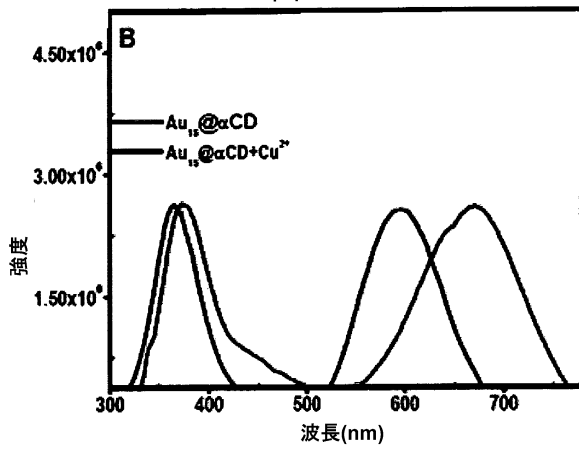
【 図 7 A 】

図 7A



【 図 7 B 】

図 7B



---

フロントページの続き

- (72)発明者 タラッビル, プラディーブ  
インド国, チェンナイ - 6 0 0 0 3 6 , アイアイティ- マドラス, 一番 ループ ロード, シー  
- 1 - 0 3 - 1 1
- (72)発明者 エダッカトゥッパランビル, シブ シダース  
インド国, ケーララ - 6 8 0 7 0 1 , ピー . オー . タニセリー トリチュール, ニベディラム,  
エダッカトゥッパランビル

審査官 米田 健志

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 0 1 6 8 0 3 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 0 9 - 5 0 7 9 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 8 7 8 1 0 ( J P , A )  
再公表特許第 2 0 0 4 / 0 7 6 5 3 1 ( J P , A 1 )  
特開 2 0 0 3 - 2 2 1 4 4 2 ( J P , A )  
特表 2 0 1 0 - 5 0 2 6 5 4 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 1 5 7 7 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 3 0 0 2 7 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 2 2 F 1 / 0 0 ~ 8 / 0 0