

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第4283989号
(P4283989)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年3月27日 (2009.3.27)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 31/00 (2006.01)

GO 1 N 31/00 E

GO 1 N 31/22 (2006.01)

GO 1 N 31/22 1 2 2

C09B 11/28 (2006.01)

C O 9 B 11/28 J

C09B 11/28 K

譜求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2000-510020 (P2000-510020)	(73) 特許権者	597011463 ノバルティス アクチエンゲゼルシャフト スイス国、4056 バーゼル、リヒトシュ ユトラーセ 35
(86) (22) 出願日	平成10年8月14日 (1998. 8. 14)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(65) 公表番号	特表2001-516026 (P2001-516026A)	(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(43) 公表日	平成13年9月25日 (2001. 9. 25)	(72) 発明者	ヴァルトナー, アドリアン スイス国 ツューハー 4123 アルシ ユヴィル ホレーヴェーク 39
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/005167		
(87) 国際公開番号	W01999/009406		
(87) 国際公開日	平成11年2月25日 (1999. 2. 25)		
審査請求日	平成17年8月4日 (2005. 8. 4)		
(31) 優先権主張番号	97810576.5		
(32) 優先日	平成9年8月18日 (1997. 8. 18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

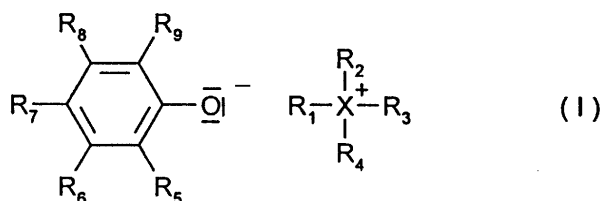
(54) 【発明の名称】 光学式二酸化炭素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体および液体媒体中の二酸化炭素の蛍光による光学測定のための、キャリアおよびそれに適用される感光層から実質的になるセンサであって、該感光層が、ベース物質としてのポリマーおよびアニオン性蛍光染料に加えて、式 I :

【化 1】



10

(式中、Xは、窒素であり、基R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに独立して、炭素原子1～6個を有するアルキル基を表し、基R₅、R₆、R₇、R₈およびR₉は、互いに独立して、水素、C₁～C₁₀アルキルまたはモノ-もしくはジフェニル-C₁～C₆アルキル基をそれぞれ表す)

の第四級アンモニウムフェノラートを含有することを特徴とするセンサ。

【請求項 2】

該キャリアーが透明な材料からなる、請求項 1 記載のセンサ。

【請求項 3】

該キャリアーが、ポリカーボネート類またはポリアクリレート類から選択される合成材料からなる、請求項 1 または 2 記載のセンサ。

【請求項 4】

該感光層が、ベース物質として、アクリルポリマー類、アクリルコポリマー類、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ - (イソブテン - コ - イソブレン)、ポリ - (4 - メチルペンテン)、ポリウレタン類、セルロース誘導体類、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリオキシメチレン、ポリエステル類、ポリジエン類、ジエン類とアクリロニトリルとのコポリマー類、およびポリイソブレンを含む群より選択されるポリマーを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のセンサ。

10

【請求項 5】

該感光層が、ベース物質として、ポリスチレンおよびエチルセルロースを含む群より選択されるポリマーを含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のセンサ。

【請求項 6】

基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、 n - ブチルを表す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のセンサ。

【請求項 7】

基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは 3, 5 - ジフェニルペンチルをそれぞれ表す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のセンサ。

20

【請求項 8】

基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、メチルまたはモノ - もしくはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキル基をそれぞれ表す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のセンサ。

【請求項 9】

基 R_5 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、それぞれ水素を表し、基 R_6 は、3, 5 - ジフェニルペンチルを意味するか、または、基 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 が、それぞれ水素を表し、基 R_9 は、メチルを意味する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のセンサ。

【請求項 10】

ベース物質としてのポリマー、2 ~ 10 の誘電定数の媒体中で活性化され得るアニオン性蛍光染料および活性化剤としての請求項 1 で定義された式 I の第四級アンモニウムフェノラートの含有を特徴とする感光性組成物。

30

【請求項 11】

測定プローブにおける二酸化炭素の蛍光による光学的測定の方法であって、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のセンサを測定プローブと接触させたのち、感光層中の発蛍光団の蛍光の変化を測定することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、液体および気体媒体中の二酸化炭素の蛍光による光学的測定のための、キャリアーおよびそれに適用される感光層から実質的になるセンサ、感光性組成物、液体および気体媒体中の二酸化炭素の蛍光による定性的および定量的光学的測定の方法、ならびに気体および液体媒体中の二酸化炭素の定性的および定量的測定のためのセンサの使用に関する。

40

【0002】

気体および液体媒体、たとえば空気、煙道ガス、呼吸気、水、水溶液および血液の中の二酸化炭素の蛍光による光学的測定は、前記媒体中の二酸化炭素の定性的および定量的測定における貴重な支援であり、特に呼吸気および血液の分析に特に多大な診断上の意義を有している。その方法は、その高い感度および特異性故に注目に値し、したがって、分析、特に診断の分野で広く使用されている。

【0003】

50

多くの蛍光染料は、低い極性の媒体、たとえば非極性溶媒またはポリマーの中では、蛍光を示さないか、実質的に減衰した蛍光しか示さないことが知られている。まず、この挙動は、ポリマーおよびその中に分散した蛍光染料から実質的になる感光層にこれらの蛍光染料を使用できなくする。他方、これらの感光層およびこれらの感光層を含むセンサこそが、製造の簡素さおよび水性プローブに対する安定性の理由で特に望まれる。

【0004】

米国特許第5,387,523号には、蛍光染料を第四級オニウム化合物とともに使用することによってこの問題が解消されることが提示されている。第四級オニウム化合物は、具体的に記載されている第四級アンモニウム化合物だけでなく、第四級ホスホニウム化合物、たとえばテトラブチルホスホニウムブロマイドでもあると理解されよう。他方、すべてのオニウム化合物は、低い極性の媒体中に存在する蛍光染料に対して同様に作用するわけではないことが強調されている。活性化作用をほとんど、またはまったくもたないオニウム化合物は、たとえば、n-ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホネート、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルホスホニウムブロマイドおよびテトラブチルアンモニウムブロマイドである。同時に、きわめて重要な要因として、反対の電荷をもつイオンの重要性が言及されている。具体的に挙げられている活性化化合物は、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムおよびベンジルトリメチルアンモニウムメチラートのみである。

【0005】

これらの第四級水酸化物は、実際、低い極性の媒体中で染料の蛍光を活性化することができるが、反対の電荷をもつイオンの高い塩基度のため、ホフマン脱離によって第三級アミン、1-アルケンおよび水に分解するか、求核置換によって第三級アミンおよびヒドロキシ化合物に分解するという欠点を抱えている。この理由のため、このような第四級水酸化物を蛍光染料とともに低い極性のポリマー中に含有するセンサは、安定性が低い。その結果、このようなセンサ混合物は長期間貯蔵することができず、これらのセンサを含有する装置は、分解によって生じる感度の変化を補償するため、絶えず較正し直さなければならない。

【0006】

かなりの期間にわたって感度が一定のままであり、長期間貯蔵することができる良好な安定性をもつセンサが得られ、ポリマーおよびポリアニオン性蛍光染料に加えて第四級オニウムフェノラートを活性化剤として含有する感光層がキャリアーに適用されるならば、そのようなセンサを有する装置を絶えず較正しなくてもよいことがわかった。

【0007】

本発明の第一の目的は、気体および液体媒体中の二酸化炭素の蛍光による光学的測定のための、キャリアーおよびそれに適用される感光層から実質的になるセンサであって、感光層が、ポリマーおよびアニオン性蛍光染料に加えて、第四級オニウムフェノラートをも含有することを特徴とするセンサである。

【0008】

本発明に関して理解される第四級オニウムフェノラート類は、第四級アンモニウムフェノラート類、第四級ホスホニウムフェノラート類および第四級アルソニウムフェノラート類である。本発明のセンサは、好ましくは、アンモニウムフェノラートを含有する。

【0009】

第四級フェノラートは、好ましくは、式I

【0010】

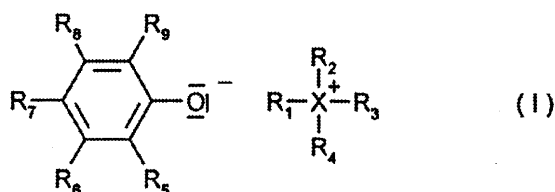
【化2】

10

20

30

40



【0011】

(式中、Xは、窒素、リンまたはヒ素であり、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換または置換されているアルキル、あるいは非置換または置換されているアラルキルをそれぞれ表し、基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、互いに独立して、水素、または直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換または置換されているアルキル、非置換または置換されているモノ-もしくはジアリーールアルキル、あるいは非置換または置換されているアリーールをそれぞれ表し；それによって、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の2個だけがそれぞれアリーールを表すことができ、そして基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の2または3個がいっしょになって、個々の環の中に5～7個の環員をもつ複素環系を形成することができ；そしてそれによって、基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 のうち2個の隣接する基がいっしょになって、5～7個の環員をもつ飽和、不飽和または芳香族性の環（フェニル基にオルト縮合（anellate）されている）を形成することができる）

に対応する。

【0012】

式I中、Xは好ましくは窒素を表す。

【0013】

本発明に関してハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素をいう。ハロゲンは、好ましくはフッ素、塩素または臭素であり、もっとも好ましくは塩素である。

【0014】

表現「飽和または不飽和アルキル」は、炭素原子1～30個を有するアルキル基ならびに対応するアルケニル基およびアルキニル基を含む。基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 に関して、アルキルは、特に、炭素原子1～8個を有するアルキル基、もっとも好ましくは、炭素原子1～6個を有するアルキル基、ならびに対応するアルケニル基およびアルキニル基を表す。基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 に関して、アルキルは、特に、炭素原子1～10個を有するアルキル基、もっとも好ましくは、炭素原子1～4個を有するアルキル基、ならびに対応するアルケニル基およびアルキニル基を表す。以下のアルキル基を例として挙げるができる。メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、5-メチルペンチル、2-エチルブチル、3-エチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、イソ-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシルおよびn-オクタデシル。以下のアルケニル基を例として挙げるができる。ビニル、アリル、メタリル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、2-、3-、4-、5-および6-ヘプテニル、2-、3-、4-、5-、6-および7-オクテニル。以下のアルキニル基を例として挙げるができる。プロパルギル、2-ブチニル、3-ブチニルおよび3-フェニルプロパルギル。

【0015】

基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 に関して、置換アルキルは、特に、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって1～3回置換されているアルキル基であることができ、多置換の場合、置換基は同じであっても異なっ

いてもよい。基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 に関して、置換アルキルは、特に、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシによって 1 ~ 3 回置換されているアルキル基であることができ、多置換の場合、置換基は同じであっても異なってもよい。

【0016】

アリールは、好ましくはフェニルまたはナフチルを表し、好ましくはフェニルを表す。

【0017】

基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 に関して、置換アリールは、特に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル - $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているアリール基であることができ、アリールは好ましくはフェニルを表す。 $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*sec* - ブチルおよび *tert* - ブチルである。基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の置換基としてのアリール基として存在することができる好ましいフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、アルキル基中に炭素原子 1 ~ 2 個を有するもの、たとえばベンジル、1 - フェニルエチルおよび 2 - フェニルエチルである。フェニルアルキルは、特にベンジル基を表す。

【0018】

アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、好ましくはアリール - $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、もっとも好ましくはフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す。アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、特に、アルキル基中に炭素原子 1 ~ 2 個を有するフェニルアルキル基、たとえばベンジル、1 - フェニルエチルおよび 2 - フェニルエチルを表す。アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、もっとも好ましくはベンジル基を表す。置換アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、特に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル - $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコシカルボニルによってアリール基に 1 ~ 3 回置換されているものを表す。 $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*sec* - ブチルおよび *tert* - ブチルである。好ましい置換アラルキル基は、アリールが、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル - $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているフェニル基を表し、アルキル基が炭素原子 1 ~ 2 個を含むものである。アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、もっとも好ましくは、アルキル基中に炭素原子 1 ~ 2 個を有するフェニルアルキル基、たとえばベンジル、1 - フェニルエチルおよび 2 - フェニルエチルを表す。アラルキル基として、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、もっとも好ましくはベンジル基を表す。

【0019】

基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 に関して、置換アリールは、特に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシまたはシアノによって 1 ~ 3 回置換されているアリール基であることができ、アリールは好ましくはフェニルを表す。 $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*sec* - ブチルおよび *tert* - ブチルである。

【0020】

アラルキル基として、基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、好ましくはモノ - またはジアリール - $C_1 \sim C_6$ アルキル基、もっとも好ましくはモノ - またはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。置換モノ - またはジアララルキル基として、基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、特に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコシカルボニルによってアリール基に 1 ~ 3 回置換されているものを表す。 $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブ

10

20

30

40

50

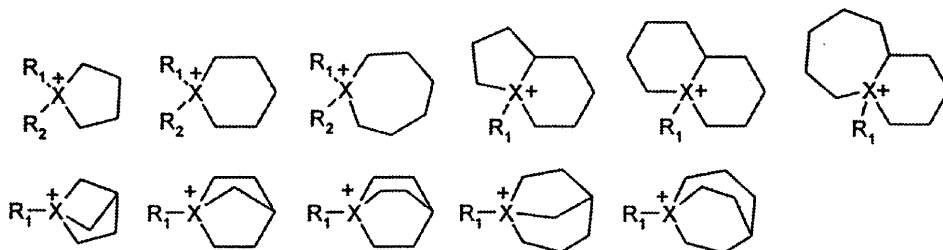
チル、sec - ブチルおよびtert - ブチルである。好ましい置換モノ - またはジアルキル基は、アリールが、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル - $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって1 ~ 3回置換されているフェニル基を表し、アルキル基が炭素原子1 ~ 2個を含むものである。

【0021】

基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の2または3個がXといっしょになって形成することができる複素環系は、たとえば下記の構造を含む。

【0022】

【化3】



【0023】

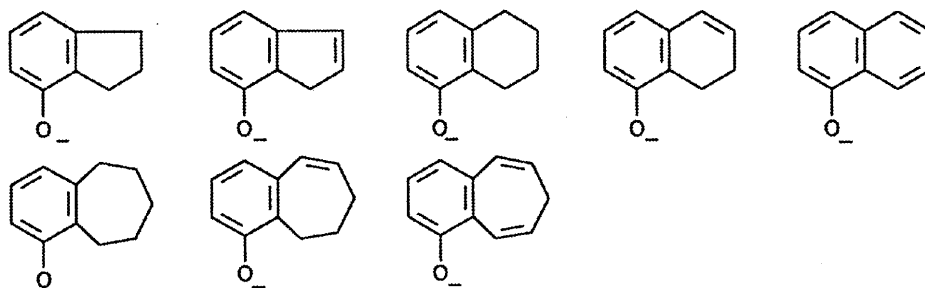
基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の2個を結合することによって形成することができる好ましい複素環系は、ピロリジノ、ピペリジノおよびアゼピノである。基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の3個から形成することができる好ましい複素環系は、1 - アザビシクロ[4.3.0]ノニル、1 - アザビシクロ[4.4.0]デシル、1 - アザビシクロ[5.4.0]ウンデシル、1 - アザビシクロ[2.1.1]ヘキシル、1 - アザビシクロ[2.2.1]ヘプチル、1 - アザビシクロ[2.2.2]オクチル、1 - アザビシクロ[3.2.1]オクチルおよび1 - アザビシクロ[3.2.2]ノニルである。

【0024】

隣接する2個の基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 によって形成される、オルト縮合された飽和、不飽和または芳香族性の環を有するフェノレーション (phenolation) は、たとえば、下記の構造

【0025】

【化4】



【0026】

および3, 4 - 位置でオルト縮合されたそれらの異性体を含み、それによって、オルト縮合された環を形成するために必要のない基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 の意味はそれぞれ同じままである。加えて、オルト縮合された環では、1個のメチレン基が酸素によって置換され、隣接する2個のメチレン基がオキシカルボニル基およびカルボニルオキシ基によって置換されていることができる。オルト縮合された飽和、不飽和または芳香族性の環を有する好ましいフェノレーションは、インダニル、インデニル、ナフチル、ジヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチル基を含み、それによって、オルト縮合された環は、2

10

20

30

40

50

, 3 - または 3, 4 - 位置で結合することができ、オルト縮合された環を形成するために必要のない基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は、式 I で与えた意味を有する。

【0027】

感光層は、好ましくは、式 I の第四級フェノラートを含み、ここで、X が N、P または As であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_1 \sim C_{30}$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されている $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、あるいは非置換アリール - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、アリール - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているアリール - $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非置換アリールまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、アリール - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているアリールをそれぞれ表し、そして R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されている $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、あるいは非置換アリールまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているアリール、あるいは非置換モノ - もしくはジアリール - $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているモノ - もしくはジアリール - $C_1 \sim C_6$ アルキルをそれぞれ表し、それによって、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 個だけがそれぞれアリールを表すことができ、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 または 3 個がいっしょになって、個々の環中に 5 ~ 7 個の環員をもつ複素環系を形成することができ、そしてそれによって、基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 のうち 2 個の隣接する基がいっしょになって、5 ~ 7 個の環員をもつ飽和、不飽和または芳香族性の環（フェニル基にオルト縮合されている）を形成することができる。好ましい化合物は、X が窒素である化合物である。

【0028】

さらに好ましいものは、式 I の化合物を含むセンサであり、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_2 \sim C_8$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されている $C_2 \sim C_8$ アルキル、あるいは非置換フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非置換フェニルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているフェニルをそれぞれ表し、それによって、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 個だけがそれぞれフェニルを表すことができ、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 または 3 個がいっしょになって、個々の環中に 5 ~ 7 個の環員をもつ複素環系を形成することができる。

【0029】

さらに好ましい本発明のセンサは、式 I の化合物を含むセンサであり、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、 $C_2 \sim C_6$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはフェニルをそれぞれ表し、それによ

10

20

30

40

50

って、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 個だけがそれぞれフェニルを表すことができ、基 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の 2 または 3 個がいっしょになって、個々の環中に 5 ~ 7 個の環員をもつ複素環系を形成することができる。

【0030】

他に好ましい本発明のセンサは、式 I の化合物を含み、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、 $C_2 \sim C_6$ アルキル、ベンジルまたはフェニルをそれぞれ表す。

【0031】

さらには、本発明によると、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非置換フェニルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されているフェニル、あるいは非置換モノ - もしくはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されているモノ - もしくはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキルをそれぞれ表す式 I の化合物を含むセンサが好ましい。

【0032】

さらには、本発明によると、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルまたは 2 - フェニルエチルをそれぞれ表す式 I の化合物を含むセンサが好ましい。

【0033】

さらに好ましい本発明のセンサは、式 I の化合物を含むセンサであり、ここで、 X が N であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_2 \sim C_6$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されている $C_2 \sim C_6$ アルキル、あるいは非置換フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非置換フェニルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ハロゲン - $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルによって 1 ~ 3 回置換されているフェニルをそれぞれ表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の、非置換 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非置換フェニルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されているフェニル、あるいは非置換モノ - もしくはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシもしくはシアノによって 1 ~ 3 回置換されているモノ - もしくはジフェニル - $C_1 \sim C_6$ アルキルをそれぞれ表す。

【0034】

さらには、本発明によると、 X が N であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の $C_2 \sim C_6$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはフェニルをそれぞれ表し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルまたは 2 - フェニルエチルをそれぞれ表す式 I の化合物を含むセンサが好ましい。

【0035】

他の好ましい本発明のセンサは、 X が N であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が、互いに独立して、直鎖状または分岐鎖状の $C_2 \sim C_6$ アルキル、ベンジルまたはフェニルをそれぞれ表

し、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 が、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐鎖状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルまたは2-フェニルエチルをそれぞれ表す式Iの化合物を含む。

【0036】

本発明にしたがって使用される式Iのオニウムフェノレート類は、6～12の pK_a 値を有することができる。8～12の pK_a 値を有する式Iのオニウムフェノレート類が好ましい。8～10の pK_a 値を有する式Iのオニウムフェノレート類が特に好ましい。

【0037】

本発明のセンサのキャリアー材料として、好ましくは透明な材料が使用される。適当なキャリアー材料は、合成材料、たとえばポリカーボネートもしくはアクリルガラスまたは無機材料、金属酸化物もしくは無機ガラスである。好ましいキャリアー材料は有機または無機ガラスである。キャリアーはいかなる形態であってもよい。適当な形態は、たとえば、シート、円筒、管、リボンまたは繊維である。

【0038】

本発明のセンサの感光層は、ベース物質として、蛍光染料、少なくとも1種の式Iの化合物、および場合によってはさらなる添加物、たとえば軟化剤が分散されているところのポリマーを含有する。 H^+ イオンに対して不透過性であり、2～10、好ましくは2～6の誘電定数を有する疎水性ポリマーが一般に適している。蛍光染料および式Iの第四級フェノレートを組み込むことができる適当なポリマーは、特に、キャリアー上に透明またはわずかに不透明な塗膜を形成させることができるポリマーである。ここで考慮することができるポリマーは、特に、アクリルポリマー類、たとえばポリ-N,N-ジメチルアクリルアミド、ポリエチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルヘキシルアクリレートおよびアクリルコポリマー類である。さらなる適当なポリマーは、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアルケン類、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-(イソブテン-コ-イソブレン)、ポリ-(4-メチルペンテン)、ポリウレタン類、セルロース誘導体類、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリオキシメチレン、ポリエステル類、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリジエン類およびジエン類とアクリロニトリルとのコポリマー類、たとえばポリ-1,3-ブタジエン、ポリジメチルブタジエン、ポリ-(1,3-ブタジエン-コ-アクリロニトリル)ならびにポリイソブレンである。

【0039】

好ましいポリマーはポリスチレンおよびエチルセルロースである。

【0040】

考慮することができる蛍光染料は、主として、低い極性の媒体の中では蛍光を示さないか、ひどく減衰した蛍光しか示さないものである。このような蛍光染料の例は、フルオレセイン、セミ-ナフトフルオレセイン、2,7-ジメチルロドル、HP TS (ヒドロキシピレントリスルホン酸のナトリウム塩)、CASCADE BLUE (エチレンジアミンピレントリスルホン酸のナトリウム塩)であり、それらの構造を以下に示す。

【0041】

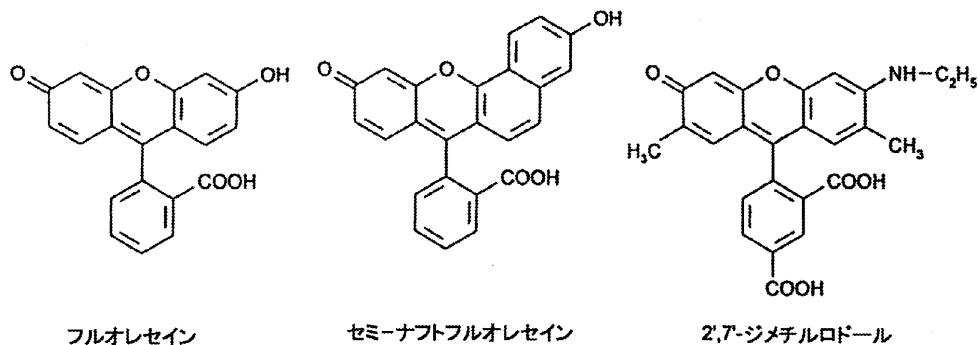
【化5】

10

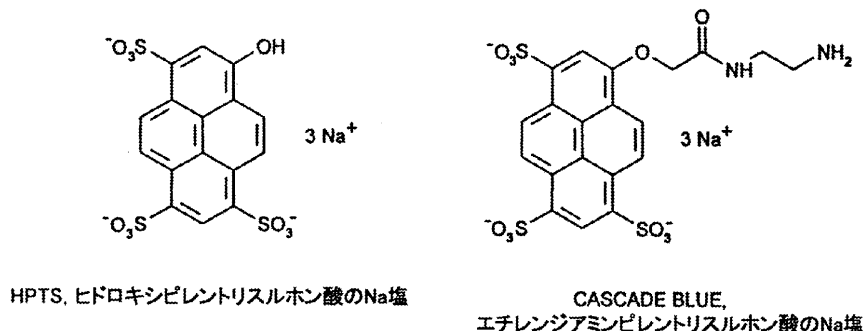
20

30

40



10



20

【0042】

本発明のセンサの感光層に含めることができる適当な軟化剤は、たとえば、リン酸トリアルキル、たとえばリン酸トリブチルおよびオクチルニトロフェニルエーテルである。

【0043】

感光層では、蛍光染料（発蛍光団）と式Iの第四級フェノラートとの比は、1：500～1：50であることができる。発蛍光団と式Iの第四級フェノラートとの比は、好ましくは1：250～1：100である。

【0044】

キャリアに適用される感光層の厚さは、0.01～100 μm、好ましくは0.1～50 μm、特に0.1～30 μm、もっとも好ましくは0.1～10 μmであることができる。キャリアに適用される該層は、透明であっても、またわずかに不透明であってもよい。該層は好ましくは透明である。また、疎水性の層が好ましい。

30

【0045】

そのような層の調製は、それ自体が既知の方法、たとえば蛍光染料、式Iの化合物および適当なポリマーを溶媒に溶解したのち、その溶液をキャリアに適用し、溶媒を除去することによって実施することができる。溶液は、流し込みによって適用することもできるし、ラッカ塗付技術から知られる方法を用いることによって適用することもできる。挙げることができるそのような方法は、特に、スピンコーティング、スプレーイングおよびスクリーン法である。該層は、好ましくは、スピンコーティングによって適用する。

40

【0046】

考慮することができる溶媒は、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、酸アミド類、ハロゲン化炭化水素およびケトン類である。そのような溶媒の例は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ジエチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンである。易揮発性の溶媒、特にテトラヒドロフラン、塩化メチレンおよびアセトンを使用することが好ましい。一つの特に好ましい溶媒はテトラヒドロフランである。上述の溶媒は、単独で使用することもできるし、溶媒混合物として使用することもできる。コーティングに適当な、本発明のコーティング組成物の粘

50

度は、それぞれ使用される溶媒の適量を使用することによって設定することができる。

【 0 0 4 7 】

本発明のセンサの感光層は、巨視的には均質に見えるが、第四級オニウムイオンとポリアニオン性蛍光染料との相互作用によって形成される微小区域を有している。大きさが $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の領域にあるこれらの微小区域は、ポリマーによって形成される周囲部よりも高い極性を有する。したがって、より高い極性のこれらの微小区域の蛍光染料は、低い極性でのポリマーの蛍光消衰作用から保護される。

【 0 0 4 8 】

本発明のさらなる目的は、ポリマー、低い極性の媒体の中で活性化され得るアニオン性蛍光染料および活性化剤としての式 I の第四級フェノラートを含有する感光性組成物である。これらの感光性組成物についても、そこに含まれるポリマー、蛍光染料および式 I の第四級フェノラートに関して、上記の定義および選択が相応に当てはまる。これらの感光性組成物を使用して本発明のセンサを製造することができる。これらは、感光層をキャリアに適用するためのコーティング素材として働く。一つの実施態様によると、これらのコーティング素材は、適切なポリマー、低い極性の媒体の中で活性化され得る蛍光染料、活性化剤としての式 I の化合物、および場合によってはさらなる添加物、を精細に分散させた形態で含有する粉末の形態で存在することができる。適当な添加物は、たとえば親油性塩および軟化剤である。別の実施態様によると、コーティング素材は、溶液、たとえば上述の粉末混合物を上述の溶媒の 1 種に溶解することによって得られる溶液の形態で存在することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明にしたがって使用される式 I の第四級フェノラート類には、多くの既知の化合物が包含される。

【 0 0 5 0 】

式 I の第四級フェノラート類は、対応する第四級水酸化物から出発し、それらを引き続く平衡により当量のフェノールと反応させる簡単な方法で得ることができる。反応は、有利には、不活性溶媒、たとえば低級アルカノール、特にメタノール中で実施される。反応が終了した時点で、溶媒を留去すると、第四級フェノラートが定量収率で得られる。出発原料として必要な第四級水酸化物は、逆に、既知の方法で、対応する第四級塩から、たとえば第四級ハロゲン化物を酸化銀と反応させることによって製造される。

【 0 0 5 1 】

本発明のさらなる対象は、測定プローブにおける二酸化炭素の蛍光による光学的測定の方法であって、本発明のセンサを、検査する前記測定プローブと接触させたのち、感光層中の発蛍光団の蛍光の変化を測定する方法である。

【 0 0 5 2 】

本発明の方法は、たとえば、活性ポリマー層を有するキャリアが光学セル中に固定され、そこで活性層が測定プローブと接触するような方法で実施することができる。光学セルはウインドーを含み、このウインドーを介して活性層を光照射によって励起することができ、放出される蛍光光線を分光蛍光度計によって測定することができる。波長は、光照射には吸収極大、蛍光の測定には放出極大に設定することができる。強度は、濃度の関数として測定される。測定システムは、測定が不連続に実施されるように設計することもできるし、測定が連続的に実施されるように設計することもできる。連続測定は、たとえば、液体または気体分析対象物を測定セルに流し込むことによって実施することができる。未知の二酸化炭素濃度を検量するためには、システムをまず、既知の濃度の測定プローブで校正し、それによって、蛍光の強さを濃度の関数としてプロットする。

【 0 0 5 3 】

本発明はさらに、蛍光によって二酸化炭素を定性的および定量的に測定するための、本発明のセンサの使用に関する。

【 0 0 5 4 】

本発明により、二酸化炭素の定性的および定量的測定のためのセンサが調製される。セン

10

20

30

40

50

サは、それらに含まれるポリアニオン性蛍光染料が疎水性ポリマー層に埋め込まれるため、水性プロープに対する優れた安定性が注目に値する。この方法では、センサが水性プロープと接触した時に、染料の染み出しが防止される。加えて、本発明にしたがって使用されるフェノレーションの、ヒドロキシリイオンよりも低い塩基度の結果として、ホフマン脱離または求核置換による第四級オニウムイオンの分解が起こらないため、本発明のセンサは優れた長期的安定性を有する。

【 0 0 5 5 】

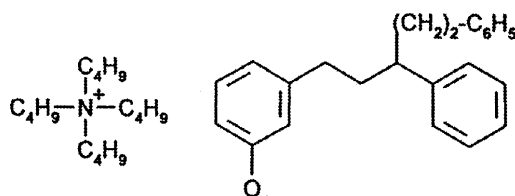
以下の例によって本発明をより詳細に説明する。

A) 第四級フェノラート類の製造

例 1 : 下記のものの製造

【 0 0 5 6 】

【 化 6 】

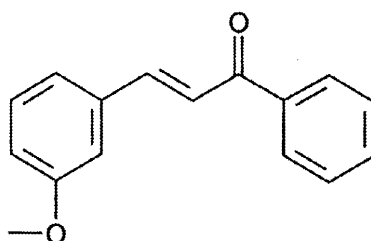


【 0 0 5 7 】

a) 下記のものの製造

【 0 0 5 8 】

【 化 7 】



【 0 0 5 9 】

KOHの15%水溶液3.8mlを、メタノール120ml中にアセトフェノン23.2mlおよび3-メトキシベンズアルデヒド24.3mlを含む溶液に、室温で滴下した。反応混合物を室温で夜通し攪拌し、次いで、2N HCl 100mlを加えることによって酸性化した。メタノールを蒸発させたのち、水性残渣をエーテルで3回抽出した。有機相を水および塩化ナトリウム溶液で洗浄し、MgSO₄上で乾燥し、溶媒を蒸発させた。粗生成物を、高真空下、蒸留によって精製した。

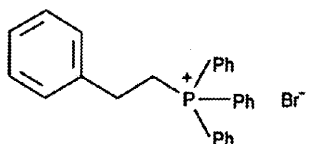
Bp_{0.055mbar}: 162 ; 収量: 30.4 g (理論値の64%)

【 0 0 6 0 】

b) 下記のものの製造

【 0 0 6 1 】

【 化 8 】



【 0 0 6 2 】

トリフェニルホスフィン6.9gおよび2-フェニルエチルブロマイド5.0gをトルエ

10

20

30

40

50

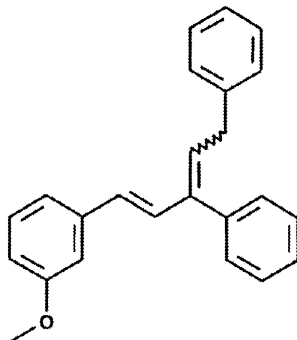
ン 3.5 ml に溶解し、還流下で 2.4 時間加熱した。その後、溶媒を蒸発させ、結晶質の残渣をエーテルで精製した。収率：理論値の 9.3 %

【 0 0 6 3 】

c) 下記のもの製造

【 0 0 6 4 】

【 化 9 】



10

【 0 0 6 5 】

無水テトラヒドロフラン 120 ml 中に、b) にしたがって製造したホスホニウムブロマイド 4.5 g を含む懸濁液に、アルゴン雰囲気下、 -18°C で、ブチリチウムの 1.6 M 溶液 8.2 ml を滴下した。得られた明澄な溶液に、無水テトラヒドロフラン 20 ml 中に、例 1 a の化合物 2.4 g を含む溶液を加えた。反応混合物を室温まで加熱し、4 日間撹拌した。その後、水およびエーテルを加え、有機相を分離し、塩化ナトリウム溶液で洗浄し、乾燥し、蒸発によって濃縮した。油状の残渣を、シリカゲル上、 CH_2Cl_2 / ヘキサンを溶離剤として使用するクロマトグラフィーに付した。収量：1.85 g (理論値の 5.7 %); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.35 (m, 2H, CH_2); 3.78 (s, 3H, OCH_3); 6.0 ~ 6.1 (m, 2H, $2\text{C}=\text{CH}$)

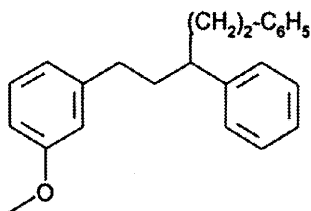
20

【 0 0 6 6 】

d) 下記のもの製造

【 0 0 6 7 】

【 化 10 】



30

【 0 0 6 8 】

テトラヒドロフラン 15 ml 中、c) にしたがって製造した化合物 0.5 g およびカーボンに担持した Pd (10 %) 0.05 g を、水素雰囲気下で 12 時間激しく撹拌した。その後、反応混合物をろ過し、ろ液を蒸発乾固し、それによって、目的生成物を定量的収率で得た。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.80 ~ 2.05 (m, 4H, 2CH_2); 2.35 ~ 2.50 (m, 4H, 2CH_2); 2.55 ~ 2.65 (m, 1H, CH); 3.78 (s, 3H, OCH_3); 6.60 ~ 7.40 (m, 14 arom. H)

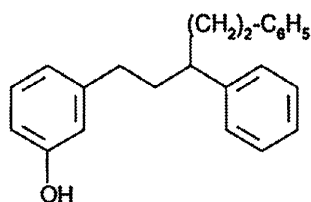
40

【 0 0 6 9 】

e) 下記のもの製造

【 0 0 7 0 】

【 化 11 】



【 0 0 7 1 】

d) にしたがって製造した化合物 7.83 g をジクロロメタン 200 ml に溶解し、-78
に冷却した。三臭化ホウ素 3.4 ml をこの溶液に滴下した。反応混合物を室温で 17 時
間攪拌し、氷に注加した。混合物の pH 値を 1 にし、エーテルで抽出し、塩化ナトリウム溶
液で洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、溶媒を蒸発させたのち、得られた粗生成物を、シリカ
ゲル上、ジクロロメタン/ヘキサン (1:1) を溶離剤として使用するフラッシュクロマ
トグラフィーによって精製した。MS: 316

10

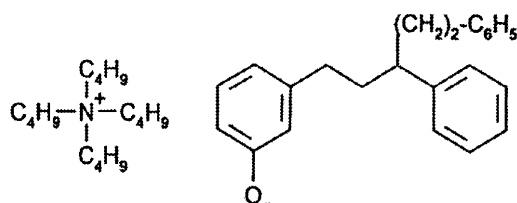
【 0 0 7 2 】

f) テトラブチルアンモニウム〔3-(3,5-ジフェニルペンチル)フェノレート〕の
製造

【 0 0 7 3 】

【 化 1 2 】

20



【 0 0 7 4 】

メタノール中水酸化テトラブチルアンモニウムの新鮮な 1 M 溶液 10 ml に、e) にしたが
って製造したフェノール 10 mmol を加えた。得られた溶液を蒸発乾固した。得られた結晶
質の化合物をエーテルで洗浄し、40 で乾燥した。収率：定量的

30

【 0 0 7 5 】

他の第四級フェノレート類を同様な方法で製造することができる。油状の生成物が得られ
るならば、バルブチューブオープン中、40 で乾燥させることが有利である。

【 0 0 7 6 】

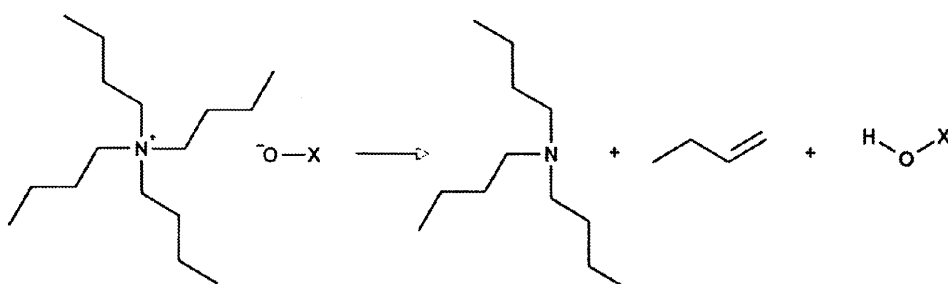
B) 安定性試験

下記式

【 0 0 7 7 】

【 化 1 3 】

40



【 0 0 7 8 】

50

にしたがったホフマン脱離により、溶液中の水酸化テトラブチルアンモニウムおよびテトラブチルアンモニウム - p - メチルフェノレートが、時間に依存して、トリブチルアミン、1 - ブテン、および水またはフェノール (X = Hまたはp - メチルフェニル) に分解する程度に関して調査を実施した。

【0079】

各試験物質 $3 \cdot 10^{-2}$ Mのペル重水素トルエン溶液を調製した。これらの溶液各 1 ml に、ヒドロキシピレン - トリ - Na - スルホネート (HPTS) の溶液 (1 ml あたり HPTS 1 mg/ml (1.91 mmol) を含有する) 160 μ l を加えた。このようにして調製した各溶液のサンプルを NMR チューブに封入し、35 で貯蔵した。該物質の分解は、全 52 日間にわたる測定プローブの NMR 分光分析によって測定し、その結果、分解の基準は、全 NMR スペクトルの見かけに加えて、その特徴的な信号によって検出されるトリブチルアミンの形成であった。測定結果を以下の表にまとめる。表中、% 値は、元々存在していた量に対する得られたトリブチルアミンの量を示す。

【0080】

【表 1】

時間 (日数)	分 解 度 (%)	
	水酸化テトラブチル アンモニウム	テトラブチルアンモニウム - p - メチルフェノレート
0	0	0
7	痕跡	0
23	6	0
35	12	0
52	16	0

【0081】

C) センサの製造

a) ポリスチレン中のテトラブチルアンモニウムフェノレート

ポリスチレン (カタログ No. 039A、米国 Scientific Polymer Products 社製) 600 mg をテトラヒドロフラン (含量 6%) 6 ml に溶解することにより、ポリマーの貯蔵溶液を製造した。加えて、8 - ヒドロキシピレン - 1, 3, 6 - トリスルホン酸の三ナトリウム塩: HPTS (Molecular Probes 社、米国オレゴン州) 6.6 mg をメタノール ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) 5 ml に溶解することにより、発蛍光団の貯蔵溶液を製造し、また、テトラブチルアンモニウムフェノレート 150 mg を 0.3 ml (1 mol/l 溶液) に溶解することにより、第四級フェノレートの貯蔵溶液を製造した。その後、発蛍光団の貯蔵溶液 0.067 ml および第四級フェノレートの貯蔵溶液 0.042 ml をポリマーの貯蔵溶液 2 ml に加えることにより、スピンコーティング法におけるコーティングのための出発溶液 (濃度 - HPTS: $8.37 \cdot 10^{-5}$ mol/l; 第四級フェノレート: $2.09 \cdot 10^{-2}$ mol/l) を製造した。この溶液 0.2 ml を取り出し、ピペットを使用して、直径 18 mm の清浄化した丸いカバーガラスに適用した。該カバーガラスを、まず 2000 rpm で 20 秒間回転させ、次に 9000 rpm で 30 秒間回転させた。センサを、光から保護し、室温で夜通し乾燥した。以下の表は、該センサを用いて得られた測定結果を示す。

【0082】

【表 2】

% CO ₂	蛍光の強さ
2.7	319
5.3	273
8.7	252

【 0 0 8 3 】

b) ポリスチレン中のテトラブチルアンモニウム〔 3 - (3 , 5 - ジフェニルペンチル) フェノラート 〕 (化合物 f)

ポリスチレン (カタログ No. 039A、米国 Scientific Polymer Products 社製) 6 0 0 mg をテトラヒドロフラン (含量 6 %) 6 ml に溶解することにより、ポリマーの貯蔵溶液を製造した。加えて、8 - ヒドロキシピレン - 1 , 3 , 6 - トリスルホン酸の三ナトリウム塩 : H P T S (Molecular Probes 社、米国オレゴン州) 6 . 6 mg をメタノール ($2 . 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) 5 ml に溶解することにより、発蛍光団の貯蔵溶液を製造し、また、テトラブチルアンモニウム〔 3 - (3 , 5 - ジフェニルペンチル) フェノラート 〕 1 6 7 mg を 0 . 3 ml (1 M 溶液) に溶解することにより、第四級フェノラートの貯蔵溶液を製造した。その後、発蛍光団の貯蔵溶液 0 . 0 6 7 ml および第四級フェノラートの貯蔵溶液 0 . 0 4 2 ml をポリマーの貯蔵溶液 2 ml に加えることにより、スピンコーティング法におけるコーティングのための出発溶液 (濃度 - H P T S : $8 . 3 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l ; 第四級フェノラート : $2 . 0 9 \cdot 10^{-2}$ mol/l) を製造した。この溶液 0 . 2 ml を取り出し、ピペットを使用して、直径 1 8 mm の清浄化した丸いカバーガラスに適用した。該カバーガラスを、まず 2 0 0 0 rpm で 2 0 秒間回転させ、次に 9 0 0 0 rpm で 3 0 秒間回転させた。該センサを、光から保護し、室温で夜通し乾燥した。以下の表は、該センサを用いて得られた測定結果を示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

% CO ₂	蛍光の強さ
2.7	261
5.3	220
8.7	197

【 0 0 8 5 】

c) エチルセルロース中のテトラブチルアンモニウムフェノラート

エチルセルロースの 5 % 溶液をポリマーの貯蔵溶液として使用したことを除き、上述した手法と同様にしてセンサを製造した。該溶液は、エチルセルロース (Aldrich 社、米国ウィスコンシン州ミルウォーキー) 3 0 0 mg をテトラヒドロフラン 6 ml に溶解することによって製造した。

【 0 0 8 6 】

【 表 4 】

% CO ₂	蛍光の強さ
2.7	319
5.3	273
8.7	252

【 0 0 8 7 】

d) エチルセルロース中のテトラブチルアンモニウム〔3 - (3, 5 - ジフェニルペンチル) - フェノラート〕

エチルセルロースの5%溶液をポリマーの貯蔵溶液として使用したことを除き、上述した手法と同様にしてセンサを製造した。該溶液は、エチルセルロース (Aldrich社、米国ウィスコンシン州ミルウォーキー) 300mgをテトラヒドロフラン6mlに溶解することによって製造した。

【0088】

【表5】

% CO ₂	蛍光の強さ
2.7	261
5.3	220
8.7	197

フロントページの続き

(72)発明者 バーナード, スティーブン マーク
アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 2 1 2 1 サン ディエゴ フリオレ テラス 5 2 2 0
アパートメント エム - 3 0 7

審査官 白形 由美子

(56)参考文献 特表平09 - 500685 (JP, A)
特表平10 - 511458 (JP, A)
国際公開第96 / 019727 (WO, A1)
特表平05 - 506088 (JP, A)
特許第2866201 (JP, B2)
特表平10 - 513264 (JP, A)
特表平10 - 513554 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/00

G01N 31/22

JSTPlus(JDreamII)