

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 1 区分

【発行日】平成 18 年 1 月 5 日 (2006.1.5)

【公表番号】特表 2005-501256 (P2005-501256A)

【公表日】平成 17 年 1 月 13 日 (2005.1.13)

【年通号数】公開・登録公報 2005-002

【出願番号】特願 2003-523994 (P2003-523994)

【国際特許分類】

G 0 1 N 31/00 (2006.01)

G 0 1 N 21/64 (2006.01)

G 0 1 N 21/78 (2006.01)

G 0 1 N 31/22 (2006.01)

G 0 1 N 33/66 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 31/00 L

G 0 1 N 31/00 V

G 0 1 N 21/64 C

G 0 1 N 21/78 C

G 0 1 N 31/22 1 2 2

G 0 1 N 33/66 A

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 6 月 23 日 (2005.6.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 酸素を透過させる固体ポリマーマトリックスと、

b) 酸素によってそのルミネセンスを消光できるルミネセンス白金族金属多環芳香族キレート錯体である、前記マトリックスに共有結合した指示薬とを含む、媒体中の酸素または酸素関連分析物を検知するための組成物であって、

前記多環芳香族錯体が、3つの配位子を含み、そのうち少なくとも1つが二座ジフェニルフェナントロリンであり、

前記多環芳香族錯体が、前記ポリマーマトリックス全体にわたって、実質的に均一に分配され、

前記多環芳香族錯体が、1以上のリンカーアームによって前記マトリックスに共有結合され、前記1以上のリンカーアームの各々が、前記ジフェニルフェナントロリン配位子のフェニル基と、前記ポリマーマトリックスとに結合している、組成物。

【請求項 2】

媒体中の酸素または酸素関連分析物の濃度を測定するための検知エレメントであって、

(a) 請求項 1 に記載の検知組成物と、

(b) 前記検知組成物を前記媒体と接触させるための基材とを含み、

前記基材が、前記検知組成物に、および前記検知組成物から、可視光を伝える材料から作製される、検知エレメント。

【請求項 3】

媒体中の酸素または酸素関連分析物の濃度を判定するためのセンサシステムであって、

- a) 請求項 2 に記載の検知エレメントと、
- b) 前記励起信号を前記検知エレメントに与える励起アセンブリと、
- c) 前記検知エレメントによって与えられた発光信号を検出する検出器アセンブリと、
- d) 前記媒体中の前記分析物の濃度を判定する際に前記発光信号を分析するプロセッサアセンブリとを含み、

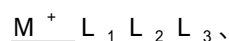
前記検知エレメントが、前記励起アセンブリと前記検出器アセンブリとに光学的に結合され、前記検出器アセンブリが、前記プロセッサアセンブリと連絡し合う、センサシステム。

【請求項 4】

媒体中の酸素または酸素関連分析物を検知するための組成物を作製する方法であって、

(a) 酸素によってそのルミネセンスを消光できるルミネセンス白金族金属多環芳香族キレート錯体と、酸素を透過させるポリマーマトリックスの 1 以上の前駆体とを混合する工程であって、

前記錯体が下記一般式を有し、



ここで、 M^{+} は、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Ir^{3+} 、または Rh^{3+} であり、

配位子 L_1 および L_2 は、同一であるか、異なり、任意に置換された二座フェナントロリン配位子もしくはジフェニルフェナントロリン配位子または任意に置換されたシクロメタル化された二座フェニルピリジン配位子またはベンゾ[h]キノリン配位子を表し、

配位子 L_3 は、前記ジフェニルフェナントロリン配位子のフェニル基に結合された 1 以上の官能基化されたリンカーアームであって、前記錯体を前記マトリックス材料に共有結合できるリンカーアームを有する二座ジフェニルフェナントロリン配位子であり、

前記官能基化されたリンカーアームは、構造 A - X を有し、

ここで、A は、共有結合、O、C(O)O、任意に置換されたメチレン基、2 ~ 20 の炭素原子を含む任意に置換された炭素鎖、およびそれらの組合せからなる群から選択される基からなり、前記炭素鎖は、任意に、1 以上の酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、複素環基、またはアリール基を含み、

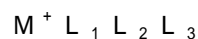
ここで、X は、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロ、カルボキシ、アセトキシ、フェノール、シロキサン、およびビニル基からなる群から選択される、工程と、

(b) 工程 (a) の混合物に触媒を加える工程と、

(c) 前記リンカーアームによって前記錯体に共有結合されたポリマーマトリックスを形成するために、前記触媒を活性化する工程であって、そこでは前記多環芳香族キレート錯体が前記ポリマーマトリックス全体にわたって実質上均質に分布されている、工程とを含む、方法。

【請求項 5】

下記一般式を有する白金族金属多環芳香族キレート錯体であって、



ここで、 M^{+} は、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Ir^{3+} 、または Rh^{3+} であり、

配位子 L_1 および L_2 は、同一であるか、異なり、任意に置換された二座ジフェニルフェナントロリン配位子を表し、

配位子 L_3 は、前記ジフェニルフェナントロリン配位子のフェニル基に結合された 1 以上の官能基化されたリンカーアームであって、前記錯体を前記マトリックス材料に共有結合できるリンカーアームを有する二座ジフェニルフェナントロリン配位子であり、

前記官能基化されたリンカーアームは、構造 A - X を有し、

ここで、A または X が、1 以上の炭素 - 炭素二重結合からなるか、A および X の両方が、1 以上の炭素 - 炭素二重結合からなる、白金族金属多環芳香族キレート錯体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明者らは、上記のような、リンカーアームで置換された二座ジフェニルフェナントロリン (diphenylphenanthroline) 配位子として L_3 を有する官能基化された指示薬と、シリコーンベースのマトリックス材料との組合せにより、校正勾配が高度に再現可能であるように、指示薬が十分に分散し共有結合によって結合している酸素検知エレメントが生じることを、思いがけず、見出した。これらの材料で作製されたセンサ組成物および検知エレメントは、先行技術のルテニウムベースの酸素検知エレメントと関連したいくつかの問題を克服する。特に、現存する発明の組成物により、 $1\mu\text{sec}$ を超える長い蛍光寿命を示す検知エレメントが生じる。さらに、指示薬の凝集を最小にし、これにより、 0.009mm^{-1} より一貫して大きく、 $40\sim 180\text{mmHg}$ の酸素分圧の範囲にわたって実質的に均一である、実質的に直線のシュテルン-フォルマー勾配が生じる。さらに、シロキサンポリマー中のメチル置換基とフェニル置換基との比の選択によって、シュテルン-フォルマー勾配を再現可能に調整することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

実施例1：官能基化されたルテニウム (II) トリス [ジフェニルフェナントロリン] 錯体

A. 一般的な合成方法

好ましい実施の形態において、指示薬は、好ましくは架橋シリコーンであるポリマーに、共有結合によって結合しているルテニウム (II) トリス [ジフェニルフェナントロリン] 錯体を含む。したがって、ポリマー結合可能な官能基 (functionalities) がジフェニルフェナントロリン配位子の1つに配置されたルテニウムセンサ錯体を合成するために努力がなされた。この場合、以前の文献報告 (アイ・ピー・エバンズ (Evans, I. P.) ; エー・スペンサー (Spencer, A.) ; ジー・ウィルキンソン (Wilkinson, G.)、ダルトン・トランスアクションズ (Dalton Trans.)、1973年、204~209。エル・エフ・クーリー (Cooley, L. F.) ; エス・エル・ラーソン (Larson, S. L.) ; シー・エム・エリオット (Elliot, C. M.) ; ディー・エフ・ケリー (Kelley, D. F.)、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (J. Phys. Chem.)、1991年、95、10694~10700。ティー・アール・ウィーバー (Weaver, T. R.) ; ティー・ジェイ・マイヤー (Meyer, T. J.) ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Amer. Chem. Soc.)、1975年、97、3039~3048。) は、2つの同様のフェナントロリン (phenanthroline) 配位子を $\text{Ru}(\text{II})$ に配置し、その後、後の工程で、第3の別個のフェナントロリンベースの配位子を加える可能性を示した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

4, 7 - ジクロロ - 1, 10 - フェナントロリンの合成：

フラスコ内に、4, 7 - ジヒドロキシ - 1, 10 - フェナントロリン (phenanthroline) (5g) および50mLの POCl_3 を導入した。これを、6時間、還流した。冷却した反応混合物を、砕いた氷とアンモニア溶液との混合物にゆっくり注ぎ、

連続的に攪拌した。溶液を塩基性に保つように注意した。この手順により、沈殿物が発生し、これを、濾過し、水とp - ジオキサンとの混合物 (2 × 1 0 0 m L) で洗浄し、エタノール - 水から再結晶させ、 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ NMRによって確認されるように、4 , 7 - ジクロロ - 1 , 1 0 - フェナントロリンを生じた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 6】

4 , 7 - ビス (4 - ビニルフェニル) フェナントロリンの合成 :

4 , 7 - ジクロロ - 1 , 1 0 - フェナントロリン (*phenanthroline*) (0 . 2 8 g) を 2 0 m L のトルエンに溶かした溶液を、炭酸ナトリウム (0 . 9 1 8 g) と (Ph_3P)₄ Pd (0) (0 . 0 4 3 g) とを含有する水 5 m L と混合した。フラスコを、シールして、窒素で完全にパージした。次に、これに、4 - ビニルフェニルボロン酸 (*vinyl phenylboronic acid*) (0 . 3 6 g) を加え、その後、2 . 5 m L のエタノールを加えた。パージ手順を繰返した。フラスコの内容物を、4 日間還流し、冷却すると、沈殿物が生じた。沈殿物を、濾過し、石油エーテルで洗浄し、次に、空気乾燥させた。 ^1H NMR 分光評価は、所望の化合物と一致した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 2】

センサフィルム B および F と同じシリコン材料を有する一連の関連したセンサフィルムを、[$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenC}_6\text{H}_{12}\text{OH})$] (*DSS*)₂ (2) 溶液の濃度を、 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 、 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 、 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ と変えた以外は、上で略述したのと同じ手順で調製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 3】

緩衝液の温度を、1 4 . 5 から、2 0 . 8、2 5 . 2、3 0 . 5、3 7 . 0、および 4 4 . 0 に変えた。図 1 5 は、温度依存振幅変化を示す。図 1 6 は、温度依存位相シフトを示す。表 5 は、各温度における平均振幅および平均位相シフトを示す。