

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月30日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017027 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 49/92 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01)
G01N 21/88 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004063
- (22) 国際出願日: 2013年7月1日(01.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-164424 2012年7月25日(25.07.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州工業大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 森口 哲次(MORIGUCHI, Tetsuji); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (JP). 板井一正(ITAI, Kazumasa); 〒8030801 福岡県北九州市小倉北区西港町9番1号 板井築炉株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 内田 勝(UCHIDA, Masaru); 〒1670043 東京都杉並区上荻1丁目24-18 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

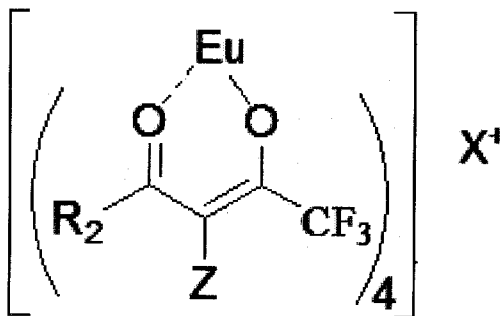
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

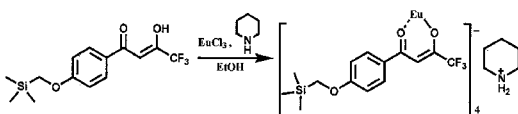
(54) Title: EUROPIUM DIKETONE CHELATE COMPOUND AND FLUORESCENT PENETRANT METHOD FOR INORGANIC MATERIAL OR METALLIC MATERIAL

(54) 発明の名称: ユーロピウムジケトンキレート化合物及び無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法

[2]



[図3]



(57) Abstract: Provided are: a novel europium diketonate chelate compound which has high fluorescence intensity, almost no problem of concentration quenching, and excellent affinity with a surface of an inorganic matter or a surface of a metal; and a fluorescent penetrant method for an inorganic material or metallic material using the same. The europium diketonate chelate compound represented by formula (2) is used for the fluorescent penetrant method for an inorganic material or metallic material. (In the formula, X⁺ is a heterocycle cationic monomer, polymer or oligomer, R₂ is an aromatic compound group which has, at a terminal thereof, a trialkylsilyl group, a halogen group, a trialkoxysilyl group, a thiol group or an azide group, and Z is a hydrogen atom, an aliphatic substituent or a substituent of an alicyclic compound.)

(57) 要約: 高い蛍光強度を有し、かつ濃度消光の問題がほぼないとともに、無機物表面や金属表面との親和性に優れる新規のユーロピウムジケトンキレート化合物及びこれを用いた無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法を提供する。下記式(2)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物を無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法に用いる。(式中、X⁺はヘテロ環カチオン性モノマー、ポリマー又はオリゴマーであり、R₂は末端にトリアルキルシリル基、ハロゲン基、トリアルコキシシリル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物基であり、Zは水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

WO 2014/017027 A1

明 細 書

発明の名称：

ユーロピウムジケトンキレート化合物及び無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法

技術分野

[0001] 本発明は、ユーロピウムジケトンキレート化合物及びこれを用いた無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法に関する。

背景技術

[0002] 様々な発光物質が、有機EL、エネルギー変換素子あるいは表示素子等に用いられている。これらの発光物質は、有価証券偽造防止手段、接着表面検査手段、微量物質検知手段、材料の表面傷検査手段等にも用いられている。

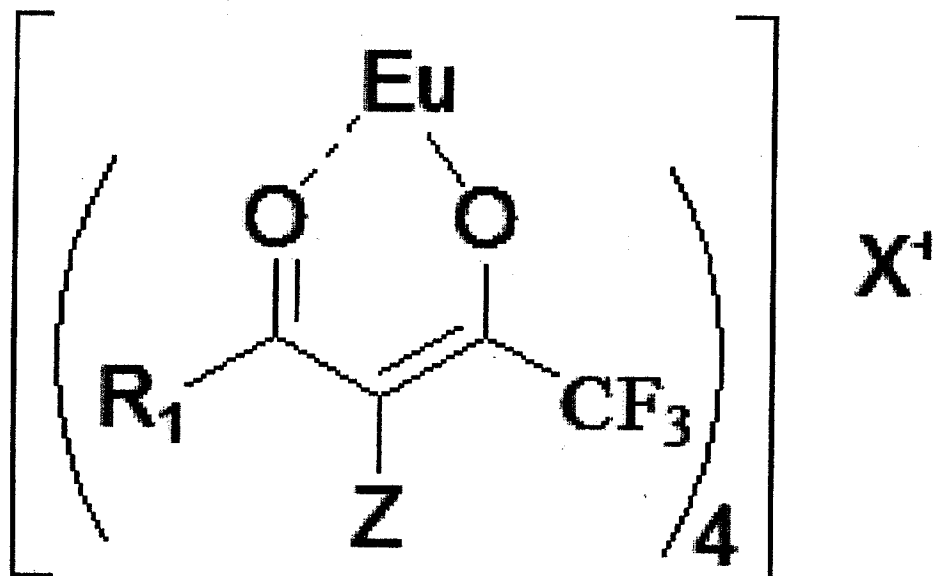
[0003] 発光物質を用いた表面傷検査手段である蛍光浸透探傷検査において、緑色や青色の蛍光材料を用いると、人間の目の感受性が高い点において好ましいが、自然界や無機材料に多く存在する、緑色や青色の夾雑蛍光成分によって適切な検査が行えないことが起こりえる。この不具合を避けるためには、赤色蛍光材料を用いることが好ましい。

[0004] 赤色蛍光材料としてユーロピウムジケトンキレート化合物が知られている（例えば、特許文献1、2参照）。

しかしながら、従来のユーロピウムジケトンキレート化合物は、結晶性が高いものがほとんどである。これら結晶性が高い化合物は、塗布、製膜、ポリマー基材への分散等の加工性が悪く、発光性能的にも均一性や劣化等の問題がある。又、これら結晶性が高い化合物は、粒子となり良好なポリマー分散性が得られないので、濃度消光を起こしやすい問題がある。

[0005] この課題に鑑み、本発明者等のうちの一部は、先に、紫外線照射で安定に赤色発光を示し、又、高い分散性を有するユーロピウムジケトンキレート化合物及びこれを用いた蛍光材料を開示している（特許文献3）。このユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式（1）で示される。

[0006] [化1]



式(1)

(式中、X⁺はヘテロ環カチオン性ポリマー、カチオン性オリゴマーであり、R₁は芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基であり、Zは水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である)

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8-239609号公報

特許文献2：特開2004-115559号公報

特許文献3：特許第3975278号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

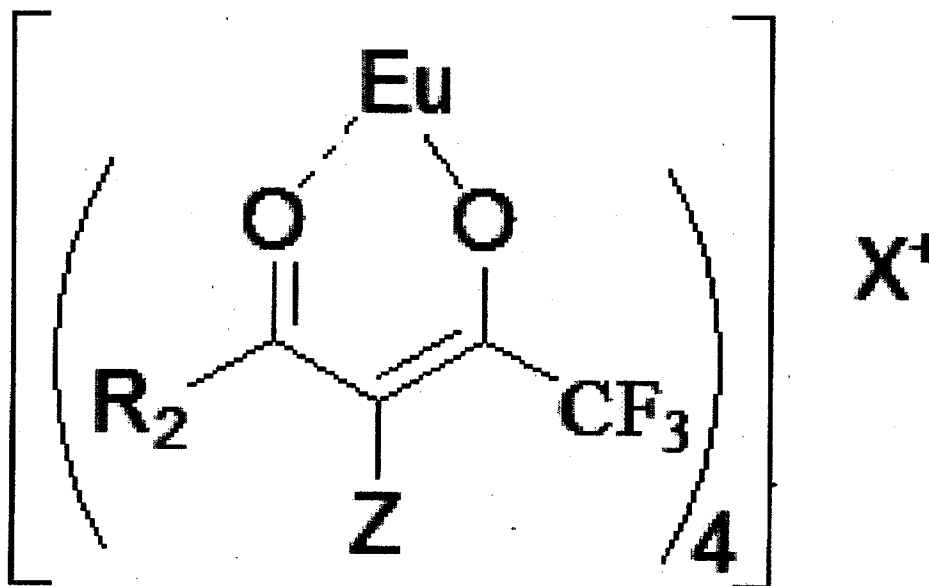
[0008] 本発明は、上記特許文献3記載のユーロピウムジケトンキレート化合物をさらに改良するものであり、高い蛍光強度を有し、かつ濃度消光の問題がほぼないとともに、無機物表面や金属表面との親和性に優れる新規のユーロピ

ウムジケトンキレート化合物及びこれを用いた無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、
下記式（2）で示される。

[0010] [化2]



式（2）

（式中、X⁺はヘテロ環カチオン性モノマー、ポリマー、又はオリゴマーであり、R₂は末端にトリアルキシル基、ハロゲン基、トリアルコキシシル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物基であり、Zは水素原子、脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である）

[0011] 又、本発明に係る無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法は、上記のユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を無機材又は金属材に塗布し、又は上記のユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液に無機材又は金属材を浸漬する第一の工程と、無機材又は金属材の表面を有機溶剤で洗浄する

第二の工程と、無機材又は金属材の表面に紫外線を照射して表面欠陥箇所を発光させる第三の工程を有することを特徴とする。

[0012] 又、本発明に係る無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法は、好ましくは、前記無機材がシリコンウエハであることを特徴とする。

[0013] 又、本発明に係る無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法は、好ましくは、前記表面欠陥箇所が白透け箇所であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 上記式(2)で示される本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、高い蛍光強度を有し、かつ濃度消光の問題がほぼないとともに、無機物表面や金属表面との親和性に優れる。

また、本発明に係る無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法は、蛍光材として本発明に係るユーロピウムジケトンキレート化合物を用いるので、無機材又は金属材の表面欠陥箇所を好適に発見することができる。

図面の簡単な説明

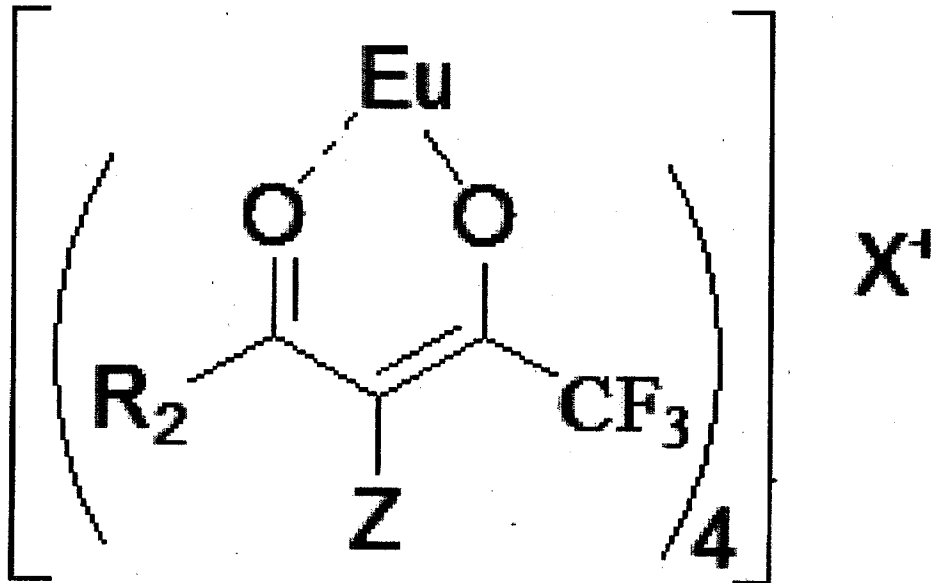
- [0015] [図1]図1はスキーム1を示す図である。
[図2]図2はスキーム2を示す図である。
[図3]図3はスキーム3を示す図である。
[図4]図4はスキーム4を示す図である。
[図5]図5はスキーム5を示す図である。
[図6]図6はスキーム6を示す図である。
[図7]図7はスキーム7を示す図である。
[図8]図8はスキーム8を示す図である。
[図9]図9はスキーム9を示す図である。
[図10]図10はスキーム10を示す図である。
[図11]図11はスキーム11を示す図である。
[図12]図12はスキーム12を示す図である。
[図13]図13はスキーム13を示す図である。
[図14]図14はスキーム14を示す図である。

- [図15]図15はスキーム15を示す図である。
- [図16]図16はスキーム16を示す図である。
- [図17]図17はスキーム17を示す図である。
- [図18]図18はスキーム18を示す図である。
- [図19]図19はスキーム19を示す図である。
- [図20]図20はスキーム20を示す図である。
- [図21]図21はスキーム21を示す図である。
- [図22]図22はスキーム22を示す図である。
- [図23]図23はスキーム23を示す図である。
- [図24]図24はスキーム24を示す図である。
- [図25]図25はスキーム25を示す図である。
- [図26]図26はスキーム26を示す図である。
- [図27]図27はスキーム27を示す図である。
- [図28]図28はスキーム28を示す図である。
- [図29]図29はスキーム29を示す図である。
- [図30]図30はスキーム30を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、図を参照して、以下に説明する。
- [0017] 本実施の形態例に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、下記式（2）で示される。
- [0018]

[化3]



式(2)

(式中、 X^+ はヘテロ環カチオン性モノマー、ポリマー、又はオリゴマーであり、 R_2 は末端にトリアルキシル基、ハロゲン基、トリアルコキシシル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物基であり、 Z は水素原子、脂肪族又は脂環式化合物の置換基である)

[0019] X^+ はヘテロ環カチオン性モノマー、ポリマー、又はオリゴマーである。

X^+ はヘテロ環カチオン性モノマーとして、ピペリジニウム、ビニルピリジニウム、トリアルキルアンモニウム等を挙げることができる。又、 X^+ はヘテロ環カチオン性ポリマーとして、ポリピペリジニウム、ポリビニルピリジニウム、ポリピリミジニウム等を挙げることができる。又、 X^+ はヘテロ環カチオン性オリゴマーとして、ビピリジニウム、ターピリジニウム、フェニルビピリジニウム等を挙げることができる。

[0020] Z は水素原子、脂肪族又は脂環式化合物の置換基である。

Z は脂肪族の置換基として、メチル、エチル等を挙げることができる。又

、Zは脂環式化合物の置換基として、シクロヘキシル等を挙げることができる。

[0021] R₂は末端にトリアルキシル基、ハロゲン基、トリアルコキシシル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物基である。R₂は特許文献3の式(1)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物における芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基に代えて上記の構成とするものである。

R₂は末端にトリアルキシル基を有する芳香族化合物基として、トリメチルシリルメトキシフェニル等を挙げることができる。又、R₂は末端にハロゲン基を有する芳香族化合物基として、クロロヘキシルオキシフェニル、クロロプトキシフェニル、ブromoプトキシフェニル、ブromoヘキシルオキシフェニル等を挙げることができる。又、R₂は末端にトリアルコキシシル基を有する芳香族化合物基として、トリメトキシシリルメチルオキシフェニル等を挙げることができる。又、R₂は末端にチオール基を有する芳香族化合物基として、チオールヘキシルオキシフェニル、メルカプトヘキシルオキシフェニル等を挙げることができる。又、R₂は末端にアジド基を有する芳香族化合物基として、アジドヘキシルオキシフェニル、アジドブチルオキシフェニル等を挙げることができる。

[0022] 本実施の形態例に係るユーロピウムジケトンキレート化合物は、高い蛍光強度を有し、かつ濃度消光の問題がほぼないとともに、無機物表面や金属表面との親和性に優れる。

ちなみに、R₂として、末端にトリアルキシル基、ハロゲン基、トリアルコキシシル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物に代えて芳香族化合物基又は二重結合を複数含む複素環化合物基を有する特許文献3の式(1)で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物は、無機物表面や金属表面との親和性がほとんどない。これらのことから、R₂として有機化合物の末端に無機置換基を設けることにより、ユーロピウムジケトンキレート化合物と無機物表面や金属表面との親和性が向上したことが分かる。

- [0023] 次に、本実施の形態例に係る無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法は、本実施の形態例に係るユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を無機材又は金属材に塗布し、又は本実施の形態例に係るユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液に無機材又は金属材を浸漬する第一の工程と、無機材又は金属材の表面を有機溶剤で洗浄する第二の工程と、無機材又は金属材の表面に紫外線を照射して表面欠陥箇所を発光させる第三の工程を有する。
- [0024] ユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を調製する際の溶媒は、特に限定するものではないが、アセトンかアルコール系の有機溶媒が好ましい。ユーロピウムジケトンキレート化合物の $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol/L溶液を調製する。
- [0025] ユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を塗布し、又はこれに浸漬した無機材又は金属材は、その後、表面を例えば有機溶剤で洗浄する。有機溶剤は、特に限定するものではないが、アセトン、ジクロロメタン、ハロメタン、トルエン等が好ましい。アルコールは作業安全・衛生の面で好ましいが、作業能率が低下するおそれがある。
- [0026] 有機溶剤で洗浄することで表面に残存するユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を除去した後の無機材又は金属材は、さらに表面に紫外線を照射して表面欠陥箇所を発光させる。
- 紫外線照射は、例えばSTRONG LIGHT（嵯峨電気工業社製 型番SL-4RH）等の市販の紫外線探傷灯を用いて行うことができる。
- これにより、無機材又は金属材の表面傷等の表面欠陥箇所を好適に発見することができる。
- [0027] 探傷対象である無機材又は金属材は、特に限定するものではないが、無機材がシリコンウエハであると、好適に探傷することができる。このとき、シリコンウエハの表面傷箇所のみでなく、白透け箇所も好適に探傷することができる。
- ここで、白透けとは、材料表面の層が部分的に剥離した欠け傷をいう。

実施例

[0028] <ユーロピウムジケトンキレート化合物の調製実施例>

式(2)のユーロピウムジケトンキレート化合物において、 R_2 が末端にトリアルキルシリルメトキシフェニル基、ハロゲンアルコキシフェニル基、トリアルコキシシリルアルコキシフェニル基、アジドアルコキシフェニル基又はチオールアルコキシフェニル基を有するものについて、それぞれ以下の合成方法で調製した。また、比較例として、 R_2 に相当するものとしてデシルオキシフェニル基又はメトキシフェニル基を有し、他の構造は式(2)と同じユーロピウムジケトンキレート化合物をそれぞれ以下の合成方法で調製した。

測定はブルカー製型番AVABCE400Sの核磁気共鳴装置(NMR)、日本電子製型番JMX-MS102Aの質量分析装置(MS)、ヤナコ社製型番MT-5の元素分析装置(EA)を用いて行った。

[0029] (トリメチルシリルメトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製：調製実施例1)

三口フラスコに炭酸カリウム3.31g(24.0mmol)、クロロメチルトリメチルシラン2.34g(19.1mmol)、ヨウ化カリウム0.100g(0.603mmol)、及び、予めアセトンに溶解したp-ヒドロキシアセトフェノン1.28g(9.54mmol)を加え、20時間加熱還流した。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し赤色の固体としてエーテル体を得た。収量：0.303g 収率：15.2%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.160(9\text{H}, \text{s}, -\text{Si}-\text{CH}_3)$, $2.56(3\text{H}, \text{s}, -\text{CO}-\text{CH}_3)$, $3.64(2\text{H}, \text{s}, -\text{CH}_2-)$, $6.98(2\text{H}, \text{d}, \text{J}=8.84\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H})$, $7.92(2\text{H}, \text{d}, \text{J}=8.88\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H})$

上記の反応スキーム(スキーム1)を図1に示す。

アルゴン気流下、ヘキサンで脱脂した水素化ナトリウム2.08g(86.6mmol)にテトラヒドロフラン20mlとエタノール0.10mLを加えた後、エーテル体1.12g(5.38mmol)、トリフルオロ酢酸エチル2.05g(14.4mmol)を入れ、2時間攪拌

した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去してβ-ジケトン体である赤色の固体を得た。

収量：1.45g 収率：88.7%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.170$ (9H, s, $-\text{Si}-\text{CH}_3$), 3.67 (2H, s, $-\text{CH}_2-$), 6.51 (1H, s, $-\text{CH}-$)

,
 7.04 (2H, d, $J=8.96\text{Hz}$, Ar-H), 7.93 (2H, d, $J=8.96\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム 2) を図 2 に示す。

β-ジケトン体 0.846g (6.65mmol) をエタノールに溶解させ、この溶液に予めエタノールに溶解させた塩化ユウロピウム 0.430g (1.66mmol) と約 0.2ml (13.3mmol) のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去して赤色油状物得た。そこでヘキサノールにより再結晶化させることで、収量 2.28g 、収率 91.0% で目的物を得た。

得られたトリメチルシリルメトキシフェニル基を有するユウロピウムジケトンキレート化合物の理論上の分子式、組成式並びに計算上及び実測の元素質量%を以下に示す。

また、併せて質量分析結果を示す。なお、ユウロピウム三価金属イオンを含む化合物は常磁性であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定による化合物同定はできない。

分子量 : 1507.54 g/mol 組成式 : $\text{C}_{61}\text{H}_{76}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{N}\text{Eu}\text{Si}_4$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 48.60% 、H : 5.09% 、F : 15.12% 、O : 12.74% 、N : 0.929% 、

Eu : 10.08% 、Si : 7.45% 、

実測 (Found) C : 48.40% 、H : 5.00% 、N : 0.87%

Mass Spectrum (pos FAB) : 1104 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム (スキーム 3) を図 3 に示す。

[0030] (クロロヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製：調製実施例2-1)

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム2.77g(20.0mmol)と1-ブromo-6-クロロヘキサン 2.00g(10.0mmol)を加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色のエーテル体を得た。収量2.14g 収率84.0%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.51$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.55 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.55 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 4.02 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}-$), 6.91 (2H, d, $J=8.84\text{Hz}$, Ar-H), 7.92 (2H, d, $J=8.84\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム4) を図4に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこへテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記薄黄色のエーテル体8.00mmol、トリフルオロ酢酸エチル1.48g(10.4mmol)を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-クロロホルムを用いて再沈させ精製し黄色の β -ジケトン体の固体を得た。収量2.11g 収率75.3%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.53$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.84 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.56 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 4.06 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}-$), 6.51 (1H, s, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6.97 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H), 7.93 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム5) を図5に示す。

上記 β -ジケトン体4.00mmolをエタノール50mlに溶解し、そこへエタノール10mlに溶解させた塩化ユーロピウム

0.28g(1.11mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンeにより再沈させ白色固体としてクロロヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。

収量 : 2.01g 収率 : 30.8%

分子量 : 1637.12

g/mol

組成式 : C₆₉ H₈₀

Cl₄ F₁₂ O₁₂ N Eu

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 50.62 % H : 4.94 % Cl : 8.66 % F : 13.93 % O : 11.73 %
N : 0.856 % Eu : 9.28 %

実測 (Found) C : 50.69 % H : 4.90 % N : 0.88 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1201 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム (スキーム6) を図6に示す。

[0031] (クロロプトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製 : 調製実施例2-2)

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム2.77g(20.0mmol)と1-ブromo-6-クロロブタン 1.72g(10.0mmol)を加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色のエーテル体を得た。収量2.08g 収率77.9%

¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 2.01(4H, m, -CH₂-), 2.55(3H, s, -CO-CH₃), 3.62(2H, t, -CH₂-Cl), 4.01(2H, t, -CH-O), 6.98(2H, d, J=8.92Hz, Ar-H), 7.94(2H, d, J=8.92Hz, Ar-H)

上記の反応スキーム（スキーム7）を図7に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこへテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記エーテル体8.00mmol、トリフルオロ酢酸エチル1.48g(10.4mmol)を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-クロロホルムを用いて再沈させ精製し黄色のβ-ジケトン体の固体を得た。収量2.05g 収率79.4%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.01$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.64 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 4.01 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}$), 6.51 (1H, s, $-\text{CH}=\text{C}-$) 6.98 (2H, d, $J=9.00\text{Hz}$, Ar-H), 7.94 (2H, d, $J=9.00\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム（スキーム8）を図8に示す。

β-ジケトン体4.00mmolをエタノール50mlに溶解し、そこへエタノール10mlに溶解させた塩化ユウロピウム

0.28g(1.11mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体としてクロロプトキシフェニル基を有するユウロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量 : 1.49g 収率 : 24.5%

分子量 : 1524.92

g/mol

組成式 : $\text{C}_{61}\text{H}_{64}$

$\text{Cl}_4 \text{F}_{12} \text{O}_{12} \text{N} \text{Eu}$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 48.04 % H : 4.24 % Cl : 9.30 % F : 14.95 % O : 12.59 % N : 0.919 % Eu : 9.97 %

実測 (Found) C : 47.98 % H : 4.11% N : 0.82 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1117 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム（スキーム 9）を図 9 に示す。

[0032] （ブromoヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製：調製実施例 2-3）

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム 2.77g(20.0mmol)、1,6-ジブromoヘキサン 2.44g(10.0mmol)と触媒量のヨウ化カリウムを加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色の液体を得た。

得られた溶液をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ白色の針状結晶を得た。収量：1.99g 収率：63.5%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.51$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.55 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.44 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.06 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}-$), 6.91 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H), 7.92 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム（スキーム 10）を図 10 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこにテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記針状結晶のエーテル体8.00mmol、トリフルオロ酢酸エチル 1.48g(10.4mmol)を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ白色の針状結晶を得た。収量：2.18g 収率：86.9%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.53$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.84 (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.44 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.06 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}-$), 6.51 (1H, s, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6.97 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H), 7.93 (2H,

d, J=8.88Hz, Ar-H)

上記の反応スキーム（スキーム11）を図11に示す。

β -ジケトン体4.00mmolをエタノール50mlに溶解し、エタノール10mlに溶解させた塩化ユーロピウム

0.28g(1.11mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体として、ブromoヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量：1.30g 収率：13.0%

分子量 : 1814.93

g/mol

組成式 : C_{69}

$H_{80} Br_4 F_{12} O_{12} N Eu$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 45.66 % H : 4.45 % Br : 17.61 % F : 12.56 % O : 10.58 % N : 0.772 % Eu : 8.37 %

実測 (Found) C : 45.83 % H : 4.69% N : 0.70 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1334, 1335 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム（スキーム12）を図12に示す。

[0033] (ブromoブトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製：調製実施例2-4)

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム 2.77g(20.0mmol)、1,6-ジブromobutan

2.16g(10.0mmol)と触媒量のヨウ化カリウムを加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色の液体を得た。

得られた溶液をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ白色の針状結晶を得た。収量：1.88g 収率：69.4%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.01$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.55 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.52 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.01 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}$), 6.98 (2H, d, $J=8.92\text{Hz}$, Ar-H), 7.94 (2H, d, $J=8.92\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム 13) を図 13 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム

1.00g (25.0mmol) をヘキサンで脱脂した。そこにテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記針状結晶のエーテル体 8.00mmol、トリフルオロ酢酸エチル

1.48g (10.4mmol) を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ白色の針状結晶を得た。収量：2.21g 収率：87.0%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 2.01$ (4H, m, $-\text{CH}_2-$), 3.64 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.01 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}$), 6.51 (1H, s, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6.98 (2H, d, $J=9.00\text{Hz}$, Ar-H), 7.94 (2H, d, $J=9.00\text{Hz}$, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム 14) を図 14 に示す。

β -ジケトン体 4.00mmol をエタノール 50ml に溶解し、エタノール 10ml に溶解させた塩化ユウロピウム

0.28g (1.11mmol) と約 0.31ml (4.28mmol) のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体として、ブromoプトキシフェニル基を有するユウロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量：1.59g 収率：15.1%

分子量 : 1702.72

g/mol

組成式 : C_{61}

$H_{64} Br_4 F_{12} O_{12} N Eu$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 43.03 % H : 3.80 % Br : 18.77 % F : 13.39 % O : 11.28 % N : 0.823 % Eu : 8.92 %

実測 (Found) C : 43.36 % H : 3.97 % N : 0.90 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1250, 1251 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム (スキーム 15) を図 15 に示す。

[0034] (トリメトキシシリルブトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製 : 調製実施例 3)

p-ヒドロキシアセトフェノン

8.20g (60mmol) を DMSO に溶解させ、そこへ 4-クロロ-1-ブタノール 3.20g (30mmol) を加えて、触媒量のヨウ化カリウムを加えた。さらに、水に溶解させた水酸化ナトリウム 2.40g (60mmol) を加えて 100°C で 24 時間加熱攪拌した。その後、ジクロロメタンによって抽出し、10% 水酸化ナトリウム水溶液、水及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムによって乾燥させ、溶媒を減圧下留去し無色の液体を得た。得られた液体をヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体を得た。収量 : 2.25g 収率 : 11.7%

$^1H-NMR(CDCl_3)$: δ 1.45(1H, s, CH_2-OH) 1.73-1.80(2H, m- CH_2-) 1.89-1.95(2H, m, $-CH_2-$) 2.56(3H, s, $CO-CH_3$) 3.74(2H, t, $-CH_2-OH$), 4.07(2H, t, $-CH-O$) 6.97(2H, d, $J=8.8$ Hz, Ar-H), 7.93(2H, d, $J=8.88$ Hz, Ar-H)

上記の反応スキーム (スキーム 16) を図 16 に示す。

末端ヒドロキシブチルアセトフェノン 0.210g (0.105mmol) をトルエン 50ml に溶解し、過剰のトリメトキシシリルクロリド 1.56g (1.00mmol) を加え一晩加熱攪拌した。その後水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体を得た。収量 0.302g、収率 87

.7%

Mass Spectrum (EI) : 328 (M⁺)

上記の反応スキーム (スキーム 17) を図 17 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこにテトラヒドロフラン50mlと触媒量のメタノールを加えた後、2) で得られた末端トリメトキシシリルブトキシアセトフェノン体2.60g(8.00mmol)、トリフルオロ酢酸エチル 1.48g(10.4mmol)を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ白色の針状結晶を得た。収量 : 2.41g 収率 : 71.0%

Mass Spectrum (EI) : 424 (M⁺)

上記の反応スキーム (スキーム 18) を図 18 に示す。

上記白色の針状結晶の末端トリメトキシシリルブトキシβジケトン3.40g(8.00mmol)をエタノール100mlに溶解し、エタノール10mlに溶解させた塩化ユーロピウム

0.516g(2.00mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。

その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体として、トリメトキシシリルブトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量 : 1.84 g 収率 : 50.8%

分子量 : 1811.76

g/mol

組成式 : C₆₉

H₉₂F₁₂ O₂₄N Eu Si₄

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 45.74 % H : 5.13 % F : 12.58% O : 21.19 % N : 0.773 %

Eu : 8.39 % Si : 6.20 %

実測 (Found) C : 45.70% H : 5.31 % N : 0.81 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1332 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム (スキーム 19) を図 19 に示す。

[0035] (アジドヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製 : 調製実施例 4)

末端クロロヘキシルオキシアセトフェノン (2.55g 10.0mmol) をアセトン 100ml に溶解させ、そこへ過剰量のアジ化ナトリウム 3.90g (60mmol) 及び触媒量のヨウ化カリウムを加えて、100°C で 24 時間加熱撹拌させた。その後、水を加え、ジクロロメタンによって抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去し、淡黄色液体の末端アジドヘキシルオキシアセトフェノンを収量 2.48g 収率 95.0% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.44\text{--}1.86$ (8H, m, $-\text{CH}_2-$), 2.56 (3H, s, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 3.30 (2H, t, $-\text{CH}_2-\text{N}_3$), 4.03 (2H, t, $-\text{CH}-\text{O}$) 6.93 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H), 7.94 (2H, d, $J=8.88\text{Hz}$, Ar-H)

Mass Spectrum (EI) : 261 (M^+)

上記の反応スキーム (スキーム 20) を図 20 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g (25.0mmol) をヘキサンで脱脂した。そこにテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、1) で得られたアジドヘキシルオキシアセトフェノン体 2.09g (8.00mmol)、トリフルオロ酢酸エチル 1.48g (10.4mmol) を入れ、2 時間撹拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し、得られた粘調液体をヘキサン-ジクロロメタンによって再結晶させ黄白色の針状結晶を得た。収量 : 1.13g 収率 : 39.6%

Mass Spectrum (EI) : 357 (M^+), 329 (M^+-N_2)

上記の反応スキーム (スキーム 21) を図 21 に示す。

上記針状結晶のアジドヘキシルオキシフェニルβ-ジケトン体2.86g(4.00mmol)をエタノール50mlに溶解し、エタノール10mlに溶解させた塩化ユーロピウム 0.258g(1.00mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体として、アジドヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量：0.569g 収率：34.2%

分子量 : 1663.40

g/mol

組成式 : C_{69}

$H_{80} F_{12} O_{12} N_{13} Eu$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 49.82 % H : 4.85% F : 13.71 % O : 11.54 % N : 10.95 % Eu : 9.14 %

実測 (Found) C : 49.96 % H : 4.91 % N : 10.67 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1221 (M-piperidinium ion-1 Ligand) , 1193 (M-piperidinium ion-1 Ligand-1 N₂)

上記の反応スキーム (スキーム 2 2) を図 2 2 に示す。

[0036] (チオールヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製：調製実施例 5)

遮光条件下、氷-食塩の寒剤によって冷やされた茄子型フラスコに3-(4'-クロロヘキシルオキシフェニル)-1-トリフルオロメチル-1,3-ペンタジオン0.726g (2.86mmol)のTHF約20ml溶液を加え、10分間攪拌した。そこへ、ビス(トリメチルシリル)スルフィド0.550g(3.10mmol)とテトラブチルアンモニウムフルオリド0.810g(3.10mmol)の75% w/w水溶液を加え、塩化カルシウム管を付け4時間攪拌した。その後、ジクロロメタンによって抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄した。溶媒を減圧下留去し、¹H-NMR測定を行ったところ、生成物と

原料との積分比から1 : 1であった。

そこで、分取大型薄層クロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル=3 : 1）によって原点部分を分取した。その後、溶媒を減圧下留去しヘキサンによって洗浄し、白色個体を得た。収量0.201g 収率20.2%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.50(4\text{H, m, }-\text{CH}_2-)$, $1.81(4\text{H, m, }-\text{CH}_2-)$, $3.55(2\text{H, t, }-\text{CH}_2-\text{SH})$, $3.96(2\text{H, t, }-\text{CH}-\text{O}-)$, $6.51(1\text{H, s, }-\text{CH}=\text{C}-)$, $6.80(2\text{H, d, }J=8.60, \text{Ar-H})$, $7.85(2\text{H, d, }J=8.64, \text{Ar-H})$

Mass Spectrum (EI) : 348 (M^+)

上記の反応スキーム（スキーム23）を図23に示す。

上記白色固体のチオールヘキシルオキシフェニル β -ジケトン体0.350g(1.02mmol)をエタノール50mlに溶解し、エタノール10mlに溶解させた塩化ユウロピウム 0.260g(1.02mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体として、チオールヘキシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。収量 : 0.472g 収率 : 29.0%

分子量 : 1627.39 g/mol

組成式 : $\text{C}_{69} \text{H}_{84}$

$\text{S}_4 \text{F}_{12} \text{O}_{12} \text{N Eu}$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 50.92 % H : 5.20 % S : 7.88 % F : 14.01 % O : 11.80 %
N : 0.860 % Eu : 9.34 %

実測 (Found) C : 51.10% H : 5.09 % N : 0.99 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1194 ($\text{M-piperidinium ion-1 Ligand}$)

上記の反応スキーム（スキーム24）を図24に示す。

[0037]（デシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製 : 調製比較例1）

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム2.77g(20.0mmol)と1-ブロモデカン 2.21g(10.0mmol)を加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色のエーテル体を得た。収量2.21g 収率80.1%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) : \delta = 1.20(3\text{H}, \text{m}, -\text{CH}_3), 2.01(4\text{H}, \text{m}, -\text{CH}_2-), 2.50(3\text{H}, \text{s}, -\text{CO}-\text{CH}_3), 4.00(2\text{H}, \text{t}, -\text{CH}-\text{O}), 6.99(2\text{H}, \text{d}, J=8.92\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H}), 7.95(2\text{H}, \text{d}, J=8.92\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H})$

Mass Spectrum (EI) : 276 (M^+)

上記の反応スキーム (スキーム 25) を図 25 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこへテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記エーテル体8.00mmol、トリフルオロ酢酸エチル1.48g(10.4mmol)を入れ、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-クロロホルムを用いて再沈させ精製し黄色の β -ジケトン体の固体を得た。収量2.69g 収率90.5%

Mass Spectrum (EI) : 372 (M^+)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) : \delta = 1.20(3\text{H}, \text{m}, -\text{CH}_3), 2.01(4\text{H}, \text{m}, -\text{CH}_2-), 4.00(2\text{H}, \text{t}, -\text{CH}-\text{O}), 6.50(1\text{H}, \text{s}, -\text{CH}=\text{C}-), 6.98(2\text{H}, \text{d}, J=8.92\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H}), 7.94(2\text{H}, \text{d}, J=8.92\text{Hz}, \text{Ar}-\text{H})$

上記の反応スキーム (スキーム 26) を図 26 に示す。

上記 β -ジケトン体1.49g(4.00mmol)をエタノール50mlに溶解し、そこへエタノール10mlに溶解させた塩化ユウロピウム 0.28g(1.11mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈さ

せ白色固体としてデシルオキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。

収量 : 1.56g 収率 : 90.5%

分子量 : 1723.77

g/mol

組成式 : $C_{85} H_{116}$

$F_{12} O_{12} N Eu$

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 59.23 % H : 6.78 % F : 13.23 % O : 11.14 % N : 0.810 % Eu : 8.82 %

実測 (Found) C : 59.11 % H : 6.99% N : 0.79 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 1266 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム (スキーム 27) を図 27 に示す。

[0038] (メトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物の調製 : 調製比較例 2)

p-ヒドロキシアセトフェノン 1.37g(10.0mmol)をアセトン 750mlに溶解させ、そこへ炭酸カリウム2.77g(20.0mmol)とヨウ化メチル1.42g(10.0mmol)を加え、24時間加熱還流させた。放冷後、アセトンを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出し、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去し薄黄色のエーテル体を得た。収量1.43g 収率95.0%

$^1H-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 2.52(3H, s, -CO-CH_3), 3.99(3H, s, -CH_3O), 6.99(2H, d, J=8.88 Hz, Ar-H), 7.93(2H, d, J=8.88Hz, Ar-H)$

Mass Spectrum (EI) : 150 (M⁺)

上記の反応スキーム (スキーム 28) を図 28 に示す。

アルゴン気流下、60%水素化ナトリウム 1.00g(25.0mmol)をヘキサンで脱脂した。そこへテトラヒドロフランと触媒量のメタノールを加えた後、上記エーテル体1.20g(8.00mmol)、トリフルオロ酢酸エチル1.48g(10.4mmol)を入れ

、2時間攪拌した。水により水素化ナトリウムを失活させ、10%塩酸を用いて酸性にした。その後、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を減圧下留去して赤色の液体を得た。

得られた液体をヘキサン-クロロホルムを用いて再沈させ精製し黄色のβ-ジケトン体の固体を得た。収量1.73g 収率88.0%

Mass Spectrum (EI) : 246 (M⁺)

¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 3.99(3H, s, -CH₃O),

6.51(1H, s, -CH=C-), 7.00(2H, d, J=8.90Hz, Ar-H), 7.94(2H, d, J=8.90Hz, Ar-H)

上記の反応スキーム(スキーム29)を図29に示す。

上記β-ジケトン体0.984g(4.00mmol)をエタノール50mlに溶解し、そこへエタノール10mlに溶解させた塩化ユーロピウム

0.28g(1.11mmol)と約0.31ml(4.28mmol)のピペリジンを加え一晩攪拌した。その後エタノールを減圧下留去し、ジクロロメタンで抽出、水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒を減圧下留去したところ黄色の油状物を得た。そこで、ヘキサン-ジクロロメタンにより再沈させ白色固体としてメトキシフェニル基を有するユーロピウムジケトンキレート化合物を得た。

収量 : 1.12g 収率 : 92.0%

分子量 : 1218.82

g/mol

組成式 : C₄₉ H₄₄

F₁₂ O₁₂ N Eu

元素分析質量パーセント

計算 (Calcd) C : 48.29 % H : 3.64 % F : 18.71 % O : 15.75 % N : 1.15 %

Eu : 12.47 %

実測 (Found) C : 48.40 % H : 3.69% N : 1.01 %

Mass Spectrum (pos FAB) : 888 (M-piperidinium ion-1 Ligand)

上記の反応スキーム（スキーム30）を図30に示す。

[0039] <ユーロピウムジケトンキレート化合物の濃度消光評価>

各調製例のユーロピウムジケトンキレート化合物それぞれについて、濃度変化における発光強度変化を蛍光光度計によって測定する方法により濃度消光の評価を行った。結果を表1に示す。測定について、濃度が大きい際には1mm角セルを使用し、測定蛍光強度飽和の影響を考慮し、605nmでの強度を比較した。溶液濃度 10^{-2} mol/Lの場合、いずれも飽和してしまい、測定不能な蛍光強度となった。

[0040]

[表1]

化合物	溶液蛍光強度 (ジクロロメタン中 a.u.) 605 nm 波長での測定
調製実施例 1 トリメチルシリルメトキシフェニル基	1200 (10^{-4} mol/L) 12000 (10^{-3} mol/L) 12800 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 2-1 クロロヘキシルオキシフェニル基	1300 (10^{-4} mol/L) 13000 (10^{-3} mol/L) 13300 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 2-2 クロロプトキシフェニル基	1300 (10^{-4} mol/L) 13100 (10^{-3} mol/L) 13400 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 2-3 プロモヘキシルオキシフェニル基	1300 (10^{-4} mol/L) 13200 (10^{-3} mol/L) 13300 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 2-4 末端プロモプトキシフェニル基	1300 (10^{-4} mol/L) 13300 (10^{-3} mol/L) 13500 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 3 トリメトキシシリルプトキシフェニル基	1200 (10^{-4} mol/L) 12000 (10^{-3} mol/L) 12800 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 4 アジドヘキシルオキシフェニル基	1150 (10^{-4} mol/L) 11700 (10^{-3} mol/L) 12000 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製実施例 5 チオールヘキシルオキシフェニル基	1200 (10^{-4} mol/L) 12000 (10^{-3} mol/L) 12500 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製比較例 1 デシルオキシフェニル基	1200 (10^{-4} mol/L) 12100 (10^{-3} mol/L) 12600 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)
調製比較例 2 メトキシフェニル基	1200 (10^{-4} mol/L) 12000 (10^{-3} mol/L) 12500 (10^{-2} mol/L · 1 mm 角セル)

[0041] <ユーロピウムジケトンキレート化合物の蛍光強度評価>

調製実施例 1 ~ 6 及び調製比較例 1、2 のユーロピウムジケトンキレート化合物それぞれ 10^{-4} mol/l のジクロロメタン溶液について、蛍光強度測定装置 (HITACHI 社製 型番 F-2500) を用い、波長 610 nm にお

ける蛍光強度を測定して蛍光強度評価を行った。結果を表2に示す。

[0042] [表2]

化合物 (1.0X10 ⁻⁴ mol/L)	溶液蛍光強度 (ジクロロメタン中 a.u.)
調製実施例1	5 3 0 0
調製実施例2-1	5 6 0 0
調製実施例2-2	5 6 0 0
調製実施例2-3	5 7 0 0
調製実施例2-4	5 7 0 0
調製実施例3	5 5 0 0
調製実施例4	5 2 0 0
調製実施例5	5 5 0 0
調製比較例1	5 5 0 0
調製比較例2	5 5 0 0

[0043] <無機材表面傷に浸透・吸着するユーロピウムジケトンキレート化合物の蛍光強度測定 (その1)>

調製実施例1～6及び調製比較例1、2のユーロピウムジケトンキレート化合物それぞれ10⁻³mol/lのアセトン-エタノール1:1溶液に、予め一般的な方法で0.01mm以下程度の複数表面傷を付けた、厚み0.50mmの窒化アルミニウム材を、温度25℃、時間1分の条件でそれぞれ浸漬した後、窒化アルミニウム材を取り出し、ついで、アルコール-アセトン混合溶剤(比率50:50)で洗浄し、窒化アルミニウム材の表面に残留するユーロピウムジケトンキレート化合物溶液を除去した。これらの窒化アルミニウム材を、蛍光強度測定装置(HITACHI社製 型番F-2500)を用い、波長610nmにおける表面蛍光強度を測定した。結果を表3に示す。

[0044]

[表3]

化合物（ジクロロメタン浸漬）	蛍光強度（固体セルホルダ a.u.）
調製実施例 1	980
調製実施例 2-1	970
調製実施例 2-2	970
調製実施例 2-3	980
調製実施例 2-4	970
調製実施例 3	900
調製実施例 4	150
調製実施例 5	280
調製比較例 1	0
調製比較例 2	0

[0045] <無機材表面傷に浸透・吸着するユーロピウムジケトンキレート化合物の蛍光強度測定（その2）>

窒化アルミニウム材に代えて厚み0.50mmの窒化ホウ素材を用いた以外はその1と同様の方法により、波長610nmにおける蛍光強度を測定した。結果を表4に示す。

[0046] [表4]

化合物（ジクロロメタン浸漬）	蛍光強度（固体セルホルダ a.u.）
調製実施例 1	970
調製実施例 2-1	970
調製実施例 2-3	950
調製実施例 3	900
調製実施例 4	140
調製実施例 5	350
調製比較例 1	0
調製比較例 2	0

[0047] <無機材表面傷に浸透・吸着するユーロピウムジケトンキレート化合物の蛍光強度測定（その3）>

窒化アルミニウム材に代えて厚み0.50mmの酸化チタン材を用いた以外はその1と同様の方法により、波長610nmにおける蛍光強度を測定した。結果を表5に示す。

[0048] [表5]

化合物（ジクロロメタン浸漬）	蛍光強度（固体セルホルダ a.u.）
調製実施例1	100
調製実施例2-1	130
調製実施例2-3	130
調製実施例3	90
調製実施例4	30
調製実施例5	100
調製比較例1	0
調製比較例2	0

[0049] なお、調製実施例1～5と類似の構造をもつ、式（2）のユーロピウムジケトンキレート化合物において、R₂が末端トリメトキシシリルメトキシフェニル基、クロロブチルフェニル基、ブロモブチルフェニル基、アジドブチルフェニル基を有するものについて、上記と同様に探傷の性能を評価した結果、調製実施例1～5と同様の性能が得られた。

[0050] <シリコンウエハ表面欠陥の探傷試験>

予め既定の目視及び顕微鏡探傷により、表面傷及び白透けを確認している10cmφ0.5mm厚のシリコンウエハ（日亜化学社製 型番任意）について、蛍光強度測定（その1）と同様の方法により、調製実施例1～6及び調製比較例1、2のユーロピウムジケトンキレート化合物について、波長610nmにおける蛍光強度を測定した。

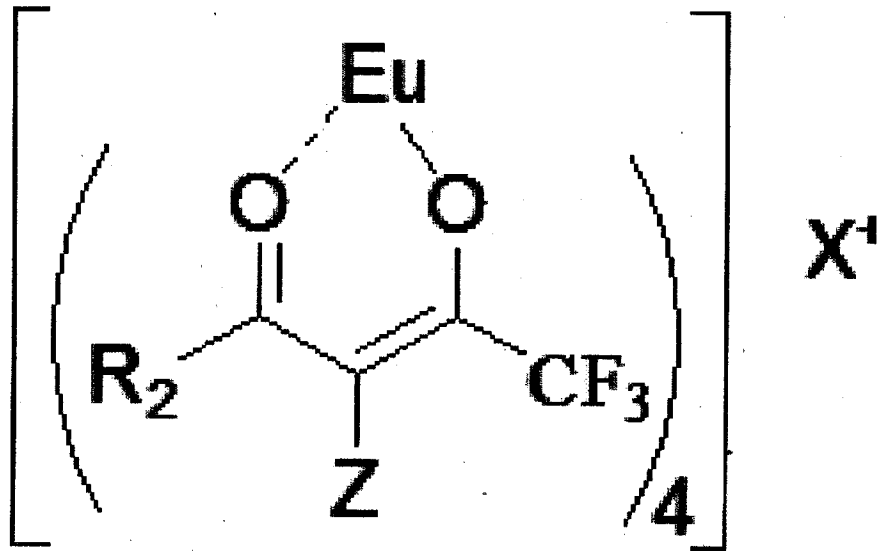
結果は、表面傷全てに於いて、目視及び顕微鏡探傷を妨げることはなく、紫

外線照射下での蛍光探傷によって傷の有無、その位置の特定も十分な性能であった。

また、白透け全てに於いても、目視及び顕微鏡探傷を妨げることはなく、紫外線照射下での蛍光探傷によって白透けの有無、その位置の特定も十分な性能であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（2）で示されるユーロピウムジケトンキレート化合物。
[化2]



式（2）

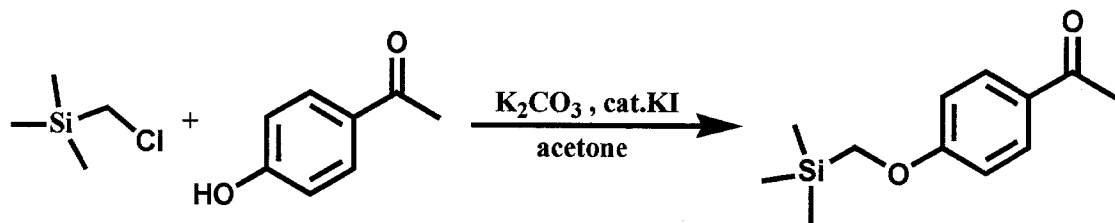
（式中、 X^+ はヘテロ環カチオン性モノマー、ポリマー又はオリゴマーであり、 R_2 は末端にトリアルキシルシリル基、ハロゲン基、トリアルコキシシリル基、チオール基又はアジド基を有する、芳香族化合物基であり、 Z は水素原子又は脂肪族若しくは脂環式化合物の置換基である）

[請求項2] 請求項1記載のユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液を無機材又は金属材に塗布し、又は請求項1記載のユーロピウムジケトンキレート化合物を含む溶液に無機材又は金属材を浸漬する第一の工程と、無機材又は金属材の表面を有機溶剤で洗浄する第二の工程と、無機材又は金属材の表面に紫外線を照射して表面欠陥箇所を発光させる第三の工程を有することを特徴とする無機材又は金属材の蛍光浸透探傷方法。

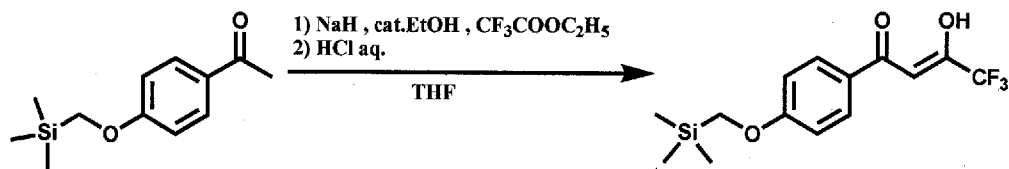
[請求項3] 前記無機材がシリコンウエハであることを特徴とする請求項2記載の無機材又は金属材料の蛍光浸透探傷方法。

[請求項4] 前記表面欠陥箇所が白透け箇所であることを特徴とする請求項3記載の無機材又は金属材料の蛍光浸透探傷方法。

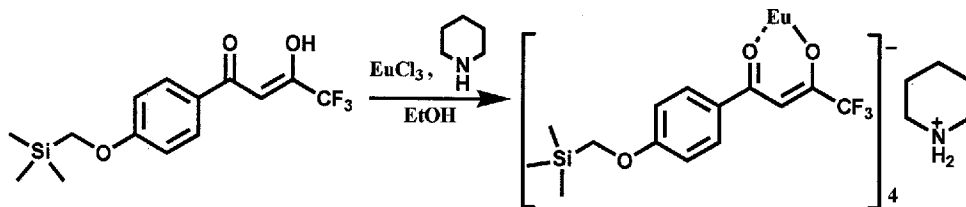
[圖1]



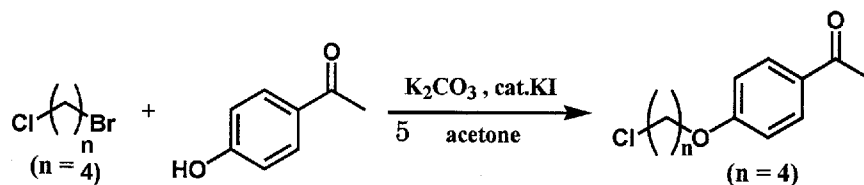
[圖2]



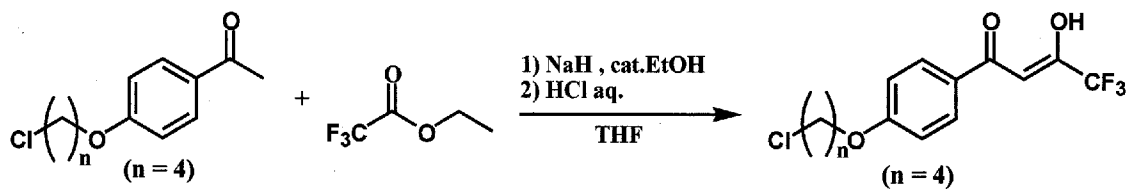
[圖3]



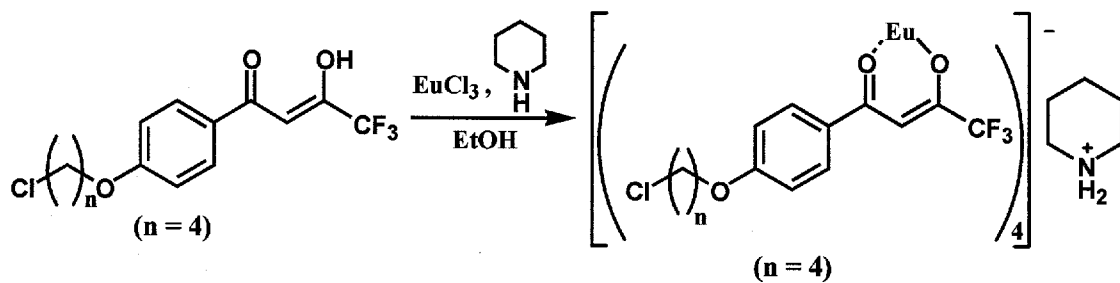
[圖4]



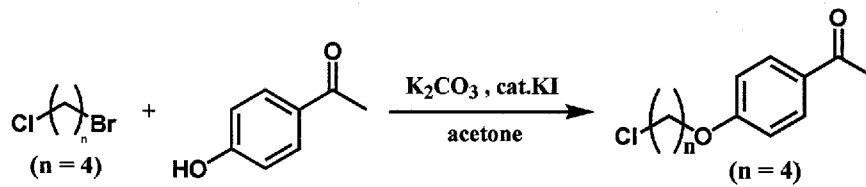
[圖5]



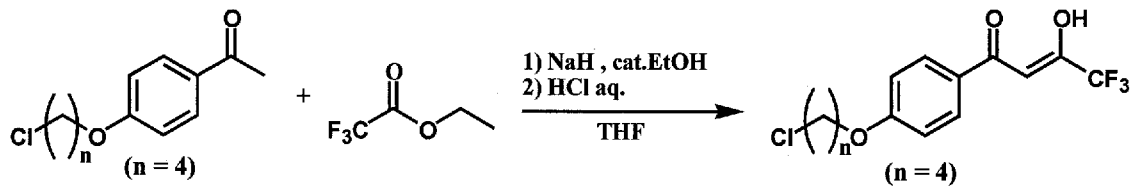
[圖6]



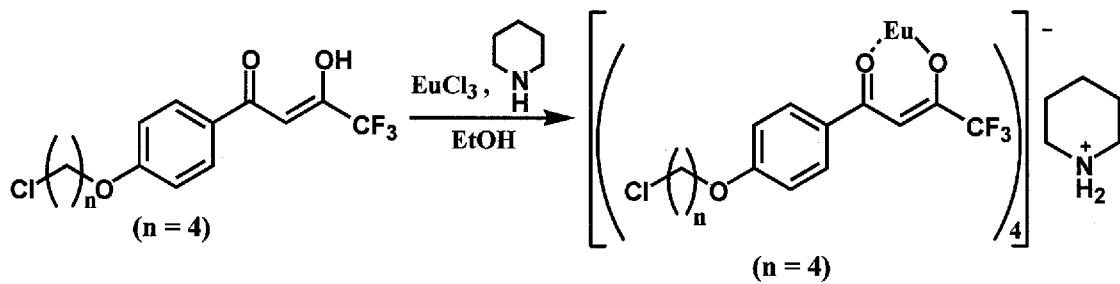
[圖7]



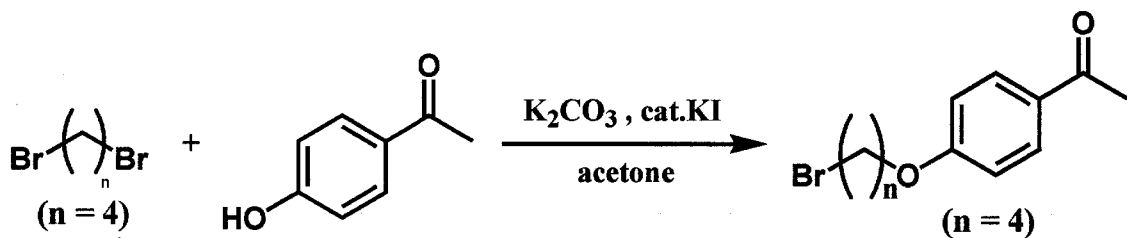
[圖8]



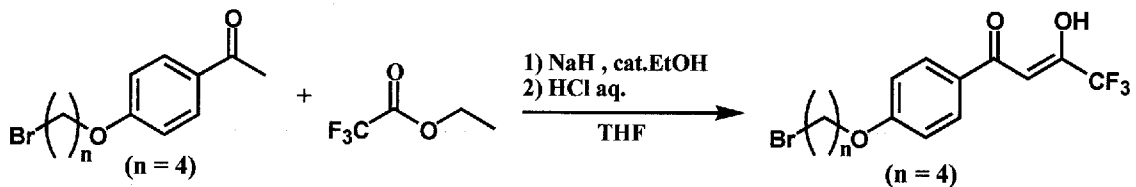
[圖9]



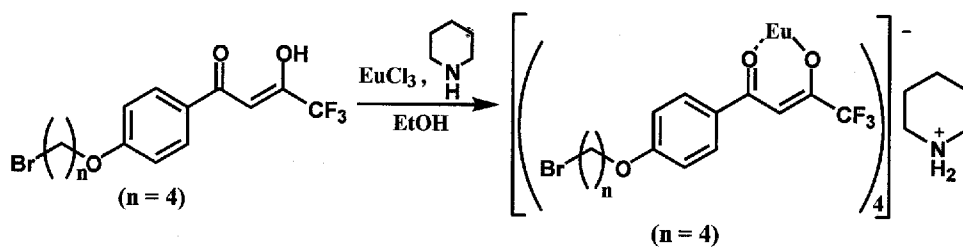
[圖10]



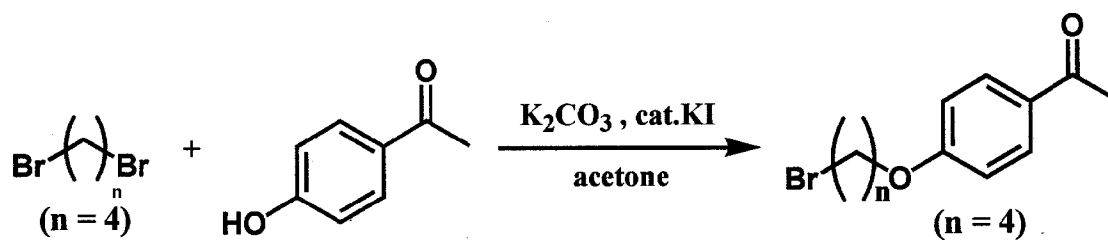
[圖11]



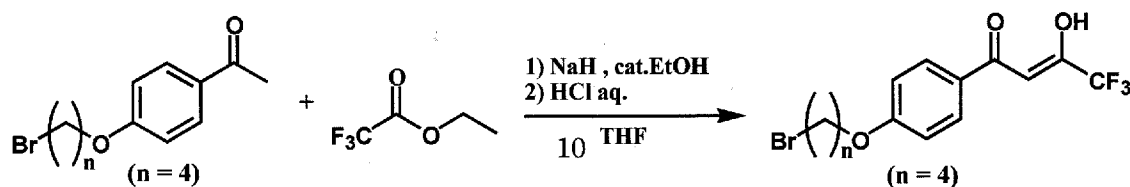
[圖12]



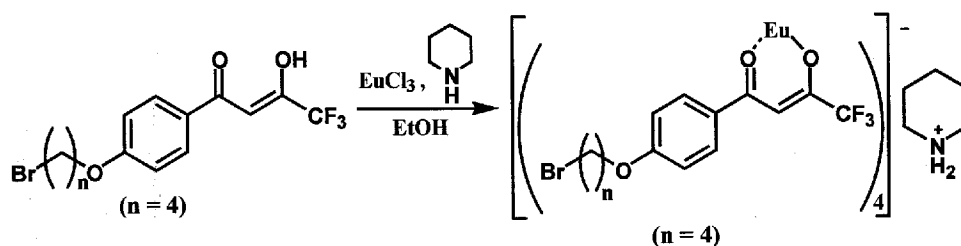
[圖13]



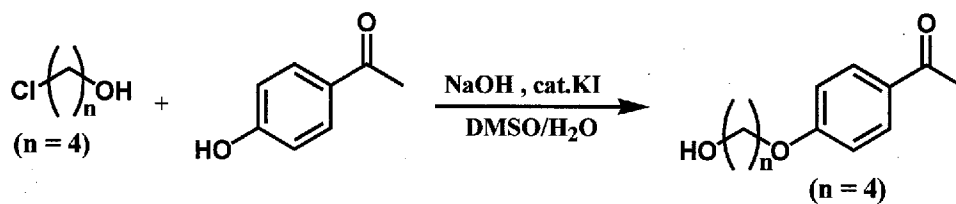
[圖14]



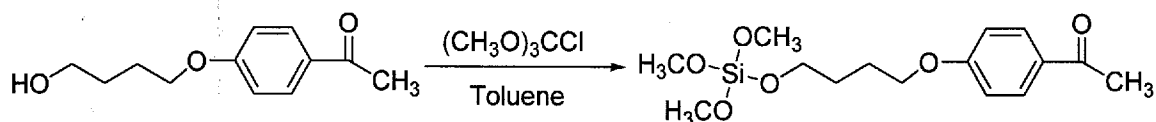
[圖15]



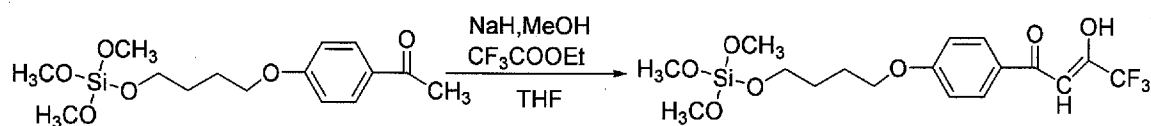
[圖16]



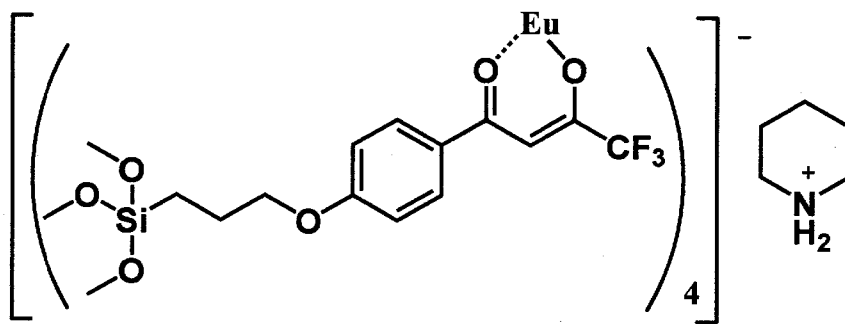
[圖17]



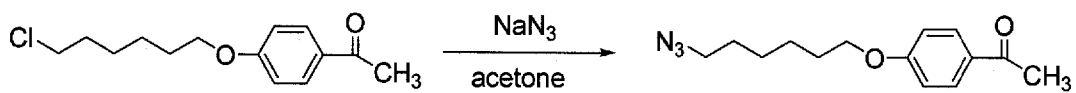
[圖18]



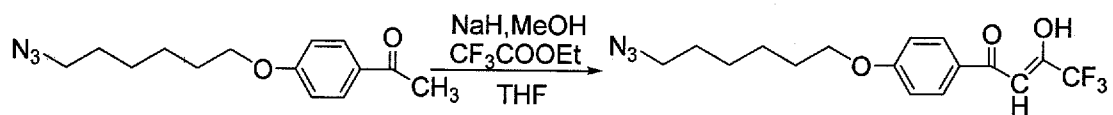
[圖19]



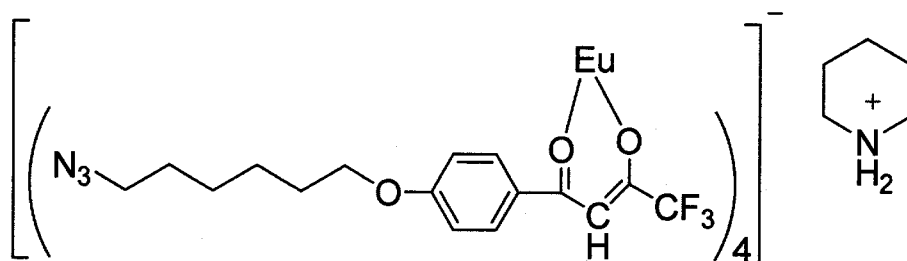
[圖20]



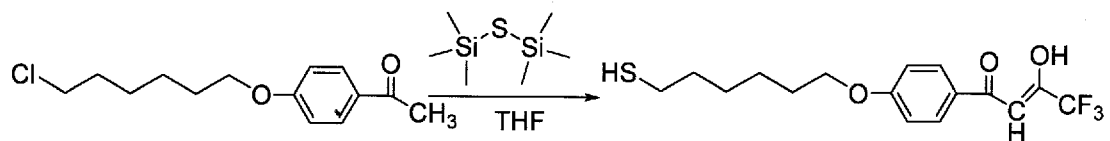
[圖21]



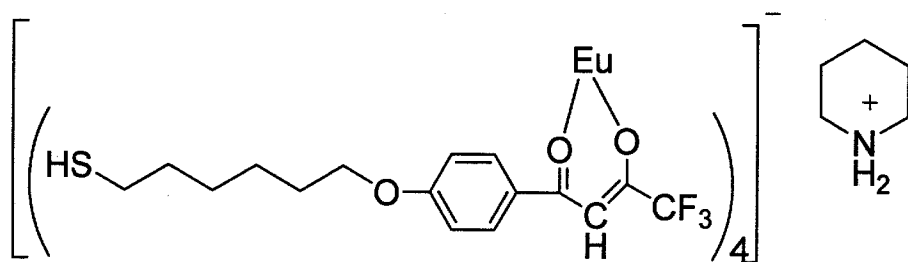
[圖22]



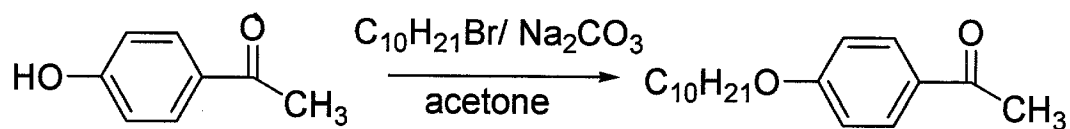
[圖23]



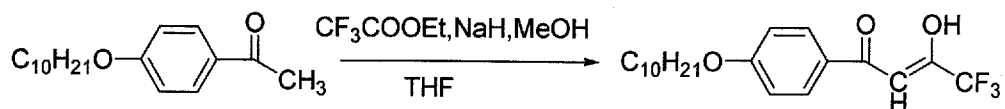
[圖24]



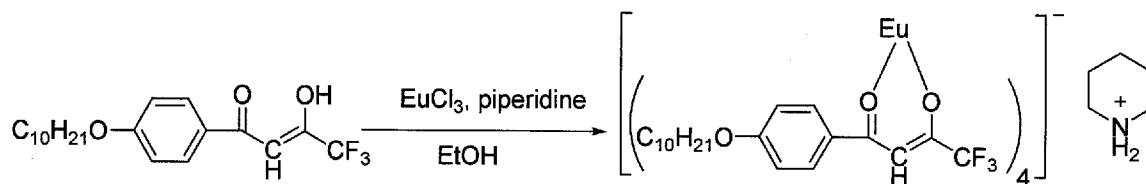
[圖25]



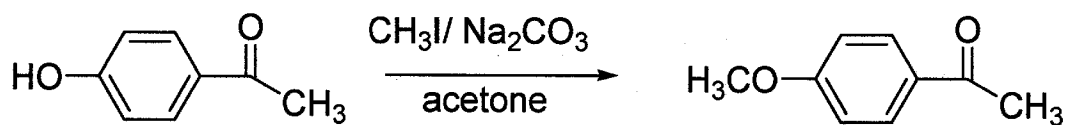
[圖26]



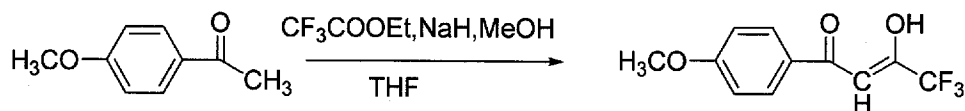
[圖27]



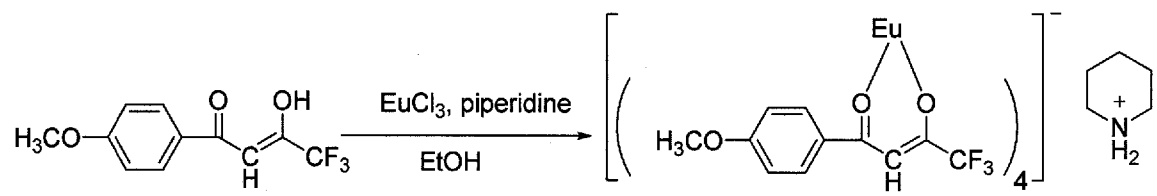
[圖28]



[圖29]



[図30]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/004063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C49/92(2006.01)i, G01N21/88(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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)
C07C49/92, G01N21/88, C07F5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-006085 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 January 1989 (10.01.1989), claim 1; compound 15 (Family: none)	1 2-4
X A	JP 64-026583 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 January 1989 (27.01.1989), claim 1; compound 15 (Family: none)	1 2-4
X A	JP 5-255661 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 05 October 1993 (05.10.1993), claims; example 17 & DE 69101833 T2 & EP 506999 A1 & US 5158703 A	1 2-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 September, 2013 (03.09.13)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/016455 A1 (Kyushu Institute of Technology), 16 February 2006 (16.02.2006), claims 3 to 4, 8 to 9 & CN 1956942 A & JP 3975278 B2 & US 2007/0244308 A1	1-4
A	Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1), 505-515, Publication Date (Web): December 13, 2011, Scheme 1-3	1-4
A	Inorganic Chemistry, 2011, 50(12), 5417-5429, Scheme 1,2	1-4
A	Russian Journal of General Chemistry, May 2012, 82(5), 874-879, Compound VII	1-4
A	JP 5-018910 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 January 1993 (26.01.1993), claims (Family: none)	2-4
A	JP 7-270341 A (NGK Insulators, Ltd.), 20 October 1995 (20.10.1995), claims (Family: none)	2-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C49/92(2006.01)i, G01N21/88(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C49/92, G01N21/88, C07F5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 64-006085 A (三井東圧化学株式会社) 1989. 01. 10, 特許請求の範囲第 1 項, 化合物 15 (ファミリーなし)	1 2-4
X A	JP 64-026583 A (三井東圧化学株式会社) 1989. 01. 27, 特許請求の範囲第 1 項, 化合物 15 (ファミリーなし)	1 2-4
X A	JP 5-255661 A (三井東圧化学株式会社) 1993. 10. 05, 特許請求の範囲, 実施例 17 & DE 69101833 T2 & EP 506999 A1 & US 5158703 A	1 2-4

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03. 09. 2013	国際調査報告の発送日 17. 09. 2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 目代 博茂 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/016455 A1 (国立大学法人九州工業大学) 2006. 02. 16, 請求の範囲第 3-4, 8-9 項 & CN 1956942 A & JP 3975278 B2 & US 2007/0244308 A1	1-4
A	Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1), 505-515, Publication Date (Web): December 13, 2011, Scheme 1-3	1-4
A	Inorganic Chemistry, 2011, 50(12), 5417-5429, Scheme 1, 2	1-4
A	Russian Journal of General Chemistry, May 2012, 82(5), 874-879, Compound VII	1-4
A	JP 5-018910 A (松下電工株式会社) 1993. 01. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-4
A	JP 7-270341 A (日本碍子株式会社) 1995. 10. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2-4