

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4114400号
(P4114400)

(45) 発行日 平成20年7月9日 (2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日 (2008.4.25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 45/72 (2006.01)

C O 7 C 49/12 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 45/72

C O 7 C 49/12

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-151760 (P2002-151760)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成14年5月27日 (2002.5.27)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2003-267908 (P2003-267908A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成15年9月25日 (2003.9.25)	(74) 代理人	100118740
審査請求日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		弁理士 柿沼 伸司
(31) 優先権主張番号	特願2002-2727 (P2002-2727)	(72) 発明者	斉藤 信
(32) 優先日	平成14年1月9日 (2002.1.9)		神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	植田 隆
			神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	谷 隆士
			神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β -ジケトン化合物、その金属錯体および金属化合物の製造方法

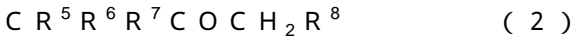
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)



(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^4 は、アルキル基を示す。)で表されるエステル化合物と式(2)



(但し、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^8 は、水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させ、式(3)



(但し、 $R^1 \sim R^3$ および $R^5 \sim R^8$ は、上記と同じ意味を示す。)で表される β -ジケトン化合物を製造する方法において、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドおよび/または1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを用いることを特徴とする β -ジケトン化合物の製造方法。

【請求項2】

ピバリン酸アルキルエステルとピナコロンとをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させ、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを製造する方法において、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドおよび/または1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを用いることを特徴とする2,2,6,6-テトラメチル-3,5-

ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 3】

溶媒使用量がピナコロンの 3 質量倍 ~ 30 質量倍であることを特徴とする請求項 2 に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 4】

アルカリ金属アルコキシド触媒のアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムであることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 5】

アルカリ金属アルコキシド触媒のアルコール部分が 3 級のアルコールであることを特徴とする請求項 4 に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

10

【請求項 6】

アルカリ金属アルコキシド触媒の使用量がピナコロンに対して、1 ~ 10 倍モルであることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【請求項 7】

請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法により 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを合成する工程 1 と 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの反応液に酸を加えて中和し、水を添加して 2 層分離させて 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを油層として分離することにより単離する工程 2 を含むことを特徴とする 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

20

【請求項 8】

酸が硫酸、塩酸および硝酸から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は例えば MOCVD (有機金属化学気相成長法) 原料などの揮発性有機金属錯体の配位子として有用な、 β -ジケトン化合物、特に 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法に関する。

30

【0002】

さらに、その 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを使用した、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法および該金属錯体を使用した金属または金属化合物の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

無機あるいは金属薄膜製造プロセスとして MOCVD は現在広く応用されている。MOCVD 原料としては金属アルコキシドや β -ジケトン錯体等が開発されている。その中で 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンは比較的多種の金属と揮発性錯体をつくる事が知られているが、高価なため工業的にはあまり普及していない。

40

【0004】

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法としては、クライゼン縮合による方法が良く知られている。例えば J. Am. Chem. Soc., 66, 1220 (1944) ではピバリン酸エチルエステルとピナコロン (3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、tert - ブチルメチルケトン) をナトリウムアミド触媒を用いて反応させ 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを収率 28% で合成している。

【0005】

また J. Org. Chem., 27, 1036 (1962) では水素化ナトリウム触媒で

50

ピバリン酸メチルエステルとピナコロンを反応させて 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを収率 60 ~ 70 % で合成している。

【0006】

その他クライゼン縮合反応を用いた 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン合成法の報告例があるが、何れも触媒として金属ナトリウムと同様に取り扱いの困難な水素化ナトリウムやナトリウムアミドを用いており安全上問題があり、またそれに付随した安全対策が必要であり、工業的に用い難い。

【0007】

その他マロン酸クロリドと $t\text{-BuMgCl}$ ($t\text{-Bu}$ は $t\text{ert}$ - ブチル基) とのグリニャール反応による合成法や、 $t\text{-BuCu(Li)SPh}$ との反応による合成法なども報告されているが、-70 程度の極低温が必要で、且つ取り扱いも非常に難しいなど工業的实施には問題がある。

【0008】

このように 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを製造する操作が簡便で安価な工業的に有利な方法はこれまで知られておらず、更なる改善が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、式 (3)



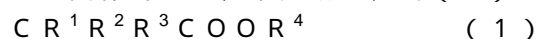
(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ および $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 R^8 は、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。) で表される α - ジケトン化合物を得ることのできる工業的に有利な製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0010】

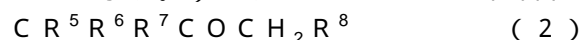
特に、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを簡便かつ安価に得ることが出来る、工業的に有利な製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0011】

より具体的には、本発明は、式 (1)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 R^4 は、アルキル基を示す。) で表されるエステル化合物と式 (2)



(但し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 R^8 は、水素または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。) で表されるケトン化合物とを反応することにより、式 (3) で表される α - ジケトン化合物を製造するに際し、アルカリ金属アルコキシド触媒を使用可能な方法を提供することを課題の一つとする。

【0012】

すなわち、ピバリン酸アルキルエステルとピナコロンを原料として 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを製造するに際し、アルカリ金属アルコキシドを触媒として使用できる方法を提供することを課題の一つとする。

【0013】

また、上記のように製造した 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンと金属塩とを反応させ、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体を製造する方法と提供することを課題の一つとする。

【0014】

また、上記で製造した 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体を用いた金属または金属化合物の製造方法を提供することを課題の一つとする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の従来の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ピバリン酸アルキルエステルとピナコロンとをピバリン酸アルキルエステルを溶媒として使用し、反応当初に

10

20

30

40

50

それ以外の溶媒を使用しないで反応させるかまたはアミド系または尿素系の溶媒中で反応させることにより、取り扱いの容易なアルカリ金属アルコキシド触媒を用いて、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

また、その様にして製造した2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンは、金属塩と反応させることにより、容易に2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体とすることができる。

【0017】

すなわち、本発明は例えば下記の事項からなる。

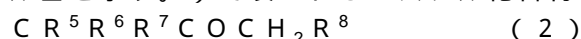
10

【0018】

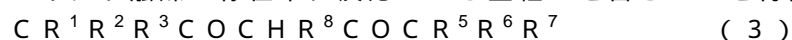
[1] 式(1)



(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^4 は、アルキル基を示す。)で表されるエステル化合物と式(2)



(但し、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^8 は、水素または炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させる工程1を含むことを特徴とする式(3)



20

(但し、 $R^1 \sim R^3$ および $R^5 \sim R^8$ は、上記と同じ意味を示す。)で表される - ジケトン化合物の製造方法。

【0019】

[2] 式(1)



(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^4 は、アルキル基を示す。)で表されるエステル化合物、アミド系溶媒および尿素系溶媒から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を溶媒として使用することを特徴とする[1]に記載の - ジケトン化合物の製造方法。

【0020】

30

[3] ピバリン酸アルキルエステルとピナコロンとをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下に反応させる工程1を含むことを特徴とする2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【0021】

[4] ピバリン酸アルキルエステルを溶媒として使用し、それ以外の溶媒を使用しないで反応させることを特徴とする[3]に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【0022】

[5] 溶媒としてアミド系溶媒または尿素系溶媒を使用することを特徴とする[3]に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

40

【0023】

[6] 溶媒がN, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンおよび1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンから選ばれる溶媒の1種または2種以上であることを特徴とする[5]に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【0024】

[7] 溶媒がN, N - ジメチルホルムアミドおよび/または1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンであることを特徴とする[6]に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【0025】

50

〔 8 〕 溶媒使用量がピナコロンの 3 質量倍 ~ 30 質量倍であることを特徴とする〔 4 〕 ~ 〔 7 〕のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【 0026 】

〔 9 〕 アルカリ金属アルコキシド触媒のアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムであることを特徴とする〔 3 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【 0027 】

〔 10 〕 アルカリ金属アルコキシド触媒のアルコール部分が 3 級のアルコールであることを特徴とする〔 9 〕に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

10

【 0028 】

〔 11 〕 アルカリ金属アルコキシド触媒の使用量がピナコロンに対して、1 ~ 10 倍モルであることを特徴とする〔 3 〕 ~ 〔 10 〕のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

【 0029 】

〔 12 〕 〔 3 〕 ~ 〔 11 〕に記載のいずれかに記載のピバリン酸アルキルエステルとピナコロンとをアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下反応させ 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを合成する工程 1 と 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの反応液に酸を加えて中和し、水を添加して 2 層分離させて 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを油層として分離することにより単離する工程 2 を含むことを特徴とする 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

20

【 0030 】

〔 13 〕 酸が硫酸、塩酸および硝酸から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする〔 12 〕に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法

【 0031 】

〔 14 〕 〔 12 〕または〔 13 〕に記載の製造方法で得られた 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを含む油層から、油層に含まれるピバリン酸アルキルエステル、ピナコロン、溶媒を蒸留により分離回収し、反応に再利用する 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンの製造方法。

30

【 0032 】

〔 15 〕 〔 3 〕 ~ 〔 14 〕のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを製造する工程 1 並びに / 若しくは工程 2 および 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンと金属塩を反応させる工程 3 を含むことを特徴とする 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0033 】

〔 16 〕 金属塩が、金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩およびリン酸塩からなる群の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする〔 15 〕に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

40

【 0034 】

〔 17 〕 金属塩が、金属の塩化物および / または硝酸塩であることを特徴とする〔 16 〕に記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0035 】

〔 18 〕 金属塩の金属が、遷移金属および / またはアルカリ土類金属の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする〔 15 〕 ~ 〔 17 〕のいずれかに記載の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0036 】

50

【 19 】 金属が、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Zr、HfおよびCuからなる群より選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする【 18 】に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0037 】

【 20 】 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンと金属塩との反応において、溶媒として親水性溶媒を使用することを特徴とする【 15 】 ~ 【 19 】のいずれかに記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0038 】

【 21 】 親水性溶媒が炭素数1 ~ 4個のアルコール類であることを特徴とする【 20 】に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

10

【 0039 】

【 22 】 アルコール類がメタノールであることを特徴とする【 21 】に記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0040 】

【 23 】 工程3の反応終了後、水を添加して、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体を析出させて、単離することを特徴とする【 15 】 ~ 【 22 】のいずれかに記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0041 】

20

【 24 】 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体が、金属1原子に対し、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンが2 ~ 4分子配位している金属錯体であることを特徴とする【 15 】 ~ 【 23 】のいずれかに記載の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の製造方法。

【 0042 】

【 25 】 【 15 】 ~ 【 24 】に記載の製造方法により得られた2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体を原料として、金属または金属化合物を製造することを特徴とする金属または金属化合物の製造方法。

【 0043 】

【 26 】 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体を蒸気化して使用することを特徴とする【 25 】に記載の金属または金属化合物の製造方法。

30

【 0044 】

【 27 】 化学気相成長法を用いることを特徴とする【 26 】に記載の金属または金属化合物の製造方法。

【 0045 】

【 28 】 金属または金属化合物が金属酸化物であることを特徴とする【 25 】 ~ 【 27 】のいずれかに記載の金属酸化物の製造方法。

【 0046 】

【 29 】 金属酸化物が金属酸化物被膜であることを特徴とする【 28 】に記載の金属酸化物被膜の製造方法。

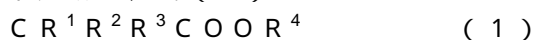
40

【 0047 】

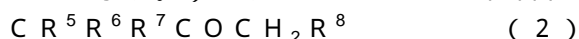
【発明の実施の形態】

以下本発明の詳細について説明する。

本発明は、式(1)



(但し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1 ~ 3のアルキル基を示し、 R^4 は、アルキル基を示す。)で表されるエステル化合物と式(2)



(但し、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に炭素数1 ~ 3のアルキル基を示し、 R^8 は、水素または炭素数1 ~ 4のアルキル基を示す。)で表されるケトン化合物とをアルカリ金属アル

50

コキシド触媒の存在下に反応させ、式 (3)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ および $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、上記と同じ意味を示す。) で表される α -ジケトン化合物を製造することが特徴の一つである。

【 0 0 4 8 】

以下、 α -ジケトン化合物として、特に有用な 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを例として説明する。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法はピバリン酸アルキルエステル及びピナコロンから有機溶媒中でアルカリ金属アルコキシド触媒を用いて、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを製造する方法に関するものである。本発明で用いられるピバリン酸アルキルエステルは、式 (1) の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がメチル基である構造であるが、エステルのアルコール部分である R^4 はアルキル基であれば特に制限はない。通常炭素数 1 個 ~ 6 個のアルキル基であるのが好ましい。例えば、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸イソプロピル、ピバリン酸ブチル等を例示することができる。

【 0 0 5 0 】

R^4 にフェニル基を用いた場合、エステルの反応性自体は向上するものの、脱離するフェノールの酸性が強い為、触媒と反応してアルカリ性の弱いアルカリ金属フェノキシドを生成し、反応を著しく阻害する。

【 0 0 5 1 】

出発原料であるピナコロンは、特に制約はなく市販のものを用いることができる。

【 0 0 5 2 】

本発明の反応は使用する溶媒により反応性が著しく異なるが、反応当初には特別溶媒を使用せず、ピバリン酸アルキルエステルを大量に使用し、溶媒とすることができる。

【 0 0 5 3 】

ピバリン酸アルキルエステル以外の溶媒を使用する場合には、アミド系溶媒または尿素系溶媒を用いると反応が促進される。アミド系溶媒としては、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) があげられ、尿素系溶媒としては、例えば、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (DMI) があげられる。特に、カルボニル基に対し、 α -水素の無い DMF や DMI が溶媒との副反応が抑制できる為好ましい。これらの溶媒は単独でも 2 種以上混合しても使用可能であり、さらに、反応に悪影響が無い限り他の溶媒を併用することは可能であるが (例えば、触媒のアルカリ金属アルコキシドと作用、反応するような溶媒は使用できない。)、アミド系または尿素系以外の溶媒のみを用いると反応性は著しく低下する。使用する溶媒は水を含有していると反応を阻害する為、脱水して使用することが望ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明のピバリン酸アルキルエステルを溶媒として使用する場合の使用量、アミド系または尿素系溶媒の使用量としては、下限値は反応系の撹拌が可能である限り制限されない。また、上限値は特に制限はないが、反応系が希薄すぎると生産性、反応性が低下するので好ましくはない。すなわち、溶媒の使用量は、ピナコロンに対して、0 ~ 50 質量倍使用するのが好ましい。より好ましくは 1 ~ 40 質量倍であり、殊更好ましくは、3 ~ 30 質量倍である。

【 0 0 5 5 】

反応に使用するピバリン酸アルキルエステルの量はピナコロンに対し、0.5 ~ 10 倍モル、好ましくは 1 ~ 5 倍モル、更に好ましくは 1.1 ~ 3 倍モルが使用される。ピバリン酸アルキルエステルに対しピナコロンの量が多すぎると、ピナコロンの自己縮合による影響が大きくなり収率が低下する為好ましくない。逆に多すぎる場合は未反応のピバリン酸アルキルエステルを多量に回収しなくてはならない。しかし、ピバリン酸アルキルエステルを溶媒として使用した場合には、原料としてのピバリン酸アルキルエステルと溶媒のピ

10

20

30

40

50

パリン酸アルキルエステルは反応系内では区別される訳ではないので、ピバリン酸アルキルエステルはピナコロンに対し、10～30質量倍使用されることになる。

【0056】

ピバリン酸アルキルエステルおよびピナコロンの添加方法は特に制限は無く、反応開始前に一括で仕込むことや、先にピナコロンを仕込んでピバリン酸アルキルエステルを徐々に添加する、或いはピバリン酸アルキルエステルとピナコロンを同時に添加することも可能であるが、好ましくはピナコロンの自己縮合を防止する為に、ピバリン酸アルキルエステルがピナコロンよりも反応液中で過剰になるように、先にピバリン酸アルキルエステルを仕込み、ピナコロンを徐々に添加することが望ましい。ピバリン酸アルキルエステルやピナコロンの添加は、そのまま添加してもよいし、使用する溶媒に溶解して添加してもよい。

10

【0057】

反応温度は0～150の範囲内、好ましくは20～100の範囲内であることがよい。反応温度が低い場合は、反応性が悪くなり反応時間が長くなり生産性が低下する。反応温度が高い場合は、アルカリによる溶媒の分解や副反応の促進などの影響により収率が低下する。

【0058】

反応に使用されるアルカリ金属アルコキシド触媒は、どのような化合物でも使用可能であるが、好ましいアルカリ金属はナトリウムまたはカリウムであり、更に好ましくはカリウムが使用される。アルコキシドを形成するアルコールは、炭素数1～6の枝分かれしていてもよいアルキル基を有するモノアルコールが通常用いられるが、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールがあげられる。）、アルキル基の炭素鎖の一部が酸素で置換したアルコキシアルコール（例えば、エチレングリコールのモノアルキルエーテルがあげられる。）でも構わない。好ましくは、3級のアルキル基を有するアルコールがよい。例えばtert-ブトキシカリウムが例示される。

20

【0059】

これらアルカリ金属アルコキシド触媒は単独でも二種以上を任意の割合で組み合わせて使用しても良い。加える塩基の量は、少ない場合は反応性が悪く、また多すぎる場合はアルカリによる溶媒の分解や副反応による収率低下を招く。ピナコロン1モルに対して1～10モルの範囲内とするのがよい。

30

【0060】

ピバリン酸アルキルエステルとピナコロンをアルカリ金属アルコキシド触媒のもとにクライゼン縮合反応することにより2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを合成した場合、生成した2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンはアルキル金属塩として存在する。2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを単離するには、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンのアルカリ金属塩を酸で中和してフリー体化する。

【0061】

使用する酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸、ギ酸、酢酸、などの有機酸、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一スズ、塩化アルミ等のルイス酸が例示できる。好ましくは硫酸、塩酸、硝酸が用いられる。これらの酸成分は単独でも2種以上を任意の割合で組み合わせて使用しても良い。加える酸の量は生成した反応に使用したアルカリ金属アルコキシド触媒に対して当量以上であれば良い。中和時には発熱するので必要に応じて冷却する。

40

【0062】

反応により生成した2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを回収する為に反応液に水を加えて、反応により生成した2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、ピバリン酸アルキルエステル、ピナコロン及び溶媒からなる油層と水、溶媒、及び無機塩からなる水層に2層分離させ、分離回収する。この際2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンはかさ高い疎水性基を持つので殆ど水に溶けない為、抽出助剤が無くても良好な回収率で得られるが、必要ならば炭化水素やエーテル、芳

50

香族炭化水素等を加えて抽出してもよい。

【0063】

このようにして分離した油層は必要に応じて蒸留精製することが可能である。ピバリン酸アルキルエステル、ピナロン及び目的物より低沸点の溶媒は、容易に除去回収し反応に再利用することができる。

【0064】

前記本発明の方法で製造した2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを金属錯体とする方法は特に制限はなく、例えば、Inorganic Synthesis, 11 (1968)、Inorganic Synthesis, 31 (1997)に記載の方法を用いて製造することができるが、通常は有機溶媒中で金属塩と反応させることにより製造できる。

10

【0065】

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体の金属としては、 β -ジケトンと金属錯体を形成できる金属であれば、特に制限はないが、好ましいものは、アルカリ土類金属、希土類金属、Ti、Zr、HfおよびCuである。アルカリ土類金属としては、例えば、Sr、Baがあげられ、希土類金属としては、例えば、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Tm、Ybをあげることができる。

【0066】

また、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンが配位しやすい数から考えて、2 ~ 4 価のイオンとなっている金属が好ましい。配位数は金属イオンがn価であれば、通常n個の2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンが金属1個に配位する。

20

【0067】

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンとの反応に用いる金属塩は、特に制限はないが、無機系のイオンの塩であることが好ましい。例えば、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩をあげることができる。特に好ましくは、硝酸塩、塩化物である。これらの塩は、単独でも混合物として用いてもよい。

【0068】

使用量の比は、金属塩の金属の価数により異なるが、金属の価数がnの場合には、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンを $n \times 0.9 \sim n \times 1.5$ 倍モル使用することが好ましい。

30

【0069】

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオンと金属塩との反応に用いる溶媒は、有機溶媒であれば、特に制限はなく用いることができる。好ましくは金属塩が溶解度を有する溶媒である。従って、極性溶媒、特に親水性の溶媒が好ましく、特に好ましくは、炭素を1個から4個有するアルコール系の溶媒である。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールをあげることができる。

【0070】

反応温度は、溶媒が融けており、沸点までの温度で可能であり、特に室温付近で反応すれば、何ら問題はない。従って、10 ~ 40 の温度が好ましく特に好ましくは15 ~ 35 である。

40

【0071】

反応により得られた2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体は、溶媒が疎水性の場合は濃縮することにより得られるが、通常使用する親水性の溶媒の場合には、水を添加することにより、固体として、析出してくるので、濾過、遠心分離等により単離することが可能である。金属によっては、水を特別添加しなくとも析出してくることもある。

【0072】

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン金属錯体は、公知の化学気相成

50

長法により金属酸化物とすることができる（例えば、第4版実験化学講座13、46頁）。例えば、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン金属錯体を蒸気とし、酸素を含むガスと混合し、加熱することにより、金属酸化物とすることができる。

【0073】

【実施例】

以下、実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0074】

以下の実施例における2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンの定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った（分析条件は下記に示す。）。2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンは和光純薬株式会社の純度95%以上の試薬を純度95%の標準品として用いた。

10

【0075】

<ガスクロマトグラフィー条件>

装置：島津製作所株式会社製 GC-14A

スプリット法（スプリット比60）

カラム：J&W社製 DB-5 0.25mm × 30m 膜厚0.25μ

キャリアーガス：ヘリウム

注入量：1μL

INJ. TEMP. : 250

DET. TEMP. (FID) : 280

20

温度プログラム：50 5min. hold 10 / min. で250 まで昇温

定量方法：内部標準法（内部標準物質：ナフタレン）

【0076】

<実施例1>

DMF 1000g、tert-ブトキシカリウム 135g を2L四つ口フラスコに入れ、メカニカルスターラーで攪拌しながら50 まで加熱し、ピバリン酸メチルエステル 186g を滴下ロートで添加した。その後ピナコロン 80g とDMF 100g を混合した液を滴下ロートで3時間かけて添加し、更に5時間過熱攪拌を続けた。ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが76.5g 生成している事を確認した。（収率52%（ピナコロンベース））

30

【0077】

<実施例2>

実施例1の方法と同様に、溶媒をDMAcに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが47.1g 生成している事を確認した。（収率32%（ピナコロンベース））

【0078】

<実施例3>

実施例1の方法と同様に、溶媒をDMIに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが88.3g 生成している事を確認した。（収率60%（ピナコロンベース））

40

【0079】

<実施例4>

実施例1の方法と同様に、溶媒をNMPに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが58.9g 生成している事を確認した。（収率40%（ピナコロンベース））

【0080】

<実施例5>

実施例1の方法と同様にtert-ブトキシカリウムの量を270gに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが103.0g 生成している事を確認した。（収率70%（ピナコロン

50

ベース))

【0081】

<実施例6>

実施例1の方法と同様にtert-ブトキシカリウムをナトリウムエトキシド81.6gに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが22.1g生成している事を確認した。(収率15%(ピナコロンベース))

【0082】

<実施例7>

実施例1の方法と同様にtert-ブトキシカリウムをtert-ブトキシナトリウム115.2gに変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが61.8g生成している事を確認した。(収率42%(ピナコロンベース))

【0083】

<実施例8>

実施例1の方法と同様に反応温度を90に変えて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが66.2g生成している事を確認した。(収率45%(ピナコロンベース))

【0084】

<実施例9>

実施例1の方法と同様の方法で特別の溶媒を使用しないが、ピバリン酸メチルエステルをDMFと同様の量用いて反応を実施したところ、ガスクロマトグラフィーにより液中2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンが44.2g生成している事を確認した。(収率30%(ピナコロンベース))

【0085】

<例1>

実施例1の方法と同様に溶媒を1,4-ジオキサンに変えて反応したところ収率は1%(ピナコロンベース)であった。

【0086】

<例2>

実施例1の方法と同様に溶媒をアセトニトリルに変えて反応したところ2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンはほとんど生成しなかった。

【0087】

<例3>

実施例1の方法と同様に溶媒をtert-ブチルメチルエーテルに変えて反応したところ収率は2%(ピナコロンベース)であった。

【0088】

<例4>

実施例1の方法と同様に溶媒をトルエンに変えて反応したところ収率は4%(ピナコロンベース)であった。

【0089】

<例5>

実施例1の方法と同様に溶媒をtert-ブタノールに変えて反応したところ2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンはほとんど生成しなかった。

【0090】

<例6>

実施例1の方法と同様に溶媒をジメチルスルホキシドに変えて反応したところ収率は10%(ピナコロンベース)であった。

【0091】

<例7>

10

20

30

40

50

溶媒としてジクロロメタンを使用した場合には *tert*-ブトキシカリウムと混合した段階で、発熱を起こし、目的の反応は進行しなかった。

【0092】

<例8>

実施例7の方法と同様に溶媒をキシレンに変えて反応したところ2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンはほとんど生成しなかった。

【0093】

<比較例1>

実施例1の方法と同様にピバリン酸メチルをピバリン酸フェニルに変えて反応したところ、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンは生成しなかった。

10

【0094】

<実施例10>

実施例1の方法で合成した2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを含む反応液に硫酸74.3gを加え更に水1000gを加えたところ油層と水層に2層分離し、回収した油層をGCにより分析したところ2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンの回収率は99.5%であった。

【0095】

<実施例11>

96%純度のNaOH40.4g(1.01mol)をメタノール1155gに攪拌しながら溶解し、室温まで冷却した。90%純度の2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン180.3g(0.882mol)を少量ずつ添加した。純度85.6%のY(NO₃)₃・6H₂O(定量により純度を求めた。)132g(0.294mol)を1225gのメタノールに溶解して、30分かけて25~28℃で添加した。1時間反応させ、析出した結晶を濾別し、得られた溶液に水3500gを1時間30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌し、得られた結晶を遠心分離により取り出し、乾燥した。トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)イットリウム166.8g(収率89%)を得た。

20

【0096】

<実施例12>

28%純度のナトリウムメチラートメタノール溶液48.6g(0.252mol)をメタノール256gに溶解し、室温まで冷却した。94%純度の2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン49.3g(0.252mol)を攪拌しながら滴下した。純度81.9%のEu(NO₃)₃・6H₂O(定量により純度を求めた。)45.8g(0.084mol)を367gのメタノールに溶解して、30分かけて25~28℃で添加した。1時間反応させ、析出した結晶を濾別し、得られた溶液に水1000gを1時間30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌し、得られた結晶を遠心分離により取り出し、乾燥した。トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ユーロピウム55.2g(収率93.6%)を得た。

30

【0097】

<実施例13>

2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンとして94%純度の2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン49.3g(0.252mol)を用い、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの代わりに純度82.7%のTb(NO₃)₃・6H₂O(定量により純度を求めた。)46.0g(0.084mol)を用いた以外は実施例12と同様の操作により、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム55.2g(収率93.6%)を得た。

40

【0098】

<実施例14>

メタノール177gに攪拌しながら91%の2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン43.7g(0.216mol)を滴下した液に、99%純度のZrCl₄・1

50

2.7 g (0.054 mol) をメタノール 218 g に溶解し、室温に冷却した溶液を 5 分程度で滴下した。1 時間、攪拌、反応させ、水 590 g を 50 分かけて添加し、1 時間攪拌した。20% NaOH 溶液で pH 6.6 に調整し、得られて結晶を遠心分離で取得した。乾燥後、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ジルコニウム 43.9 g (収率 98.2%) を得た。

【0099】

< 実施例 15 >

30% 純度のナトリウムメチラートメタノール溶液 6.6 g (0.0366 mol) をメタノール 67 g に溶解し、室温まで冷却した。91% 純度の 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン 7.41 g (0.0366 mol) を攪拌しながら滴下した。純度 99% の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 4.83 g (0.0183 mol) を 38 g の水に溶解して、添加した。1 時間反応させ、水 100 g を滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌し、得られた結晶を遠心分離により取り出し、乾燥した。ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)バリウム 8.07 g (収率 87.6%) を得た。

【0100】

< 実施例 16 >

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに 99.5% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 3.87 g を用いた以外は実施例 15 と同様の操作を行い、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ストロンチウム 7.28 g (収率 87.7%) を得た。

【0101】

< 実施例 17 >

30% 純度のナトリウムメチラートメタノール溶液 9.31 g (0.0517 mol) をメタノール 53.2 g に溶解し、室温まで冷却した。91% 純度の 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン 10.5 g (0.0517 mol) を攪拌しながら滴下した。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.46 g (0.0259 mol) を添加した。1 時間反応させ、析出結晶を濾集した。結晶をジエチルエーテル 100 g に溶解し、水 100 g で 5 回洗浄した後、乾固した。ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)銅 8.74 g (収率 78.7%) を得た。

【0102】

【発明の効果】

本発明により、取り扱いの容易なアルカリ金属アルコキシドを触媒として用いることが可能となり、温和な条件で、設備的にも多額の投資の必要なしに、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンを安価に製造できる。

【0103】

製造した 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンは金属と配位して錯体を合成可能であり、MOCVD 原料である 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン金属錯体を安価に提供可能となった。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 吉良 優子

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 2 2 5 9 3 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 2 5 9 3 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 2 3 9 8 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 5 5 8 5 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 7 3 0 6 7 (J P , A)
Chemical Abstracts , 1962, Vol.57, 5791f-g

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 45/72
C07C 49/12
CAplus(STN)
CASREACT(STN)
REGISTRY(STN)