



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1636422 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 13

(21) 申请号 02826972. 1

(22) 申请日 2002. 12. 18

(30) 优先权数据

2727/2002 2002. 01. 09 JP

151760/2002 2002. 05. 27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004. 07. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2002/013238 2002. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02003/059858 EN 2003. 07. 24

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 斋藤信 植田隆 谷隆士

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 45/45 (2006. 01)

C07C 45/61 (2006. 01)

C07C 45/77 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 4-225936, 1992. 08. 14, 全文, 特别是权利要求, 【0008】、【0020】、【0021】、【0025】、【0031】、【0042】、【0045】, 实施例 1.

JP 6-73067 A, 1994. 03. 15, 全文, 特别是实施例.

伍越环等. 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮的合成. 化学试剂 13 6. 1991, 13(6), 379, 372 页.

审查员 罗玲

权利要求书 1 页 说明书 10 页

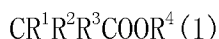
(54) 发明名称

β -二酮化合物的制备方法及其金属配合物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮的方法, 其中包括在不使用其它溶剂且以新戊酸烷基酯作为溶剂的情况下在碱金属醇盐催化剂存在下使新戊酸烷基酯与频哪酮反应, 或在碱金属醇盐催化剂存在下使它们在酰胺型溶剂或脲型溶剂中反应。还公开了一种使用上述方法获得的 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮制备 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮金属配合物的方法。所述制备 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮的方法是一种有利于工业化的方法, 其中碱金属醇盐易于处理, 能够用作由新戊酸烷基酯和频哪酮制备 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮的催化剂。

1. 一种制备下述式 (3) 代表的 β -二酮化合物的方法, 包括步骤 1: 在碱金属醇盐催化剂存在下, 使下述式 (1) 代表的酯化合物与下述式 (2) 代表的酮化合物反应,



其中 R^1 - R^3 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^4 为烷基,



其中 R^5 - R^7 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^8 为氢或 1-4 个碳原子的烷基,



其中 R^1 - R^3 和 R^5 - R^8 的意义与上述定义相同,

其中, 使用选自在羰基的 α 位上没有氢的酰胺型溶剂和在羰基的 α 位上没有氢的脲型溶剂中的至少一种化合物作为溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺和 / 或 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

3. 如权利要求 1 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中式 (1) 代表的化合物是其中 R^1 - R^3 各自为甲基的新戊酸烷基酯, 式 (2) 代表的化合物是其中 R^5 - R^7 各自为甲基且 R^8 为氢的频哪酮, 式 (3) 代表的化合物是其中 R^1 - R^3 和 R^5 - R^7 各自为甲基且 R^8 为氢的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

4. 如权利要求 3 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中溶剂的使用量是基于频哪酮按质量计的 3-30 倍。

5. 如权利要求 3 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中碱金属醇盐催化剂中的碱金属是钠或钾。

6. 如权利要求 5 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中碱金属醇盐催化剂中的醇部分是叔醇。

7. 如权利要求 3 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 其中碱金属醇盐催化剂的使用量是基于频哪酮按摩尔量计的 1-10 倍。

8. 如权利要求 3 所述的制备 β -二酮化合物的方法, 还包括下述步骤 2: 向 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的反应溶液中加入酸以进行中和, 并加入水使该溶液分为两层, 以使 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮作为油层分离出来, 其中所述酸是选自硫酸、盐酸和硝酸的至少一种酸。

β -二酮化合物的制备方法及其金属配合物的制备方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是一项依照 U. S. C. § 111(a) 递交的申请。依照 U. S. C. § 119(e) (1), 本申请享有临时申请 60/384, 393 的申请日, 该临时申请依照 U. S. C. § 111(b) 于 2002 年 6 月 3 日递交。

技术领域

[0003] 本发明涉及适合作为挥发性有机金属配合物配体的 β -二酮化合物的制备方法, 其中有机金属配合物用作例如 MOCVD (金属有机化学气相沉积) 的起始材料, 特别涉及制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法。

[0004] 本发明还涉及使用 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法。

[0005] 发明背景

[0006] 作为生产无机或金属薄膜的方法, MOCVD 已获得广泛应用, 并且已经开发出金属醇盐、 β -二酮配合物等作为 MOCVD 原料。其中, 已经知道 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮能够与多种金属形成挥发性配合物, 但由于这种化合物价格昂贵还未达到工业化普及的程度。

[0007] 使用克来森缩合的方法是普遍公知的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法。例如, 在美国化学学会杂志 (J. Am. Chem. Soc.,) 第 66 期第 1220 页 (1944) 中, 新戊酸乙酯与频哪酮 (3,3-二甲基-2-丁酮, 叔丁基甲基酮) 在氨基钠催化剂催化下反应合成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮, 产率为 28%。该报道中还描述了用乙醇钠使甲基酮与酯进行酰基化反应, 据报道当使用高级酯时反应活性降低。

[0008] 在有机化学杂志 (J. Org. Chem.) 第 27 期第 1036 页 (1962) 中, 新戊酸甲酯与频哪酮以氢化钠为催化剂反应合成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮, 产率为 60-70%。

[0009] 使用克来森缩合反应制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的其它实例也已经报道。但是, 在其中的任何方法中, 氢化钠或氨基钠与使用的其它金属化钠相似都难于处理, 因而存在安全问题。而且, 安全措施在这里是必要的, 因此使用这些方法难于实现工业化。

[0010] 除了上述方法之外, 还报道了利用丙二酰氯与 $t\text{-BuMgCl}$ ($t\text{-Bu}$ 为叔丁基) 的格利雅反应的合成方法和利用丙二酰氯与 $t\text{-BuCu}(\text{Li})\text{SPh}$ 反应的合成方法。但是, 这些方法中必须使用约 -70°C 的极低温度, 并且处理非常困难。因此, 在工业实践方面 also 存在问题。

[0011] 综上所述, 迄今还没有获悉任何其中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮能够通过简单容易的操作以低成本制备的工业化有利的方法, 因此需要进一步的改进。

[0012] 发明目的

[0013] 本发明的目的在于提供一种工业化有利的方法, 其中可以得到以下式

[0014] (3) 代表的 β -二酮化合物:

[0015] $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{COCHR}^8\text{COCR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ (3)

[0016] 其中 $\text{R}^1\text{-R}^3$ 和 $\text{R}^5\text{-R}^7$ 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^8 为氢或 1-4 个碳原子的烷基。

[0017] 具体地说,本发明的目的在于提供一种其中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮能够容易地以低成本获得的工业化有利的方法。

[0018] 更确切地说,本发明的目的在于提供一种制备下述式 (3) 代表的 β -二酮化合物方法,其中碱金属醇盐催化剂能够用于下述式 (1) 代表的酯化合物与下述式 (2) 代表的酮化合物的反应:

[0019] $CR^1R^2R^3COOR^4$ (1)

[0020] 其中 R^1 - R^3 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^4 为烷基,

[0021] $CR^5R^6R^7COCH_2R^8$ (2)

[0022] 其中 R^5 - R^7 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^8 为氢或 1-4 个碳原子的烷基。

[0023] 也就是说,本发明的目的是提供一种以新戊酸烷基酯和频哪酮为原料制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中碱金属醇盐能够用作催化剂。

[0024] 本发明的另一目的是提供一种通过上述制备的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐反应制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法。

[0025] 为了解决与上述现有技术有关的问题,本发明人进行了认真研究,结果发现 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮能够在易于处理的碱金属醇盐催化剂存在下通过新戊酸烷基酯与频哪酮反应合成,其中在反应开始不使用其它溶剂而是以新戊酸烷基酯为溶剂或在酰胺类或脲型溶剂中进行反应。本发明就是在该发现的基础上完成的。

[0026] 此外,本发明人还发现通过由此制备的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐的反应,可以容易地获得 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物。

[0027] 发明概述

[0028] 简而言之,本发明如下所述。

[0029] [1] 一种制备下述式 (3) 代表的 β -二酮化合物的方法,包括步骤 1:在碱金属醇盐催化剂存在下,使下述式 (1) 代表的酯化合物与下述式 (2) 代表的酮化合物反应,

[0030] $CR^1R^2R^3COOR^4$ (1)

[0031] 其中 R^1 - R^3 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^4 为烷基,

[0032] $CR^5R^6R^7COCH_2R^8$ (2)

[0033] 其中 R^5 - R^7 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^8 为氢或 1-4 个碳原子的烷基,

[0034] $CR^1R^2R^3COCHR^8COCR^5R^6R^7$ (3)

[0035] 其中 R^1 - R^3 和 R^5 - R^8 的意义与上述定义相同。

[0036] [2] 根据上述 [1] 所述的制备 β -二酮化合物的方法,其中选自下述式 (1) 代表的酯化合物、酰胺型溶剂和脲型溶剂的至少一种化合物作为溶剂,

[0037] $CR^1R^2R^3COOR^4$ (1)

[0038] 其中 R^1 - R^3 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^4 为烷基。

[0039] [3] 根据上述 [1] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中式 (1) 代表的化合物是其中 R^1 - R^3 各自为甲基的新戊酸烷基酯,式 (2) 代表的化合物是其中 R^5 - R^7 各自为甲基且 R^8 为氢的频哪酮,式 (3) 代表的化合物是其中 R^1 - R^3 和 R^5 - R^7 各自为甲基且 R^8 为氢的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

[0040] [4] 根据上述 [3] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中反应在以新戊酸烷基酯为溶剂且不使用其它溶剂的情况下进行。

[0041] [5] 根据上述 [3] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中酰胺型溶剂和脒型溶剂作为溶剂。

[0042] [6] 根据上述 [5] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中所述溶剂是至少一种选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮的溶剂。

[0043] [7] 根据上述 [6] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺和 / 或 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0044] [8] 根据上述 [4] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中溶剂的使用量是基于频哪酮按质量计的 3-30 倍。

[0045] [9] 根据上述 [3] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中碱金属醇盐催化剂中的碱金属是钠或钾。

[0046] [10] 根据上述 [9] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中碱金属醇盐催化剂中的醇部分是叔醇。

[0047] [11] 根据上述 [3] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中碱金属醇盐催化剂的使用量是基于频哪酮按摩尔计的 1-10 倍。

[0048] [12] 一种制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,包括下述两个步骤,步骤 1 是如上述 [3]-[11] 中任意一项所述,通过在碱金属醇盐催化剂存在下使新戊酸烷基酯与频哪酮反应合成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮;步骤 2 是向 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反应溶液中加入酸以进行中和,并加入水使该溶液分为两层,使得 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮作为油层分离出来。

[0049] [13] 根据上述 [12] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中所述酸为选自硫酸、盐酸和硝酸的至少一种酸。

[0050] [14] 一种制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法,其中包括通过蒸馏分离从在如上述 [12] 或 [13] 所述方法中获得的含 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的油层中回收新戊酸烷基酯、频哪酮和溶剂并再应用于所述反应。

[0051] [15] 一种制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中包括步骤 3:使在如上述 [3]-[14] 中任意一项所述方法中获得的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐反应。

[0052] [16] 根据上述 [15] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述金属盐是选自金属的卤化物、硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐中的至少一种金属盐。

[0053] [17] 根据上述 [16] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述金属盐是金属氯化物和 / 或金属硝酸盐。

[0054] [18] 根据上述 [15] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述金属盐中的金属是选自过渡金属和碱土金属的至少一种金属。

[0055] [19] 根据上述 [18] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述金属盐中的金属是选自碱土金属、稀土金属、Ti、Zr、Hf 和 Cu 的至少一种金属。

[0056] [20] 根据上述 [15] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中亲水性溶剂在 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐的反应中作为溶剂。

[0057] [21] 根据上述 [20] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方

法,其中所述亲水性溶剂是 1-4 个碳原子的醇。

[0058] [22] 根据上述 [21] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述醇是甲醇。

[0059] [23] 根据上述 [15] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中在反应完成后,加入水以使 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物沉淀,随后分离该金属配合物。

[0060] [24] 根据上述 [15] 所述的制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物的方法,其中所述 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物是一种其中 2-4 个 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮分子与 1 个金属原子配位的金属配合物。

[0061] 发明详述

[0062] 本发明详细描述如下。

[0063] 本发明的一个特点是通过在碱金属醇盐催化剂存在下使下述式 (1) 代表的酯化合物与下述式 (2) 代表的酮化合物反应制备下述式 (3) 代表的 β -二酮化合物,

[0064] $CR^1R^2R^3COOR^4$ (1)

[0065] 其中 R^1 - R^3 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^4 为烷基,

[0066] $CR^5R^6R^7COCH_2R^8$ (2)

[0067] 其中 R^5 - R^7 彼此独立地为 1-3 个碳原子的烷基, R^8 为氢或 1-4 个碳原子的烷基,

[0068] $CR^1R^2R^3COCHR^8COCR^5R^6R^7$ (3)

[0069] 其中 R^1 - R^3 和 R^5 - R^8 的意义与上述定义相同。

[0070] 下面,以特别有用的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮作为 β -二酮化合物的实例详细阐述本发明。

[0071] 本发明的优选方法是使用碱金属醇盐催化剂在有机溶剂中由新戊酸烷基酯和频哪酮制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的方法。用于本发明的新戊酸烷基酯具有式 (1) 结构,其中 R^1 - R^3 彼此独立地为甲基, R^4 为该酯的醇部分,对其没有特别限制,只要是烷基就可以。 R^4 优选为 1-6 个碳原子的烷基。这种新戊酸烷基酯的实例包括新戊酸甲酯、新戊酸乙酯、新戊酸异丙酯和新戊酸丁酯。

[0072] 当 R^4 为苯基时,所述酯的活性本身得到增强,但由于释放的苯酚的酸性较强,苯酚与催化剂反应形成低碱性的碱金属酚盐,结果显著抑制了所述反应。

[0073] 对作为原料的频哪酮没有特别限制,任何可商业获得的都可以使用。

[0074] 在本发明反应中,反应活性根据所用的溶剂发生较大变化,并且在反应开始,新戊酸烷基酯通过大量使用可以用作溶剂,不必使用其它溶剂。

[0075] 如果使用除新戊酸烷基酯之外的其它溶剂,优选使用酰胺型溶剂和脲型溶剂,因为这两类溶剂能够促进所述反应。酰胺型溶剂是一种在反应条件下为液态且具有酰胺键的化合物,例如 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 或 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。脲型溶剂是一种在反应条件下为液态且具有脲键的化合物,例如 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮 (DMI)。特别优选 DMF 和 DMI,这是因为氢不处于羰基的 α 位上,而且不会产生任何碳阴离子,因此可以抑制由碳阴离子与酮或酯缩合反应引起的副反应。这些溶剂可以单独使用也可以两种或多种混合物的形式使用。也可以与其它溶剂结合使用,条件是所述反应产生不良影响(例如,不能使用能够对碱金属醇盐催化剂产生作用或与之反应的溶

剂)。但是,如果仅使用了不同于酰胺型和脲型溶剂的溶剂,所述反应活性将显著降低。如果使用的溶剂含有水,所述反应将受到抑制,因此有利的是所述溶剂在使用前脱水。

[0076] 用作溶剂的新戊酸烷基酯的数量下限或酰胺类和脲型溶剂的数量下限没有特别限制,只要反应体系的搅拌切实可行就可以。虽然上述量的上限没有特别限制,但是过于稀释的反应体系降低了生产能力或活性,是不适宜的。因此,以质量为基准,溶剂的优选使用量为基于频哪酮按质量计的 0-50 倍。更优选的使用范围是以质量计的 1-40 倍,特别优选以质量计的 3-30 倍。以摩尔为基准,所述溶剂的优选使用量为频哪酮摩尔量的 0-70 倍。更优选的使用范围是以摩尔计的 0.2-50 倍,特别优选 0.5-20 摩尔倍。

[0077] 新戊酸烷基酯在所述反应中的使用量为基于频哪酮按摩尔计的 0.5-10 倍,优选按摩尔计的 1-5 倍,更优选按摩尔计的 1.1-3 倍。如果频哪酮的量以新戊酸烷基酯为基准过大,那么产率将由于频哪酮自缩合的强烈影响而降低。如果新戊酸烷基酯的量以频哪酮为基准过大,那么必须回收大量的未反应新戊酸烷基酯。但是,当新戊酸烷基酯用作溶剂时,用作原料的新戊酸烷基酯和用作溶剂的新戊酸烷基酯在所述反应体系中是没有差别的,所以新戊酸烷基酯的使用量为基于频哪酮按质量计的 10-30 倍。

[0078] 对于新戊酸烷基酯和频哪酮的加入方法没有特别限制,可以先加入频哪酮然后缓慢加入新戊酸烷基酯,也可以同时加入频哪酮和新戊酸烷基酯。但是,为了避免频哪酮自缩合,优选先加入新戊酸烷基酯然后缓慢加入频哪酮,这样在反应溶液中,新戊酸烷基酯的量应超过频哪酮的量。新戊酸烷基酯和频哪酮可以本身固有的形式加入,也可以在溶于所用溶剂后加入。

[0079] 反应温度有利地在 0-150℃ 范围内,优选 20-100℃。如果反应温度过低,反应活性变差并且反应时间延长,结果造成低生产率。如果反应温度过高,产率在因碱性和副反应发展引起的溶剂分解的影响下降低。

[0080] 作为用于所述反应的碱金属醇盐催化剂,可以使用任何化合物,但是优选的碱金属是钠或钾,更优选钾。作为用于形成醇盐的醇,通常使用具有 1-6 个碳原子烷基的一元醇(其中烷基可以是支链),但是也可以使用多元醇(例如乙二醇或丙二醇)或其中烷基的部分碳链被氧原子替代的烷氧基醇(例如乙二醇的单烷基醚)。优选具有烷基的叔醇。例如,可以提及的有叔丁醇钾。

[0081] 上述碱金属醇盐催化剂可以单独使用或以两种或多种按任意比例组合的方式使用。如果加入的碱量过少,反应活性变差。如果它们的量过大,产率将因碱或副反应引起的溶剂分解而降低。基于 1 摩尔频哪酮计,碱的量优选在 1-10 摩尔范围内。

[0082] 当新戊酸烷基酯与频哪酮在碱金属醇盐催化剂存在下进行克来森缩合反应合成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮时,得到的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮以碱金属盐的形式存在。为了分离 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的碱金属盐用酸中和并因此游离出来。

[0083] 在此应用的酸的实例包括无机酸,例如盐酸、硫酸、硝酸和磷酸;有机酸,例如甲酸和乙酸;和路易斯酸,例如氯化亚铁、三氯化铁、氯化亚锡和氯化铝。优选使用硫酸、盐酸和硝酸。这些酸可以单独使用也可以两种或多种按任意比例组合使用。酸的加入量应足以达到不少于用于所述反应的碱金属醇盐催化剂的当量数。由于中和过程中产生热量,必要时可以进行冷却。

[0084] 为了回收反应形成的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,将水加入反应溶液以将该反应溶液分为油层和水层,其中油层含有反应形成的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、新戊酸烷基酯、频哪酮和溶剂;水层含有水、溶剂和无机盐。由于 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮具有体积较大的憎水基团,它几乎不溶于水,所以即使不使用萃取剂,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮也能够以良好回收率回收。但是,必要时可以加入烃、醚、芳族烃或类似物质进行萃取。

[0085] 必要时,可对上述分离的油层进行蒸馏提纯。沸点低于目标产物的新戊酸烷基酯、频哪酮和溶剂能够容易地回收并再用于所述反应。

[0086] 对由本发明方法制备的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮制备金属配合物的方法没有特别限制。例如,所述金属配合物可通过《无机合成》第 11 期(1968)和《无机合成》第 31 期(1997)描述的方法制备。通常,所述金属配合物可通过 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐在有机溶剂中反应制备。

[0087] 对 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物中的金属没有特别限制,只要能够与 β -二酮化合物一起形成金属配合物的金属即可。这种金属的优选实例包括碱土金属、稀土金属、Ti、Zr、Hf 和 Cu。碱土金属的实例包括 Sr 和 Ba,稀土金属的实例包括 Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tm 和 Tb。

[0088] 考虑到 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮容易配位的分子数,所述金属优选为二价至四价离子的金属。当金属离子为 n 价时,通常 n 个 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮分子与一个金属原子配位。

[0089] 虽然对用于与 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反应的金属盐没有特别限制,但优选无机盐。这种盐的实例包括卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐和高氯酸盐。特别优选硝酸盐和氯化物。这些盐可以单独使用或以混合物形式使用。

[0090] 金属盐与 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的数量比随金属盐中金属的价位变化,但是当所述金属的价位为 n 时,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮优选以 $n \times 0.9$ 至 $n \times 1.5$ 摩尔倍的量使用。

[0091] 作为用于 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮与金属盐反应的溶剂,可以无任何限制地使用有机溶剂。所述溶剂优选是能够溶解所述金属盐的溶剂。因此,优选极性溶剂,特别是亲水性溶剂,并且更优选的是具有 1-4 个碳原子的醇类溶剂。这种溶剂的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、甲氧基乙醇和乙氧基乙醇。

[0092] 所述反应温度应不低于溶剂的熔点且不高于溶剂的沸点。当所述反应在接近室温的温度下进行,不会产生任何麻烦。因此,反应温度优选在 10-40℃ 范围内,特别优选在 15-30℃ 范围内。

[0093] 当溶剂为憎水性时,通过所述反应形成的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物可通过浓缩获得。当溶剂为通常使用的亲水性溶剂时,加水以使金属配合物作为固体沉淀,并通过过滤、离心分离等措施分离该固体。根据金属的类型,金属配合物有时在即使不特别添加水的条件下也能沉淀。

[0094] 通过普遍公知的化学气相沉积(例如,《实验化学讲义 13》(Experimental Chemistry Lectures 13),第 4 版,第 46 页),所述 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物可以转化为金属氧化物。例如,所述 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物通过蒸发

产生蒸汽,该蒸汽与含氧气体混合并加热以得到金属氧化物。

[0095] 这一方法的典型实例是 MOCVD。MOCVD 是一项技术的统称,在该技术中,有机金属化合物在基体附近热分解以进行晶体增长,目前该技术用于形成氧化物如化合物半导体、磁性物质、铁电薄膜和高温超导体晶体。更确切地说,先在真空反应器内加热基体,然后在基体附近送入有机金属化合物气体且必要时送入氧气,通过由高频电源或等离子发电产生的感应加热在基体表面或基体附近进行热分解反应,以在基体表面形成金属膜或氧化物膜。

[0096] 众所周知,β-二酮金属配合物或其衍生物在 MOCVD 中用作起始材料--有机金属化合物,并且所述有机金属化合物的分解能力或蒸发温度可以通过适当选择作为配体的 β-二酮化合物侧链的烃基加以控制。

实施例

[0097] 本发明将参照下列实施例进一步阐述,但是这些实施例不对本发明构成任何限制。

[0098] 在下列实施例中,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的定量检测通过气相色谱分析确定。分析条件如下所述。关于 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,使用由 Wako Junyaku K. K. 生产的纯度不低于 95% 的试剂作为 95% 纯度的标准产品。

[0099] 气相色谱分析条件

[0100] 仪器:GC-14A,由 Shimadzu Seisakusho K. K. 制造;分裂法(分裂比:60)

[0101] 毛细管柱:DB-5,由 J&W Co., 制造,直径 0.25mm×30mm,静止液体厚度:0.25 μ。

[0102] 载气:氦

[0103] 注射量:1 μl

[0104] INJ. 温度:250℃

[0105] DET. 温度(FID):280℃

[0106] 温度程序:50℃下保温 5 分钟,然后以 10℃/分的加热速率加热到 250℃。

[0107] 定量测定方法:内标法(内部标准物质:萘)

[0108] 实施例 1

[0109] 在一个 2 升的四口烧瓶中,放入 1000g DMF 和 135g 叔丁醇钾,并在机械搅拌器的搅拌下将它们加热到 50℃。然后,用滴液漏斗加入 186g 新戊酸甲酯。之后,用滴液漏斗在 3 小时内加入 80g 频哪酮与 100g DMF 的混合溶液,接着在加热下再搅拌 5 小时。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 76.5g(产率:52%(基于频哪酮))2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

[0110] 实施例 2

[0111] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应,但将溶剂改变为 DMAc。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 47.1g(产率:32%(基于频哪酮))2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

[0112] 实施例 3

[0113] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应,但将溶剂改变为 DMI。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 88.3g(产率:60%(基于频哪酮))2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

[0114] 实施例 4

[0115] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为 NMP。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 58.9g (产率 :40% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0116] 实施例 5

[0117] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将叔丁醇钾的量改变为 270g。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 103.0g (产率 :70% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0118] 实施例 6

[0119] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但用 81.6g 乙醇钠代替叔丁醇钾。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 22.1g (产率 :15% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0120] 实施例 7

[0121] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但用 115.2g 叔丁醇钠代替叔丁醇钾。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 61.8g (产率 :42% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0122] 实施例 8

[0123] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将反应温度改变为 90℃。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 66.2g (产率 :45% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0124] 实施例 9

[0125] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但不使用任何特殊溶剂, 只是以与 DMF 数量相同的新戊酸甲酯作为溶剂。通过气相色谱分析证实溶液中生成了 44.2g (产率 :30% (基于频哪酮)) 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮。

[0126] 参考例 1

[0127] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为 1,4-二噁烷。结果产率为 1% (基于频哪酮)。

[0128] 参考例 2

[0129] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为乙腈。结果, 几乎没有 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮生成。

[0130] 参考例 3

[0131] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变叔丁基甲基醚。结果产率为 2% (基于频哪酮)。

[0132] 参考例 4

[0133] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为甲苯。结果产率为 4% (基于频哪酮)。

[0134] 参考例 5

[0135] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为叔丁醇。结果, 几乎没有 2,2,6,6-四甲基 -3,5-庚二酮生成。

[0136] 参考例 6

[0137] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应, 但将溶剂改变为二甲基亚砷。结果产率为 10% (基于频哪酮)。

[0138] 参考例 7

[0139] 以二氯甲烷为溶剂进行实施例 1 的操作。结果,在二氯甲烷与叔丁醇钾混合阶段产生了热量,没有进行需要的反应。

[0140] 参考例 8

[0141] 按照与实施例 7 相同的方式进行反应,但将溶剂改变为二甲苯。结果,几乎没有 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮生成。

[0142] 对比例 1

[0143] 按照与实施例 1 相同的方式进行反应,但用新戊酸苯酯代替新戊酸甲酯。结果,几乎没有 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮生成。

[0144] 实施例 10

[0145] 向按照与实施例 1 相同的方式合成的含有 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的反应溶液中加入 74.3g 硫酸,然后再加入 1000g 水,将该溶液分为油层和水层。回收油层并利用 GC(气相色谱)分析。结果,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的回收率达到 99.5%。

[0146] 实施例 11

[0147] 在搅拌作用下,将 40.4g(1.01mol) 纯度 96% 的 NaOH 溶于 1155g 甲醇中,并将得到的溶液冷却到室温。然后,一点一点地加入 180.3g(0.882mol) 纯度 90% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。在 25-28℃ 的室温下,于 30 分钟内将由 132g(0.294mol) 纯度 85.6% 的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 1225g 甲醇得到的溶液加入该混合物中。进行反应 1 小时,滤出沉淀的晶体。向所得到的溶液中,用 1.5 小时滴入 3500g 水。在所述滴加完成后,搅拌 1 小时。通过离心分离取出形成的晶体并干燥。由此,得到 166.8g(产率:89%) 三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)钇。

[0148] 实施例 12

[0149] 在 256g 甲醇中,溶入 48.6g(0.252mol) 纯度 28% 的甲醇钠甲醇溶液,并将得到溶液冷却到室温。然后,在搅拌下将 49.3g(0.252mol) 纯度 94% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮滴入。在 25-28℃ 的室温下,于 30 分钟内将由 45.8g(0.084mol) 纯度 81.9% 的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 367g 甲醇得到的溶液加入该混合物中。进行反应 1 小时,滤出沉淀的晶体。向所得到的溶液中,用 1.5 小时滴入 1000g 水。在所述滴加完成后,搅拌 1 小时。通过离心分离取出形成的晶体并干燥。由此,得到 55.2g(产率:93.6%) 三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)铕。

[0150] 实施例 13

[0151] 按照与实施例 12 相同的方式得到 55.2g(产率 93.6%) 的三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)铽,但是,使用 49.3g(0.252mol) 纯度 94% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮作为 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,并用 46.0g(0.084mol) 纯度 82.7% 的 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 替代 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 。

[0152] 实施例 14

[0153] 在搅拌作用下,将 43.7g(0.216mol) 纯度 91% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮滴入 177g 甲醇中。然后在大约 5 分钟内,向所得到的溶液中加入通过 12.7g(0.054mol) 纯度 99% 的 $ZrCl_4$ 溶于 218g 甲醇并冷却到室温获得的溶液。在搅拌下进行反应 1 小时,并在 50 分钟内加入 590g 水。然后,搅拌 1 小时。用 20% 的 NaOH 溶液将所得到的溶液的 pH 调整

为 6.6。通过离心分离收集形成的晶体并干燥。由此获得 43.9g(产率:98.2%) 二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)锆。

[0154] 实施例 15

[0155] 在 67g 甲醇中溶入 6.6g(0.0366mol) 纯度 30% 的甲醇钠甲醇溶液,并将得到的溶液冷却到室温。然后,在搅拌下滴入 7.41g(0.0366mol) 纯度 91% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。向该混合物中,加入由 4.83g(0.0183mol) 纯度 99% 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 38g 水得到的溶液。进行反应 1 小时,滴加 100g 水。在所述滴加完成后,搅拌 1 小时。通过离心分离取出形成的晶体并干燥。由此,得到 8.07g(产率:87.6%) 二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)钡。

[0156] 实施例 16

[0157] 按照与实施例 15 相同的方式获得 7.28g(产率 87.7%) 二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)锶,但是用 3.87g 纯度 99.5% 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 替代 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0158] 实施例 17

[0159] 在 53.2g 甲醇中,溶入 9.31g(0.0517mol) 纯度 30% 的甲醇钠甲醇溶液,并将所得到的溶液冷却到室温。然后,在搅拌下滴入 10.5g(0.0517mol) 纯度 91% 的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。接着,加入 6.46g(0.0259mol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。进行反应 1 小时,通过过滤收集沉淀的晶体。将该晶体溶于 100g 乙醚中,用 100g 水洗涤 5 次并蒸发至干燥。由此,获得 8.74g(产率:78.7%) 二(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合)铜。

[0160] 本发明的作用

[0161] 根据本发明,通过使用易于处理的碱金属醇盐催化剂,使在温和条件下以低成本制备 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮成为可能,并且不必在厂房和设备方面投入大量资金。

[0162] 本发明制备的 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮可以与金属配位合成配合物,从而能够以低成本提供 MOCVD 的原料 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金属配合物。