

申請日期	91 年 11 月 13 日
案 號	91133277
類 別	107C 45761

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	β -二酮化合物、其金屬錯合物及金屬化合物之製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 齋藤信 (2) 植田隆 (3) 谷隆士
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣川崎市川崎區千鳥町二番三號昭和電工株式會社川崎生產・技術統括部
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣川崎市川崎區千鳥町二番三號昭和電工株式會社川崎生產・技術統括部 (3) 日本國神奈川縣川崎市川崎區千鳥町二番三號昭和電工株式會社川崎生產・技術統括部
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權日本
日本2002 年 1 月 9 日 2002-002727
2002 年 5 月 27 日 2002-151760☒有主張優先權
☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關做為MOCVD(有機金屬化學氣相成長法)原料等之揮發性有機金屬錯合物之配位基有用之 β -二酮化合物,特別是2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

更有關利用其2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之方法,以及使用該錯合物製造金屬或金屬化合物之方法者。

先行技術中,做為無機或金屬薄膜製造過程之MOCVD現階段被廣泛利用者。做為MOCVD原料者被開發金屬醇鹽、 β -二酮錯合物等者。其中又以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與較多種金屬做成揮發性錯合物者為公知者,惟,價格偏高工業上較不普及。

做為2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法者公知者如藉由克萊森縮合之方法。如: J. Am. Chem. Soc., 66, 1220 (1944) 中以鈉醯胺觸媒使用後反應三甲基乙酸乙酯與頻哪酮(3,3-二甲基-2-庚酮、第三-丁基甲酮)之後以收率28%合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

又, J. Org. chem., 27, 1036 (1962) 中以氫化鈉觸媒使三甲基乙酸甲酯與頻哪酮相互反應後,合成收率60 ~ 70%之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

此外有利用克萊森縮合反應合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮方法之報告例者,惟,所使用任何做為觸媒者均與金屬鈉相同使用不易之氫化鈉、鈉醯胺者其安全上出現問題點,且,務必隨付安全對策,於工業上之使用極為不易。

其他藉由丙二酸氯化物與t-Bu MgCl (t-Bu為第三-丁基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

相互進行格利雅反應之合成法，與 t-BuCa (Li) SPh 相互反應之合成法等亦被揭示之，惟，務必於 -70℃ 之極低溫，且使用極為困難，工業上之實施不易。

目前為止尚未出現可以簡便操作，價廉利於工業用之製造此 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之方法，因此，被期待改良之。

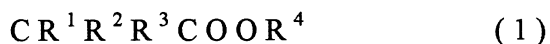
本發明課題之一係為提供一種可取得如式 (3) 所示之 β -二酮化合物之利於工業用之製造方法者。



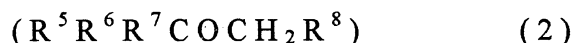
(惟， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 分別為獨立之碳數 1 ~ 3 之烷基、 R^8 為氫或碳數 1 ~ 4 之烷基者)。

特別以提供一種可簡便且價廉取得 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之利於工業用之製造方法者做為課題之一者。

更具體者係本發明以提供一種如式 (1) 所示之酯化合物與式 (2) 所示之酮化合物相互反應後製造式 (3) 所示 β -二酮化合物時可使用鹼金屬醇鹽觸媒之方法者做為課題之一者。



(惟， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別為獨立之碳數 1 ~ 3 烷基者， R^4 為烷基者)



(惟， $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 分別為獨立之碳數 1 ~ 3 烷基、 R^8 為氫或碳數 1 ~ 4 之烷基者)。

亦即，提供一種以三甲基乙酸烷酯與頻哪酮做為原料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

，製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮時，可以鹼金屬醇鹽做為觸媒使用之方法做為課題之一者。

又提供一種使該製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬鹽反應後，製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之方法者為課題之一者。

更提供一種使用該製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之金屬或金屬化合物製造方法做為課題之一者。

本發明者為解決該先行問題點，進行精密研討之結果後發現，三甲基乙酸烷酯與頻哪酮以三甲基乙酸烷酯做為溶劑使用後，於反應時未使用其他溶劑進行反應，或於醯胺系或尿素系溶劑中進行反應後，使用易於使用之鹼金屬醇鹽觸媒後可合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮，進而完成本發明。

另外，該製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮可藉由與金屬鹽反應後，輕易做成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物者。

亦即，本發明如下記事項所成者。

[1] 含有式 (1)



(惟， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別為獨立之碳數1～3之烷基、 R^4 為烷基) 所示之酯化合物與式 (2)



(惟， $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 分別為獨立之碳數1～3烷基、 R^8 為氫或碳數1～4之烷基) 所示之酮化合物相互於鹼金屬醇鹽觸媒之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

油層之三甲基乙酸烷酯、頻哪酮、溶劑後，反應中再利用之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[15] 含有 [3] ~ [14] 任意2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造步驟1及 / 或步驟2以及使2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬鹽相互反應之步驟3者為其特徵之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法。

[16] 金屬鹽由金屬鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽及磷酸鹽所成群之1種或2種以上者為其特徵之 [15] 所載2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物製造方法。

[17] 金屬鹽為金屬之氯化物及 / 或硝酸鹽者為其特徵之 [16] 所載之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物製造方法。

[18] 金屬鹽之金屬為過渡金屬及 / 或鹼土類金屬之1種或2種以上者為其特徵之 [15] ~ [17] 任意2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法。

[19] 金屬為1種或2種以上選自鹼土類金屬、稀土類金屬、Ti、Zr、Hf及Cu所成群者為其特徵之 [18] 所載2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物製造方法。

[20] 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬鹽相互反應中，以親水性溶劑做為溶劑使用者為其特徵之 [15] ~ [19] 任意之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物製造方法。

[21] 親水性溶劑為含有碳數1 ~ 4個之醇類者為其特徵之 [20] 所載2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

[22] 醇類為甲醇者為其特徵之 [21] 所載之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法。

[23] 反應結束後，加水之後，析出 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物，進行單離者為其特徵之 [15] ~ [22] 任意之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法。

[24] 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物當 1 原子金屬時其 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮為 2 ~ 4 分子配位之金屬錯合物者為其特徵之 [15] ~ [23] 任意之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法。

[25] 以藉由 [15] ~ [24] 所載步驟 3 取得 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物做為原料後，製造金屬或金屬化合物者為其特徵之製造金屬或金屬化合物方法。

[26] 使 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物進行蒸氣化後使用者為其特徵之 [25] 所載金屬或金屬化合物之製造方法。

[27] 使用化學氣相成長法者為其特徵之 [26] 所載之金屬或金屬化合物製造方法。

[28] 金屬或金屬化合物為金屬氧化物者為其特徵之 [25] ~ [27] 任意金屬氧化物製造方法。

[29] 金屬氧化物為金屬氧化物被膜者為其特徵之 [28] 所載之金屬氧化物被膜製造方法。

[發明實施之形態]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

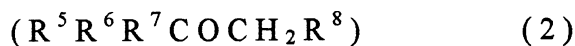
五、發明說明(8)

以下，針對本發明進行詳細說明。

本發明之特徵係式(1)所示酯化合物與式(2)所示酮化合物於鹼金屬醇鹽觸媒之存在下進行反應後製造式(3)所示之 β -二酮化合物者。



(惟， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別為獨立之碳數1~3烷基者， R^4 為烷基)



(惟， $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 分別為獨立之碳數1~3烷基、 R^8 為氫或碳數1~4之烷基者)



(惟， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 為與上述相同意義者)

以下，做為 β -二酮化合物者，特別以有用之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮為例進行說明之。

本發明方法係有關由三甲基乙酸烷酯及頻哪酮之有機溶劑中使用鹼金屬醇鹽觸媒後，製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之方法者。本發明所使用之三甲基乙酸烷酯其式(1)之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 為甲基之結構者，而，酯之醇部份 R^4 只要為烷基者別無限定。一般碳數為1個~6個之烷基者宜。如：三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、三甲基乙酸異丙酯、三甲基乙酸丁酯等例。

使用苯基於 R^4 時，雖提昇酯反應性本體，惟，強化脫離苯酚之酸性，因此，與觸媒反應後，產生鹼性變弱之鹼金屬酚鹽，明顯阻擾反應之進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

基乙酸烷酯太多時務必多量回收未反應之三甲基乙酸烷酯。惟，以三甲基乙酸烷酯做為溶劑使用時，做為原料之三甲基乙酸烷酯與溶劑之三甲基乙酸烷酯並無法於反應系內區別，因此三甲基乙酸烷酯為頻哪酮之10 ~ 30質量倍使用之。

添加三甲基乙酸烷酯及頻哪酮之方法並未特別限定，可於反應開始前一併置入，或先置入頻哪酮再緩緩添加三甲基乙酸烷酯，或可同時加入三甲基乙酸烷酯及頻哪酮，較佳者為防止頻哪酮之自體縮合，先將三甲基乙酸烷酯比頻哪酮較過剩量於反應液中預先置入三甲基乙酸烷酯後，再緩緩加入頻哪酮者。三甲基乙酸烷酯、頻哪酮之添加可直接進行添加，亦可溶於所使用溶劑後再行添加者。

反應溫度以0℃ ~ 150℃者宜，較佳者為20 ~ 100℃。當反應溫度低時，其反應性變差，反應時間變長，而降低生產性。反應溫度高則藉由鹼分解溶劑，促進副反應等之影響下降低收率。

反應所使用之鹼金屬醇鹽觸媒可使用任何化合物，惟，較理想之鹼金屬或鈉或鉀者，更佳以鉀為最佳使用者。形成醇鹽之醇一般使用具有碳數1 ~ 6分枝亦可之烷基的單醇者，而亦可為多價醇（如：乙二醇、丙二醇、）、烷基之部份碳鏈被氧取代之烷氧基醇（如：乙二醇之單烷醚例者。）。較佳者以具有3級烷基之醇。如：第三-丁氧基鉀之例者。

此等鹼金屬醇鹽觸媒可單獨使用，亦可任意比例組合

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(11)

二種以上使用之。鹽基添加量少時反應性變差，反之，太多時將藉由鹼分解溶劑，促進副作用導致收率降低。較理想者為1莫耳頻哪酮之1~10莫耳者宜。

以三甲基乙酸烷酯與頻哪酮做為鹼金屬醇鹽觸媒之基源藉由克萊森縮合反應後合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮時，所生成之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮做成烷基金屬鹽存在之。單離2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮時以酸中和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之鹼金屬鹽後，做成自由體化。

所使用之酸如：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸等礦酸、蟻酸、醋酸等有機酸、氯化亞鐵、氯化鐵、氯化亞錫、氯化鋁等路易士酸例者。較佳者以硫酸、鹽酸、硝酸使用之。此等酸成份可單獨使用，亦可任意比例組合2種以上者使用之。酸添加量只要針對所生成反應所使用鹼金屬醇鹽觸媒之當量以上者即可。中和時產生熱，因此，必要時進行冷卻。

為回收反應生成之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、於反應液中加水後，分離呈反應生成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、三甲基乙酸烷酯、頻哪酮及溶劑所成之油層以水、溶劑、與無機鹽所成之水層之2層分離，進行分離回收。此時2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮具高容積疏水性基，因此，幾乎不溶於水，即使無萃取助劑亦可取得理想回收率，而必要時亦可添加烴基、醚、芳香族烴基等進行萃取之。

如此分離之油層可於必要時進行蒸餾精製。低於三甲基乙酸烷酯、頻哪酮及目的物沸點之溶劑易於去除回收，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

可於反應再行利用之。

以該本發明之方法所製造之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮做成金屬錯合物之方法並無特別限定，一般可利用如：Inorganic Synthesis, 11 (1968)，Inorganic Synthesis, 31 (1997) 所載方法進行製造者，通常於有機溶劑中藉由金屬鹽反應後可製造之。

做為2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之金屬者只要可形成 β -二酮與金屬錯合物之金屬即可，無特別限定，較佳者為鹼土類金屬、稀土類金屬、Ti、Zr、Hf及Cu者。做為鹼土類金屬例者如：Sr、Ba例、稀土類金屬例如：Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Tm、Tb例。

又，考量2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之易配位數又以2~4價離子所成之金屬者宜。配位數只要其金屬離子為n價即可，一般n個2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮於1個金屬中進行配位之。

與2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮相互反應時所使用之金屬鹽並無特別限定，通常以無機系之離子鹽者宜。如：鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、過氯酸鹽例者。特別以硝酸鹽、氯化物為更佳者。此等鹽可單獨或以混合物使用之。

使用量之比依其金屬鹽之金屬價數而異，當金屬價數為n時，2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮使用 $n \times 0.9 \sim n \times 1.5$ 倍莫耳者宜。

2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬相互反應時所使用之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

溶劑只要是有機溶劑者即可，未特別限定均可使用之。理想之金屬鹽為具有溶解度之溶劑者。因此，以極性溶劑，特別是親水性溶劑為理想者，特別佳者為具1~4個碳之醇系溶劑者。如：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、甲氧基乙醇、乙氧基乙醇之例者。

反應溫度只要溶劑熔融，可達沸點之溫度者，特別於室溫附近進行反應者即可。因此，以10℃~40℃者宜，特別以15℃~35℃為最佳。

藉由反應取得之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物其溶劑為疏水性時，可藉由濃縮取得，惟，使用一般親水性溶劑時，添加水後，做成固體，析出因此藉由過濾、離心分離後可進行單離。藉由金屬未特別加未亦可析出。

2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物依公知之化學氣相成長法後可做成金屬氧化物（如：第4版實驗化學講座13、46頁）。如：以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物做為蒸氣、與含氧氣體混合後，藉由加熱可做成金屬氧化物。

[實施例]

以下，代表實施例，惟，本發明並不限於實施例者。

以下實施例中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之定量係利用氣體層析法進行者（分析條件如下所示。）。2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮係以和光純藥股份公司純度95%以上之試藥做為純度95%之標準品使用之。

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

<氣體層析法條件>

裝置：島津製作所股份公司製 GC-14A split法(split比 60)

柱體：J&W社製 DB-5 0.25mm ϕ $\times$ 30m 膜厚 0.25 μ

擔載氣體：氮

注入量：1 μ L

JNJ. TEMP. : 250°C

DET. TEMP. (FID) : 280°C

溫度程序：50°C $\rightarrow$ 5min. hold $\rightarrow$ 10°C/min. 昇溫至 250°C

定量方法：內部標準法 (內部標準物質：萘)

<實施例1>

於 2L 四口燒瓶中置入 1000g DMF、135g 第三-丁氧基鉀，以機械式攪拌機進行攪拌之同時加熱至 50°C 後，以滴入漏斗加入 186g 之三甲基乙酸甲酯。再以滴入漏斗以 3 小時滴入 80g 頻哪酮與 100g DMF 之混合液，更持續 5 小時過熱攪拌。藉由氣體層析法確定生成 76.5g 之液中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率 52% (頻哪酮基劑))

<實施例2>

與實施例 1 相同同法，變更溶劑為 DMAc 進行反應後，藉由氣體層析法確定生成 47.1g 之液中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率 32% (頻哪酮基劑))

<實施例3>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

與實施例1同法，變更溶劑為DMI進行反應後，藉由氣體層析法確定生成88.3g之液中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率60%(頻哪酮基劑))

<實施例4>

與實施例1同法，變更溶劑為NMP進行反應後，藉由氣體層析法確定生成58.9g之液中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率40%(頻哪酮基劑))

<實施例5>

與實施例1同法，變更第三-丁氧基鉀之量為270g進行反應後，藉由氣體層析法確定生成103.0g之液中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率70%(頻哪酮基劑))

<實施例6>

與實施例1同法，變更第3-丁氧基鉀為81.6g之鈉乙醇鹽進行反應後，藉由氣體層析法確定生成22.1g之液中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率15%(頻哪酮基劑))

<實施例7>

與實施例1同法，變更第三-丁氧鉀為115.2g之第三-丁氧基鈉進行反應後，藉由氣體層析法確定生成61.8g之液中2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率42%(頻哪酮基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

劑))

<實施例 8>

與實施例 1 同法，變更反應溫度為 90℃ 進行反應後，藉由氣體層析法確定生成 66.2g 之液中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率 45% (頻哪酮基劑))

<實施例 9>

與實施例 1 同法，未使用特別溶劑，而，三甲基乙酸甲酯與 DMF 使用相同量進行反應後，藉由氣體層析法生成 44.2g 之液中 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。(收率 30% (頻哪酮基劑))

<例 1>

與實施例 1 同法，變更溶劑為 1,4-二氧化環進行反應後，收率為 1% (頻哪酮基劑) 者。

<例 2>

與實施例 1 同法，變更溶劑為乙腈進行反應後，幾乎未生成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

<例 3>

與實施例 1 同法，變更溶劑為第三-丁氧基甲醚進行反應後，收率為 2% (頻哪酮基劑)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

<例 4>

與實施例 1 同法，變更溶劑為甲苯進行反應後，收率為 4%（頻哪酮基劑）者。

<例 5>

與實施例 1 同法，變更溶劑為第三-丁酮進行反應後，幾乎未生成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

<例 6>

與實施例 1 同法，變更溶劑為二甲亞碲進行反應後，收率為 10%（頻哪酮基劑）者。

<例 7>

使用做為溶劑之二氯甲烷時，於混合第三-丁氧基鉀之階段下產生發熱、無法進行目的之反應。

<例 8>

與實施例 7 同法，變更溶劑為二甲苯進行反應後，幾乎未生成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

<比較例 1>

與實施例 1 同法變更三甲基乙酸甲酯為三甲基乙酸苯酯進行反應後，未生成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(18)

<實施例10>

含實施例1方法所合成之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之反應液中加入74.3g 硫酸, 更加入1000g 水、呈油層與水層之2層分離後, 藉由GC分析所回收之油層後, 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之回收率為99.5%。

<實施例11>

將96% 純度之NaOH (40.4g) (1.01莫耳) 於1155g 之甲醇中進行攪拌之同時溶解後, 進行冷卻至室溫。少量漸次添加180.3g (0.882莫耳) 之90% 純度2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。將132g (0.294莫耳) 之純度85.6% $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (藉由定量求取純度) 溶解於1225g 之甲醇後, 於25 ~ 28℃以30分鐘之時間進行添加。反應1小時後進行濾別析出之結晶, 於取得溶液中以1小時30分鐘滴入3500g 水。滴畢後, 攪拌1小時後, 藉由離心分離取出所取得之結晶, 進行乾燥之。取得166.8g (收率89%) 之三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 鉍。

<實施例12>

將48.6g (0.252莫耳) 之28% 純度鈉甲基化甲醇溶液溶於256g 之甲醇, 冷卻至室溫。攪拌之同時滴入49.3g (0.252莫耳) 之94% 純度2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。將45.8g (0.084莫耳) 之純度81.9% $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (定量求取純度) 溶於367g 之甲醇, 於25 ~ 28℃下以30分鐘進行添加。反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

1小時後，濾別析出之結晶，於取得溶液中以1小時30分鐘滴入1000g 之水。滴畢後，攪拌1小時後，藉由遠心分離取出所取得之結晶，進行乾燥之。取得55.2g (收率93.6%) 之三2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 銻。

<實施例13>

使用做為2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之49.3g (0.252莫耳) 94% 純度之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、46.0g (0.084莫耳) 之純度82.7% Tb (NO₃)₃ · 6H₂O (定量求取純度) 取代Eu (NO₃)₃ · 6H₂O 使用之外，與實施例12同法操作後，取得55.2g (收率96.3%) 之三 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 銻。

<實施例14>

於177g甲醇中攪拌同時滴入43.7g (0.216莫耳) 91% 之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之液中將12.7g (0.054莫耳) 之99% 純度ZrCl₄溶於218g甲醇後，室溫下以5分鐘之時間滴入冷却溶液。1小時之攪拌，反應後，以50分鐘進行添加590g 之水，再攪拌1小時。以20% NaOH溶液進行調整pH呈6.6，遠心分離下取得該結晶。乾燥之後，取得43.9g (收率98.2%) 之四 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 銻。

<實施例15>

於67g甲醇中溶解6.6g (0.366莫耳) 之30% 純度鈉甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

化甲醇溶液後，冷卻至室溫。於攪拌之同時滴入7.41g (0.0366莫耳) 91% 純度之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。於38g水中溶解4.83g (0.0183莫耳) 之純度99% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，進行添加。反應1小時後滴入100g水，滴畢後，攪拌1小時，藉由遠心分離取出該結晶，進行乾燥之。取得8.07g (收率87.6%) 之雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 鋇。

<實施例16>

以3.87g之99.5% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 取代 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 使用之外，與實施例15同時操作後，取得7.28g (收率87.7%) 之雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 銣。

<實施例17>

於53.2g甲醇中溶解9.31g (0.0517莫耳) 30% 純度之鈉甲基化甲醇溶液，冷卻至室溫。攪拌之同時滴入10.5g (0.0517莫耳) 91% 純度之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。添加6.46g (0.0259莫耳) 之 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。反應1小時後濾集析出結晶。使結晶溶於100g二乙醚，以100g水進行5次洗淨，進行乾固。取得8.74g (收率78.7%) 之雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合) 銅。

[發明效果]

本發明可以易於使用之鹼金屬醇鹽做為觸媒用之，於溫和條件下，無需大額投資之設備，可以廉價製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮。

所製造之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬配位後可合成錯合物，可廉價提供MOCVD原料之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

 β -二酮化合物、其金屬錯合物及金屬化合物之製造方法

本發明係提供一種以三甲基乙酸烷酯與頻哪酮做為原料進行製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮時，可以鹼金屬醇鹽做為觸媒使用之有利於工業上製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之方法做為課題者。

又，提供一種利用其製造2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之方法，利用該金屬錯合物製造金屬氧化物之方法做為課題者。

將三甲基乙酸烷酯與頻哪酮以三甲基乙酸烷酯做為溶劑後，未使用其他溶劑下，進行反應，或於鹽胺系或尿素系溶劑中進行反應後，使用易於使用之鹼金屬醇鹽觸媒後可合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮，進而可解決該課題。

英文發明摘要（發明之名稱：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



五、發明說明 (4)

存在下進行反應之步驟 1 為其特徵之式 (3)



(惟, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 為與上述意義相同者) 所示之 β -二酮化合物之製造方法。

[2] 以至少 1 種以上選自式 (1)



(惟, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別為獨立之碳數 1 ~ 3 烷基、 R^4 為烷基) 所示之酯化合物、醯胺系溶劑及尿素系溶劑之化合物做為使用者為其特徵之 [1] 所載 β -二酮化合物之製造方法。

[3] 式 (1) 所示化合物其 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 為甲基之三甲基乙酸烷酯者, 式 (2) 所示化合物其 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 為甲基及 R^8 為氫之頻哪酮者, 式 (3) 所示化合物其 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 為甲基及 R^8 為氫之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮者為其特徵之 [1] 所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[4] 以三甲基乙酸烷酯做為溶劑使用後, 未使用其他溶劑下進行反應者為其特徵之 [3] 所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[5] 使用醯胺系溶劑或尿素系溶劑做為溶劑者為其特徵之 [3] 所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[6] 溶劑為至少 1 種或 2 種以上選自 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮之溶劑者為其特徵之 [5] 所載之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮製造方法。

[7] 溶劑為 N,N-二甲基甲醯胺及 / 或 1,3-二甲基-2-

五、發明說明 (5)

咪唑啉酮者為其特徵之 [6] 所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[8] 溶劑使用量為頻哪酮之 3 質量倍 ~ 30 質量倍者為其特徵之 [4] ~ [7] 中任意所載之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[9] 鹼金屬醇鹽觸媒之鹼金屬為鈉或鉀者為其特徵之 [3] ~ [8] 中任意所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[10] 鹼金屬醇鹽觸媒之醇部份為 3 級醇者為其特徵之 [9] 所載之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法。

[11] 鹼金屬醇鹽觸媒之使用量為頻哪酮之 1 ~ 10 倍莫耳者為其特徵之 [3] ~ [10] 任意之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮製造方法。

[12] 含 [3] ~ [11] 任意三甲基乙酸烷酯與頻哪酮於鹼金屬醇鹽觸媒之存在下進行反應合成 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之步驟 1 與加入醇於 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反應液中進行中和後，加水呈 2 層分離後，以 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮做成油層分離後進行單離之步驟 2 者為其特徵之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮製造方法。

[13] 酸為至少 1 種或 2 種以上選自硫酸、鹽酸及硝酸者為其特徵之 [12] 所載 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮製造方法。

[14] 由含 [12] 或 [13] 之製造方法所取得之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之油層藉由蒸餾分離回收含於

五、發明說明(9)

啓始原料之頻哪酮未特別限定，可使用市販者。

本發明反應依所使用溶劑其反應性明顯不同，反應時未特別使用溶劑，使用大量三甲基乙酸烷酯可做成溶劑。

使用三甲基乙酸烷酯以外之溶劑時，與使用醯胺系溶劑或尿素系溶劑之反應被促進之。做為醯胺系溶劑者如：N,N-二甲基甲醯胺 (DMF)、N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 例者，做為尿素系溶劑者如：1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (DMI) 之例者。特別針對羧基，可抑制 α -無氫之 DMF、DMI 與溶劑之副反應極為理想。此等溶劑可單獨使用，亦可混合2種以上者使用之，更於無不良影響下雖可併用其他溶劑，(如：與觸媒鹼金屬醇鹽之作用，反應之溶劑不可使用之。)，使用醯胺系或尿素系以外溶劑後明顯降低反應性。所使用溶劑若含水則阻礙反應，因此，以進行脫水後再行使用者宜。

以本發明三甲基乙酸烷酯做為溶劑使用之使用量，做為醯胺系或尿素系溶劑之使用量者該下限值只要可攪拌反應系範圍下並未特別限定。另外，上限值並無特別限定，一般反應太稀薄時，則生產性、反應性將降低因此不理想。亦即，溶劑之使用量為頻哪酮之0 ~ 50質量倍使用者宜。更佳者為1 ~ 40質量位、特別以3 ~ 30質量倍為最理想者。

反應所使用之三甲基乙酸烷酯之量為頻哪酮之0.5 ~ 10倍莫耳者宜，較佳者為1 ~ 5倍莫耳，更佳者為1.1 ~ 3倍莫耳使用之。針對三甲基乙酸烷酯其頻哪酮量太多時則受頻哪酮之自己縮合影響大而降低收率為不理想者。反之三甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

第91133277號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國95年9月20日修正

1. 一種 β -二酮化合物之製造方法，其特徵係含有使式
(1)



(惟， $R^1 \sim R^3$ 分別為獨立之碳數1~3之烷基、 R^4 為烷基)
所示之酯化合物，與式 (2)



(惟， $R^5 \sim R^7$ 分別為獨立之碳數1~3烷基、 R^8 為氫或碳數1~4之烷基) 所示之酮化合物於溶劑及鹼金屬醇鹽觸媒存在下進行反應之步驟，其中溶劑使用量為式(2)的酮化合物的0質量倍~50質量倍，鹼金屬醇鹽觸媒之使用量對於式(2)的酮化合物而言為1~10倍莫耳之步驟1，而得式
(3)



(惟， $R^1 \sim R^3$ 及 $R^5 \sim R^8$ 與上述意義為相同者) 所示之 β -二酮化合物。

2. 如申請專利範圍第1項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該方法係以至少一種以上選自式 (1)



(惟， $R^1 \sim R^3$ 分別為獨立之碳數1~3烷基、 R^4 為烷基)
所示之酯化合物、醯胺系溶劑及尿素系溶劑之化合物做為溶劑使用者。

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第1項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該式(1)所示化合物中 $R^1 \sim R^3$ 為甲基之三甲基乙酸烷酯者，式(2)所示化合物中 $R^5 \sim R^7$ 為甲基及 R^8 為氫之頻哪酮者，式(3)所示化合物中 $R^1 \sim R^7$ 為甲基及 R^8 為氫之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮者。

4. 如申請專利範圍第3項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該方法係以三甲基乙酸烷酯做為溶劑使用，在未使用其他溶劑下進行反應者。

5. 如申請專利範圍第3項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該方法係以醯胺系溶劑或尿素系溶劑做為溶劑使用。

6. 如申請專利範圍第5項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該溶劑為1種或2種以上選自N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮以及1,3-二甲基-2-咪唑啉酮者。

7. 如申請專利範圍第6項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該溶劑為N,N-二甲基甲醯胺及 / 或1,3-二甲基-2-咪唑啉酮者。

8. 如申請專利範圍第4項至第7項中任一項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該溶劑之使用量為頻哪酮之3質量倍~30質量倍者。

9. 如申請專利範圍第3項至第7項中任一項之 β -二酮化合物之製造方法，其中該鹼金屬醇鹽觸媒之鹼金屬為鈉或鉀者。

10. 如申請專利範圍第9項之 β -二酮化合物之製造方

六、申請專利範圍

法，其中該鹼金屬醇鹽觸媒之醇部份為3級醇者。

11. 如申請專利範圍第3至7項中任一項之 β -二酮化合物製造方法，其中該鹼金屬醇鹽觸媒之使用量為頻哪酮之1~10倍莫耳者。

12. 一種2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法，其特徵係含有如申請專利範圍第3項至第11項中任一項之使三甲基乙酸烷酯與頻哪酮於溶劑及鹼金屬醇鹽觸媒存在下反應，其中溶劑使用量為式(2)的酮化合物的0質量倍~50質量倍，鹼金屬醇鹽觸媒之使用量對於式(2)的酮化合物而言為1~10倍莫耳下合成2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之步驟1及於2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反應液中加入酸進行中和，添加水分離2層，以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮做為油層加以分離，藉此進行單離之步驟2者。

13. 如申請專利範圍第12項之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法，其中該酸係1種或2種以上選自硫酸、鹽酸及硝酸者。

14. 一種2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之製造方法，其特徵係由含有如申請專利範圍第12項或第13項之製造方法所取得之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之油層，藉由蒸餾進行含於油層之三甲基乙酸烷酯、頻哪酮、溶劑之分離回收，於反應中再利用之。

15. 一種2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法，其特徵係包含製造如申請專利範圍第3項至第14項中任一項之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮之步驟1，及 / 或步驟

六、申請專利範圍

2, 以及使 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬鹽反應之步驟 3 者。

16. 如申請專利範圍第 15 項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該金屬鹽為金屬鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽及磷酸鹽所成群 1 種或 2 種以上者。

17. 如申請專利範圍第 16 項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該金屬鹽為金屬之氯化物及 / 或硝酸鹽者。

18. 如申請專利範圍第 15 項至第 17 項中任一項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該金屬鹽之金屬為過渡金屬及 / 或鹼土類金屬之 1 種或 2 種以上者。

19. 如申請專利範圍第 18 項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該金屬為 1 種或 2 種以上選自鹼土類金屬、稀土類金屬、Ti、Zr、Hf 及 Cu 所成群者。

20. 如申請專利範圍第 15 至 17 項中任一項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮與金屬鹽之反應中, 係以親水性溶劑做為溶劑使用之。

21. 如申請專利範圍第 20 項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該親水性溶劑為含有 1 ~ 4 個碳之醇類者。

22. 如申請專利範圍第 21 項之 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法, 其中該醇類為甲醇者。

六、申請專利範圍

23. 如申請專利範圍第15至17項中任一項之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法，其中該方法係於反應結束後，添加水析出2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物，進行單離者。

24. 如申請專利範圍第15至17項中任一項之2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物之製造方法，其中於該2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮金屬錯合物中，相對於1原子金屬其2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮為2~4分子配位者。

訂