世界知的所有権機関
国際事務局

**PCT**

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | |
|---|---|---|---|
| (51) 国際特許分類6<br>**C07F 1/12, 15/00** | **A1** | (11) 国際公開番号 | **WO99/16773** |
| | | (43) 国際公開日 | 1999年4月8日(08.04.99) |

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04267

(22) 国際出願日 1998年9月21日(21.09.98)

(30) 優先権データ
特願平9/303275 1997年9月30日(30.09.97) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
大研化学工業株式会社
(DAIKEN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]
〒536-0011 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
原田昭雄(HARADA, Akio)[JP/JP]
岡本芳樹(OKAMOTO, Yoshiki)[JP/JP]
〒536-0011 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
大研化学工業株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 三木久巳(MIKI, Hisami)
〒591-8031 大阪府堺市百舌鳥梅北町3丁125番地の211
Osaka, (JP)

(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **METAL ACETYLIDE COMPOUND AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME**

(54)発明の名称 金属アセチリド化合物およびその製造方法

**(57) Abstract**

A novel compound which is used as an organic metal complex for metal pastes and the like, is free from sulfur and chlorine, and hence can contribute to the purification of the environment; and a process for preparing the same. Specifically a metal acetylide compound represented by the general formula $M(-C\equiv C-R)_n$, wherein M represents a metal atom; n represents the valency of the metal atom M; and R represents a hydrocarbon group having one to eight carbon atoms and optionally containing an oxygen atom. As this compound contains neither sulfur non chlorine, it emits neither sulfur dioxide gas nor chlorine compounds, when used for metal pastes and the like, thus contributing to the purification of the environment. Use of a solid sulfite as a metal reducing agent facilitates stoichiometrical control of the reaction and preparation of a metal acetylide compound. Further, since this process does not evolve sulfur dioxide gas, it is free from the fear of environmental pollution and can contribute to the purification of the environment.

(57)要約

この発明は、金属ペースト等に用いられる有機金属錯体として、硫黄や塩素を含有せず環境の清浄化に貢献できる新規化合物とその製造方法に関する。

新規な有機金属錯体として、一般式　M（－C≡C－R）$_n$（式中のMは金属原子、nは金属原子Mの価数、Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表される金属アセチリド化合物を提供する。この化合物は硫黄や塩素を含有しないため、金属ペースト等に使用されたとき、焼成しても亜硫酸ガスや塩素化合物を排出しないので、環境の清浄化に寄与できる。

本発明においては、金属の還元剤として固体の亜硫酸塩を用いているから、化学量論的に簡単に反応を制御でき、容易に金属アセチリド化合物を得ることができる。しかも、この製造方法においては亜硫酸ガスが発生しないので、環境汚染の心配もなく、環境の清浄化に寄与できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

# 明　細　書

## 金属アセチリド化合物およびその製造方法

（技術分野）

本発明は焼成によって金属を還元析出する有機金属錯体の新規化学物質に関し、更に詳細には、硫黄や塩素を含まないため製造時および焼成時に亜硫酸ガスや塩素化合物等の環境汚染物質を排出しない環境に対し清浄な金属アセチリド化合物およびその製造方法に関する。

（背景技術）

通常、絶縁基板や半導体上に電極を形成する場合に、金や白金等の有機金属錯体を混入した金属ペーストを調製し、この金属ペーストを所定パターンに塗布し、このパターンを焼成することにより有機成分を飛ばして金属を還元析出させ、そのパターンの金属電極を形成する方法が存在する。有機金属錯体が使用される分野はこの様な半導体工業だけでなく、現在では広く電子機器分野、窯業分野、工芸分野等の多岐にわたっている。

従来、この様な有機金属錯体としては、例えば硫化テレピネオールロジウム（$C_{10}H_{18}SRhCl_x$）、硫化テレピネオール白金（$C_{10}H_{18}SPtCl_x$）、硫化テレピネオールパラジウム（$C_{10}H_{18}SPdCl_x$）等が知られている。これらの化合物はロジウムバルサム、白金バルサム、パラジウムバルサムとも略称されており、他に金バルサム、ルテニウムバルサム等の貴金属バルサムが知られている。

これらの有機金属錯体の製造方法としては、テルペン系化合物を硫黄と反応させてテルペン系バルサムを生成し、このテルペン系バルサムにヘキサクロロロジウム（$H_3RhCl_6$）、ヘキサクロロ白金（$H_2PtCl_6$）またはヘキサクロロパラジウム（$H_2PdCl_6$）を反応させて製造する方法が知られている。

これら従来の有機金属錯体には次のような問題点が残されていた。まず第１に、近年の環境問題、特に大気汚染は$NO_x$、$SO_x$で引き起こされ、塩素化合物もそ

の例外ではない。これらのガスを取り扱う工場や地域の環境を保全するために、脱硫装置等が必ず付設されている程である。前記の有機金属錯体は、製造の段階で硫黄を用いるから$SO_2$ガスを発生する危険性があり、また金属ペーストとして使用する焼成段階で有機物が分解されて$SO_2$ガスや塩素化合物等が排出される。従って、環境を清浄に保持するために多大な設備が必要となり、またガスの漏出事故を完全に回避することも難しかった。また、焼成後に硫化物や塩素化合物などの不純物が物体表面に残留するという問題もあった。

第２に、製造工程では硫黄を有機溶媒であるテルペン系化合物に投入し、２０～３０時間という長時間加熱しながらテルペン系バルサムを順次生成してゆくから、溶媒中での化学反応を長時間にわたって制御しなければならないという困難があった。

（発明の開示）

本発明は上記欠点を改善するためになされたものであり、金属、炭素、水素と場合により酸素を含む３種類ないし４種類の元素からなる新規な有機金属錯体、即ち環境公害の元になる硫黄や塩素を含まない有機金属錯体を提案する。

本発明に係る新規な有機金属錯体は、一般式　$M(-C\equiv C-R)_n$（式中のMは金属原子、nは金属原子Mの価数、Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数１から８の炭化水素基）で表される金属アセチリド化合物である。また、Mは貴金属原子であり、Rは酸素を含有する場合には水酸基として含有する脂肪族炭化水素基である金属アセチリド化合物を提案する。更に、Mは貴金属原子であり、Rは酸素を含有する場合には水酸基として含有する環状炭化水素を少なくとも含む炭化水素基である金属アセチリド化合物を提案する。

金属塩と$H-C\equiv C-R$（Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数１から８の炭化水素基）で表されるアセチレン誘導体とを反応させ、金属塩の金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させて$M(-C\equiv C-R)_n$（Mは金属原子、nはその価数）で表される金属アセチリド化合物を生成する金属アセチリド化合物の製造方法を提案する。

また、金属塩に亜硫酸塩を添加して金属原子を還元し、これに前記アセチレン誘導体を導入し、還元された前記金属原子とアセチレン誘導体の水素原子とを置

換させて金属アセチリド化合物を生成する金属アセチリド化合物の製造方法を提案する。

上記方法において、金属原子または還元された金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させるために置換促進物質を添加する金属アセチリド化合物の製造方法を提案する。また、水と親水性有機溶媒との混合溶剤を調製し、金属塩や亜硫酸塩を混合溶剤中の水成分に溶解させ、アセチレン誘導体を混合溶剤中の親水性有機溶媒に溶解させて反応を進める金属アセチリド化合物の製造方法を提案する。

本発明者等は、環境汚染原因となる硫黄や塩素を含有せず、しかも製造工程で硫黄を使用しないで済む新規な有機金属錯体を開発するために鋭意研究を重ねた結果、アセチレン誘導体の一種である金属アセチリド化合物が、その目的に適合することを見いだし、この知見に基づいてこの発明をなすに至った。

すなわち、この発明に係る新規有機金属錯体は、一般式M（－C≡C－R）$_n$で表される。この一般式の中でMは金属原子を表し、例えばＢｉ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ等の広範囲の金属元素から構成されるが、銀ペーストや金ペースト等の金属ペーストとしては安定性の高い貴金属がよく用いられる。ここで貴金属とは、Ａｕ、Ａｇおよび白金族（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ）の金属元素を云う。

ｎは金属原子Ｍの価数を表し、例えば、Ａｕは１価と３価、Ａｇは１価と２価、Ｐｔは２価と４価と６価等である。つまり、金属元素の種類に応じてその値が異なるだけでなく、特定の金属元素でも複数の価数を有している。本発明では、後述するように、塩化金酸等の金属酸や塩化金酸カリウム等の金属酸塩を還元せずに金属アセチリド化合物を生成する場合と、金属を還元して金属アセチリド化合物を生成する場合がある。従って、金属の価数が変化しないか低下するかは個々の反応に依存する。

本発明に係る新規化学物質は活性水素を有するアセチレンを利用して得られる。即ち、配位子－Ｃ≡Ｃ－Ｒはアセチレン結合を有し、三重結合の炭素原子に結合する水素は極めて動きやすい性質を有し、活性水素と呼ばれている。本発明者等は、この活性水素が金属原子と置換し易い性質を積極的に利用するため、有機金

属錯体として金属アセチリド化合物を選択したのである。つまり、金属をH－C≡C－Rで表されるアセチレン誘導体と反応させて、M（－C≡C－R）$_n$で表される金属アセチリド化合物を生成することが本発明の目的である。特に、有害な硫黄や塩素を含まない炭化水素基Rを選択することにより、硫化物や塩素化合物を生成せず、環境の清浄化に寄与できる新規な金属アセチリド化合物を提供する。

本発明において、配位子－C≡C－R中のRは、酸素原子を含有する又は含有しない炭素数1から8の炭化水素基である。従って、配位子全体としての炭素数は3～10となる。配位子の炭素数が3未満では溶媒に溶け難くなると同時に、爆発性が増大し取扱が困難になる。また、前記配位子の炭素数が10を越えると物質中での金属重量が相対的に小さくなり、ペーストにしたときに金属膜を形成できなくなる。つまり、この発明の金属アセチリド化合物を金属ペースト等に利用する場合には、溶媒に可溶でしかも一定の金属重量が必要になる。従って、配位子－C≡C－Rとして炭素数は3から10の範囲が溶媒にも溶け易くて金属重量が相対的に大きな金属アセチリド化合物であり、金属ペーストとして十分に用いることができる。

炭化水素基Rとしては、酸素を含有する場合には水酸基として含有する脂肪族炭化水素基がある。この場合には直鎖状でもよいし、側鎖を有してもよい。配位子である－C≡C－Rは、具体的にはH－C≡C－Rの形でプロピン、2－プロピン－1－オール、1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ブチン－3－オール、3，3－ジメチル－1－ブチン、1－ペンチン、1－ペンチン－3－オール、4－ペンチン－1－オール、4－ペンチン－2－オール、4－メチル－1－ペンチン、3－メチル－1－ペンチン－3－オール、3，4－ジメチル－1－ペンチン－3－オール、1－ヘキシン、1－ヘキシン－3－オール、5－ヘキシン－1－オール、5－メチル－1－ヘキシン、5－メチル－1－ヘキシン－3－オール、3，5－ジメチル－1－ヘキシン－3－オール、1－ヘプチン、1－ヘプチン－3－オール、5－ヘプチン－3－オール、3，6－ジメチル－1－ヘプチン－3－オール、1－オクチン、1－オクチン－3－オール等がある。

また、炭化水素基Rとしては、酸素を含有する場合には水酸基として含有する

環状炭化水素を少なくとも含んだ炭化水素基がある。この炭化水素基には、直鎖に環状炭化水素基があってもよいし、側鎖に環状炭化水素基を含んでもよい。また、R全体が環状炭化水素である場合を含む。配位子－C≡C－Rの具体例としては、H－C≡C－Rの形で1－エチニル－1－シクロプロパノール、1－エチニル－1－シクロブタノール、1－エチニル－1－シクロペンタノール、1－エチニル－1－シクロヘキサノール、1－プロピン－3－シクロプロパノール、1－プロピン－3－シクロブタノール、1－プロピン－3－シクロペンタノール、1－ブチン－4－シクロプロパノール、1－ブチン－4－シクロブタノール、1－ペンチン－5－シクロプロパノール等がある。

特に、原材料の入手上および製造上の容易さ、また製造価格が安価である等の観点から、配位子－C≡C－Rは、H－C≡C－Rの形で2－プロピン－1－オール、1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ペンチン－3－オール、1－ヘキシン、3，5－ジメチル－1－ヘキシン－3－オール、1－エチニル－1－シクロヘキサノールであることが有利である。

本発明では、金属塩とH－C≡C－R（Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表されるアセチレン誘導体とを反応させ、金属塩の金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させてM（－C≡C－R）$_n$（Mは金属原子、nはその価数）で表される金属アセチリド化合物を製造する。また、金属塩に亜硫酸塩を添加して金属原子を還元し、これに前記アセチレン誘導体を導入し、還元された前記金属原子とアセチレン誘導体の水素原子とを置換させて金属アセチリド化合物を製造する。

本発明においては、金属塩とは金属酸および金属酸塩を包含した概念である。例えば具体例を掲げると、$HAuCl_4$、$Pd(NO_3)_2$、$KAuCl_4$、$AgNO_3$、$Ru(NO_3)_2$、$Rh(NO_3)_2$、$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$等がある。

本発明に用いられるアセチレン誘導体は、酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基Rを有した構造式H－C≡C－Rで表される化合物である。このアセチレン誘導体は、前述した配位子－C≡C－Rに水素原子が付加し

ただけであり、脂肪族炭化水素基を有する場合および環状炭化水素を有する場合の具体例は配位子の場合と同様であるから、その詳細を省略する。

特に、アセチレン誘導体として入手し易く製造が容易で、しかも価格が安価である物質を再記しておくと、２－プロピン－１－オール、１－ブチン－３－オール、３－メチル－１－ブチン－３－オール、３－メチル－１－ペンチン－３－オール、１－ヘキシン、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、１－エチニル－１－シクロヘキサノール等である。

金属塩中の金属原子を還元しない場合には亜硫酸塩を用いる必要はないが、金属塩中の金属原子を還元する場合には還元剤として亜硫酸塩を使用する。この亜硫酸塩は硫酸塩に変化することで金属を還元する。亜硫酸塩は固体物質であり、水溶液中に投入することにより、化学量論的に反応量を制御できる利点を有し、硫黄と異なって格段に制御が容易になる。また、硫黄は亜硫酸ガスという大気汚染物質に変化して漏洩の危険性があるのに対し、亜硫酸塩は安全な固体物質であるため、環境の清浄化に貢献できる。

この亜硫酸塩としては正塩と水素塩があり、亜硫酸塩の正塩には、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸ルビジウム、亜硫酸セシウム、亜硫酸フランシウム、亜硫酸ベリリウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸ストロンチウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸ラジウム等がある。また、亜硫酸塩の水素塩には、、亜硫酸水素リチウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素ルビジウム、亜硫酸水素セシウム、亜硫酸水素フランシウム、亜硫酸水素ベリリウム、亜硫酸水素マグネシウム、亜硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素ストロンチウム、亜硫酸水素バリウム、亜硫酸水素ラジウム等がある。

金属塩中の金属原子または還元された金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させるために置換促進物質を添加する場合がある。この置換促進物質は、アセチレン誘導体の脱水素反応を加速し、この部分に金属原子を結合させる機能を有する。置換促進物質としては、酢酸のアルカリ塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等がある。また、公知のその他脱水素反応を主体とした置換促進物質が利用できる。

金属塩中の金属原子を還元しない場合の反応式として、パラジウムの場合を例示する。式（Ｉ）は金属塩として硝酸パラジウムＰｄ（$NO_3$）$_2$の場合を示す。す。金属を還元しないために亜硫酸塩は導入されない。

$$Pd(NO_3)_2 + 2H-C\equiv C-R + 2CH_3COONa \rightarrow Pd(-C\equiv C-R)_2 + 2NaNO_3 + 2CH_3COOH \quad (I)$$

金属塩中の金属原子を還元する場合の反応式として、金の場合を例示する。式（Ⅱ）、（Ⅲ）は金属塩として塩化金酸（$HAuCl_4$）、塩化金酸カリウム（$KAuCl_4$）の場合を示す。置換促進物質として酢酸ナトリウム、還元剤として亜硫酸ナトリウムが導入される。

$$HAuCl_4 + Na_2SO_3 + H-C\equiv C-R + 4CH_3COONa + H_2O \rightarrow Au-C\equiv C-R + 4NaCl + 4CH_3COOH + Na_2SO_4 \quad (II)$$

$$KAuCl_4 + Na_2SO_3 + H-C\equiv C-R + 3CH_3COONa + H_2O \rightarrow Au-C\equiv C-R + 3NaCl + KCl + 3CH_3COOH + Na_2SO_4 \quad (III)$$

化学反応式（Ｉ）～（Ⅲ）から明らかなように、金属塩が１モルのとき、亜硫酸塩のモル数は（金属塩中の金属の価数－金属アセチリド化合物中の金属の価数）／２で与えられる。また、アセチレン誘導体のモル数は金属アセチリド化合物中の金属の価数に等しい。これらの理論モル数以上を反応系に投与することにより、反応を円滑に促進できる。

前記した金属塩、亜硫酸塩、アセチレン誘導体および置換促進物質は、水と親水性有機溶媒との混合溶剤の中で反応する。水と親水性有機溶媒の混合比は重量比で２０：８０～８０：２０の範囲で適宜可変でき、好ましくは３５：６５～６５：３５である。金属塩、亜硫酸塩および置換促進物質は混合溶剤中の水成分に

溶解し、アセチレン誘導体は混合溶剤中の親水性有機溶媒に溶解する。水と親水性有機溶媒とが均一に混合して、各相に溶解した化学物質が相互に反応して、金属アセチリド化合物を生成する。親水性有機溶媒の具体例としては、親水性であること、後ほど蒸発させるために沸点が低いこと等の観点からアセトン、アルコール等が存在するが、金属塩中の金属を還元しない点でアセトンが最も優れている。

本発明に係る金属アセチリド化合物の製造方法において、金属が還元され過ぎるのを防止するために、金属安定化剤を添加することがある。例えば、塩化金酸（$HAuCl_4$）を亜硫酸塩で還元すると、３価から１価になってＡｕ－Ｃ≡Ｃ－Ｒになるだけでなく、金が還元され過ぎて金属金として析出する場合もある。そこで金安定化剤としてハロゲン価アルカリを添加すると、金が１価として安定し、金アセチリド化合物が効率的に生成される。この金属安定化剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム等のハロゲン化アルカリが好適である。

また、本発明に係る金属アセチリド化合物の製造方法は、常温および大気圧下で反応を進めることができるため、極めて安全であると同時に特別な設備投資も不要で装置全体が安価に済むという利点がある。

（発明を実施するための最良の形態）

本発明を実施するための最良の形態を実施例として以下に説明する。

実施例１［金アセチリド化合物の生成］

金属塩として塩化金酸４．２ｇを水：アセトンが１：１の混合溶剤５０ccに加え、金属安定化剤として塩化カリウム７．６ｇを加え、攪拌しながら溶解させた。これに還元剤として亜硫酸ナトリウム１．３ｇを水２０ccに溶解したものを添加した。これにアセチレン誘導体として２．６ｇの３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールおよび置換促進物質として７．０ｇの酢酸ナトリウム３水和物を添加し、攪拌した。

溶媒中に茶褐色の汚泥状物質が沈澱した。この沈澱物質は$AuC{\equiv}C(OH)(CH_3)CCH_2CH(CH_3)_2$、即ち組成式では$AuC_8H_{13}O$の金アセチリド化合物であると予測できる。この化合物を、示差熱分析および原子吸光分析にかけて予想していた金アセチリド化合物であると判断した。最後に、元素分析を

行い、Ａｕ：Ｃ：Ｈ：Ｏの理論値が６１．１４：２９．８３：４．０７：４．９７に対し、分析値が６１．０：２９．１７：３．７６：６．０７となり、誤差を含めて期待した金アセチリド化合物であることを確認した。

実施例２［白金アセチリド化合物の生成］

金属塩としてジニトロジアンミン白金１．５ｇを水：アセトンが１：１の混合溶剤５０ccに加え、撹拌しながら溶解させた。これに還元剤として亜硫酸ナトリウム１．３ｇを水２０ccに溶解したものを添加した。これにアセチレン誘導体として５．２ｇの３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールおよび置換促進物質として７．０ｇの酢酸ナトリウム３水和物を添加し、撹拌した。

溶媒中に褐色の汚泥状物質が沈澱した。この物質はＰｔ（Ｃ≡Ｃ（ＯＨ）（$CH_3$）ＣＣ$H_2$ＣＨ（$CH_3$）$_2$）$_2$、即ち組成式では$PtC_{16}H_{26}O_2$の白アセチリド化合物である。この化合物を実施例１と同様に定量分析、示差熱分析、原子吸光分析および元素分析にかけて予想した白金アセチリド化合物であることを確認した。

実施例３［パラジウムアセチリド化合物の生成］

金属塩として硝酸パラジウム２．２ｇを水：アセトンが１：１の混合溶剤５０ccに加え、金属安定化剤として塩化ナトリウム２．２ｇを加え、撹拌しながら溶解させた。これにアセチレン誘導体として７．１ｇの３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールおよび置換促進物質として１３ｇの酢酸ナトリウム３水和物を添加し、撹拌した。

溶媒中に褐色の汚泥状物質が沈澱した。この物質はＰｄ（Ｃ≡Ｃ（ＯＨ）（$CH_3$）ＣＣ$H_2$ＣＨ（$CH_3$）$_2$）$_2$、即ち組成式では$PdC_{16}H_{26}O_2$のパラジウムアセチリド化合物である。この化合物を実施例１と同様に示差熱分析、原子吸光分析および元素分析にかけてパラジウムアセチリド化合物であることを確認した。

尚、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含するものである。

（産業上の利用可能性）

本発明は以上詳述したように、新規な有機金属錯体として、一般式 M（－C≡C－R）$_n$（式中のMは金属原子、nは金属原子Mの価数、Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表される金属アセチリド化合物を提供する。この化合物は硫黄や塩素を含有しないため、金属ペースト等に使用されたとき、焼成しても亜硫酸ガスや塩素化合物を排出しないので、環境の清浄化に寄与できる。

また、本発明の製造方法においては亜硫酸ガスが発生しないので、環境に対して清浄な金属アセチリド化合物の製法を提供できる。また、金属塩中の金属を還元するために固体の亜硫酸塩を使用するので、化学反応を化学量論的に容易に制御することができる。

# 請　求　の　範　囲

1．　一般式　$M(-C\equiv C-R)_n$

（式中のMは金属原子、nは金属原子Mの価数、Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表される金属アセチリド化合物。

2．　Mは貴金属原子であり、Rは酸素を含有する場合には水酸基として含有する脂肪族炭化水素基である請求項1記載の金属アセチリド化合物。

3．　配位子$-C\equiv C-R$は、$H-C\equiv C-R$の形で2－プロピン－1－オール、1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ブチン－3－オール、3－メチル－1－ペンチン－3－オール、1－ヘキシン、3，5－ジメチル－1－ヘキシン－3－オール、又は1－ヘプチンである請求項2記載の金属アセチリド化合物。

4．　Mは貴金属原子であり、Rは、酸素を含有する場合には水酸基として含有した環状炭化水素を少なくとも含む炭化水素基である請求項1記載の金属アセチリド化合物。

5．配位子$-C\equiv C-R$は、$H-C\equiv C-R$の形で1－エチニル－1－シクロヘキサノールである請求項4記載の金属アセチリド化合物。

6．　金属塩と$H-C\equiv C-R$（Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表されるアセチレン誘導体とを反応させ、金属塩の金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させて金属アセチリド化合物を生成する金属アセチリド化合物の製造方法。

7．　金属塩に亜硫酸塩を添加して金属原子を還元し、$H-C\equiv C-R$（Rは酸素原子を含有する又はしない炭素数1から8の炭化水素基）で表されるアセチレン誘導体を導入し、還元された前記金属原子とアセチレン誘導体の水素原子とを置換させて金属アセチリド化合物を生成する金属アセチリド化合物の製造方法。

8．　水と親水性有機溶媒との混合溶剤を調製し、金属塩を混合溶剤中の水成分に溶解させ、アセチレン誘導体を混合溶剤中の親水性有機溶媒に溶解させる請求項6または7記載の金属アセチリド化合物の製造方法。

9．　金属原子をアセチレン誘導体の水素原子と置換させるために置換促進物質を添加する請求項6乃至8記載の金属アセチリド化合物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C07F1/12, C07F15/00

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)
Int.Cl[6] C07F1/12, C07F15/00

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | Chem. Abstr., (1973), Vol. 79, p.416, the abstract No. 91946h, AZERBAEV, I. N.; KARAZHIGITOVA, R.; YAGUDEEV, T. A.; NUREKES HOVA, N. N.; SARBAEV, T. G., "Synthesis and study of 1-[(arylazo)ethynyl]cyclohexanols, 1,2-dimethyl-4-[(arylazo)ethynyl]tetrahydro-4-pyranols, and 1,2,5-trimethyl-4-[(arylazo)ethynyl]-4-piperidinols", Dokl. Konf. Khim. Atsetilena, 4th (1972), Volume 1, p.319-325 From: Ref. Zh., Khim. 1973, Abstr. No. 4Zh329 | 1, 4-5 |
| X | CASEY, Allan T.; VECCHIL, Angelica M., "The electrochemical synthesis of metallocenes, polymethyl metallocenes, 'open metallocenes' and metal phenylacetylides", Appl. Organomet. Chem. (1990), 4(5), p.513-522 | 1-4, 6-9 |
| X | US, 3800030, A (Polaroid Corporation), 26 May, 1974 (26. 05. 74) (Family: none) | 1-3, 6-9 |

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

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 24 November, 1998 (24. 11. 98) | 1 December, 1998 (01. 12. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０４２６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[6]　C07F1/12, C07F15/00

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.[6]　C07F1/12, C07F15/00

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

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）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | Chem. Abstr., (1973), Vol.79, p.416, the abstract No.91946h, AZERBAEV, I. N.; KARAZHIGITOVA, R.; YAGUDEEV, T. A.; NUREKESHOVA, N. N.; SARBAEV, T. G., "Synthesis and study of 1-[(arylazo)ethynyl]cyclohexanols, 1,2-dimethyl-4-[(arylazo)ethynyl]tetrahydro-4-pyranols, and 1,2,5-trimethyl-4-[(arylazo)ethynyl]-4-piperidinols", Dokl. Konf. Khim. Atsetilena, 4th (1972), Volume 1, p.319-325 From: Ref. Zh., Khim. 1973, Abstr. No. 4Zh329 | 1,4～5 |

☒ 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」先行文献ではあるが、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の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　２４．１１．９８ | 国際調査報告の発送日　01.12.98 |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｈ　９０４９<br>本堂　裕司<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３ |

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０４２６７

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | CASEY, Allan T.; VECCHIL, Angelica M., "The electrochemical synthesis of metallocenes, polymethylmetallocenes, 'open metallocenes' and metal phenylacetylides", Appl. Organomet. Chem. (1990), 4(5), p.513-522 | 1～4,6～9 |
| X | US,3800030,A (Polaroid Corpopration) 26.5月.1974(26.05.74) (ファミリーなし) | 1～3,6～9 |