

Title	Novel Functional Solids Derived from Organometallic Compounds
Author(s)	宮永, 清一
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37061
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	みや 宮	なが 永	せい 清	いち 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	9 0 5 9		号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	Novel Functional Solids Derived from Organometallic Compounds (有機金属化合物を原料とする新しい機能性固体材料)			
論文審査委員	(主査) 教授 中村 晃			
	(副査) 教授 蒲池 幹治 助教授 安田 源			

論文内容の要旨

本論文は、有機金属化合物を用いた新規固体材料の開発に関する研究成果を記載したもので、2つのパート（パート1とパート2）から構成されている。

パート1では新しい有機金属半導体を扱っている。従来の半導性有機金属化合物は、おおよそ、1) マクロ環配位子等を含む低次元化合物のドーパ体、2) テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 等、有機アクセプターとの電荷移動錯体、3) フェロセン誘導体のドーパ体、の3種に分類できる。種々の有機金属化合物の沃素ドーパ後の電気伝導度を系統的に調べた結果、多中心結合共役炭素配位子 (η -ブタジエン, η^5 -シクロペンタジエニル, η^6 -ベンゼン等) を有する化合物が一般に良好な半導体となることを見出した。すなわち、これらの化合物群が第3グループを形成し、従来のフェロセン誘導体はその一例と見るべきであることが判明した。典型的な $I_2 / Fe(CO)_3(\eta$ -ジエン)系では、導電性発現の鍵となる化学種は $FeI_2(CO)_2(\eta$ -ジエン) であることがわかった。

パート2では、各種高分子金属錯体をアルゴン気流下、高温（通常1000℃）で焼成して得られる従来のない金属/炭素複合材の合成と、その化学、物理、生物学的性質について記述している。それらは、金属（または金属化合物）の超微粒子（平均粒径：2-140 nm）が炭素基質中に均一に分散したもので、用いる前駆体ポリマーにより、種々のものが得られる。

一般に、8-12族の金属を含むポリマーからは、金属超微粒子を含む炭素材が得られるが、PやSがポリマー中に存在すると、各々金属リン化物、硫化物の炭素複合材が生成する。一方、4-6族の金属を含有するポリマーの焼成の場合、ポリマー中にNやOがあると金属窒化物、酸化物の超微粒子が生じ、N、Oを含まない時は金属炭化物/炭素複合材が得られる。

Te, Co あるいはNiを含むポリマーから得られた複合材の炭素相は黒鉛化度が高く、多孔質である。また、これらの金属を含む複合材料は磁性材料となる。

本研究で得られる金属/炭素複合材のみかけの伝導度は、通常 $10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$ で、炭素相の導電が主導的である。

Rh, Pd, Pt 等を含む複合材は、オレフィン水添触媒となる。またAg/C複合材は、大腸菌、緑膿菌、ブドウ球菌、枯草菌、カンジダ菌等に対する強い抗菌活性を持ち、浄水器充填用フィルター材として有望である。

論文の審査結果の要旨

機能性の高い固体は、現在、材料化学の大きな研究目標であり、その新しい合成法の開発は、近年の合成化学での重要な課題となっている。宮永君は、有機金属化合物、特に遷移金属を持つものが、その独特の結合や構造のために優れた原料であることを見出し、有機金属が、高分子になった時、特に著しい効果を発揮し、半導性の固体や、微粒子金属を含む炭素材の合成原料として極めて有望であることを本論文で述べている。半導体材料としては、従来、高分子の主鎖中に導電機能を持つ化学構造を組み込むものが主であったが、本論文では、高分子側鎖に各種の有機金属グループを結合したものをドーピングして、優れた半導体が得られることを見出し、また低分子の有機金属でも多中心炭素配位子を持つものに半導性を発見している。

金属を含む各種の高分子錯体の熱分解 (1000°C) による金属超微粒子分散炭素材の合成においても、高分子と金属錯体のマイクロ状態での共存が、これらの新材料の合成の鍵となることを発見している。こうして得られた金属微粒子の粒径やその分布状態、化学反応性を利用した応用などに就いても詳しく調べている。従って、本論文は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。