The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	モノー及びジアルキルタリウム化合物に関する研究
Author(s)	黒沢, 英夫
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30133
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【7】

氏名・(本籍)	黒沢英夫（くろさわ ひでお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1970 号
学位授与の日付	昭和45年3月30日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**モノー及びジアルキルタリウム化合物に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎 (副査) 教授 松田 住雄　教授 堤 繁　教授 大平 愛信 教授 阿河 利男　教授 竹本 喜一　教授 桜井 洸 教授 新良宏一郎　教授 田中 敏夫

論文内容の要旨

本論文は，種々のモノアルキルおよびジアルキルタリウム化合物を合成し，これら化合物の反応性および構造について研究した成果を述べたもので，その内容は5章からなっている。

第1章は，本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第2章では，まったく新らしい型の化合物である $RTl(OCOR')_2$ (R=Me, Et, n-Pr ; R′=Me, i-Pr) をジアルキルタリウムカルボン酸塩と対応する第二水銀カルボン酸塩との反応により合成している。またモノアルキルタリウム化合物の一種であるアルキルシアノタリウム酢酸塩，R(CN)TlOAc (R=Me, Et) を，第二酢酸タリウムと種々の有機スズ化合物 (Me_2SnF_2, Me_3SnOAc, Me_4Sn, Et_4Sn) または $(NH_4)_2[MeSiF_5]$ および NaCN との反応により合成できることを見出している。

第3章では，これらのモノアルキルタリウム化合物の分解性を調べ，$RTl(OCOR')_2$ は固体状態または水溶液中で加熱することにより ROCOR′ と TlOCOR′ とに分解することを見出している。さらにモノアルキルタリウム化合物は種々の有機スズ化合物や有機ホウ素化合物，フエニルアセチレン等と容易に反応して安定な混合ジアルキルタリウム化合物を与えることを見出している。

第4章では，有機溶媒に可溶な種々のジメチルタリウム化合物を合成し，分子量測定結果やUV, IR スペクトルの測定結果等より，四配位の Tl を含む構造を推定している。また比較的安定な種々のモノアルキルタリウムビスキレート化合物をも同様に合成し，これらにおいては五配位の Tl を含む構造を推定している。また IR スペクトルにおける $\nu(Tl\text{-}CH_3)$, $\rho(CH_3)$ の波数および NMR スペクトルにおける $J(Tl\text{-}CH_3)$ の値の比較から，モノアルキルおよびジアルキルタリウム化合物においては Tl-S 結合が Tl-O, Tl-N 結合よりも強いこと，したがって前者

を含む化合物では Tl-C 結合が弱められていることなどを明らかにしている。さらに固体状態における R (X) TlOAc (X=CN, OAc ; R=Me, Ph) においてはRおよび Xと強く結合し，残りの OAc 基とは弱いイオン性の結合をしている Tl 原子が含まれていることを，遠赤外スペクトルの測定結果より明らかにしている。

第5章では，以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は種々のモノアルキルおよびジアルキルタリウム化合物の合成と性状に関する研究について述べたもので，つぎのような結論を得ている。

(i) 新らしい化合物である種々のモノメチル，モノエチル，モノプロピルタリウム化合物が，$R_2TlOCOR'$ と $Hg(OCOR')_2$ との反応または $Tl(OAc)_3$ と有機ケイ素，有機スズ化合物との反応により合成される。

(ii) $RTl(OCOR')_2$ は熱的に不安定で ROCOR′ と TlOCOR′ とに分解する。

(iii) $RTl(OCOR')_2$ は種々のアルキル化剤，アリル化剤と反応して混合ジアルキルタリウム化合物を与える。

(iv) 種々のジメチルタリウム化合物，モノアルキルタリウム化合物においては Tl-S 結合が Tl-O や Tl-N 結合よりも強い。

(v) R (X) TlOAc (X=CN, OAc) では Tl は一つのRと一つのXと強く結合し，残りの OAc 基とはイオン性の弱い結合をしている。

以上の結果は，有機タリウム化合物の化学の進歩に新らしい重要な知見を与えるものである。

よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。