



反応生成物, 2, は, 置換反応と還元反応の2つの性質を持つ有機合成上, 非常に興味ある物質であることがわかった。2の構造について, NMR, IRで検討した。

この研究は典型金属による C-H 結合の活性化に関する初めての例である。

H. Ogawa, et al., Chem. Lett., 1984, 1989.

14. 分子性結晶の誘電率異方性

二 伸 原 梶

分子性結晶の誘電率は基本的には、個々の分子の分極率により支配されていると考えられている。しかしながら分子性結晶で誘電率の詳細が測定された例はわずかしかなり、分子間の電子的相互作用が誘電性に及ぼす効果が研究された例はほとんどない。我々はまず分子性結晶の誘電率のデータを豊富なものとするために次のような研究を行なった。

- (1) 分子性結晶の誘電率異方性測定技術の確立
- (2) 粉末試料を加圧成型したディスクによる測定値の信頼性の検討

(1)としてはビフェニルの単結晶を作成して誘電率テンソルを求めた。結果を表1に示す。

表1 dielectric tensor of biphenyl

$$(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 2.44 & 0 & -0.01 \\ 0 & 2.40 & 0 \\ -0.01 & 0 & 3.11 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2.44 \\ \varepsilon_2 &= 2.40 \\ \varepsilon_3 &= 3.11 \\ \varphi &= 0.1 \text{ deg} \end{aligned}$$

(2)として、すでに誘電率テンソルのわかった5種の物質について、加圧成型ディスクについての測定値とテンソル主値の平均値との比較を行なった。

表2 dielectric constant of compressed samples

samples	obs.	$(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)/3$
Anthracene	2.98	3.21
Naphthalene	2.77	2.85
Pyrene	2.84	3.19
p-Terphenyl	2.91	2.95
Biphenyl	2.68	2.65

表2の結果は一般に粉末による測定値はテンソル主値の平均値よりも小さめになるが、結晶の平均誘電率の目安となることがわかった。次に分子間に特徴ある電子的相互作用のあることが知られている電荷移動錯体について粉末ディスクによる測定を行なった。一般に分子間相互作用が弱ければ錯体結晶の誘電性は電子供与体、電子受容体の平均したようなものと考えられ、多くの錯体で近似的にそのことが確かめられたがナフタレン-TCPA等で、平均誘電率が有意に大きくなることが見出された。今後、これらの誘電率異方性の検討が望まれる。

15. 4 B族中心陰イオンによる芳香族置換反応

釘 田 強 志

4 B族陰イオンは、種々の有機化合物と反応し新しい4 B族元素-炭素 σ 結合を形成する、興味ある化学種である。しかしながら、それらの反応機構に対する研究例は比較的少ない。今回私は、ケイ素、ゲルマニウム陰イオンと、4 B族置換芳香族化合物の反応を行ない、その反応機構を研究した。

ケイ素及びゲルマニウム陰イオンの合成は、既知の方法で行なった。

