

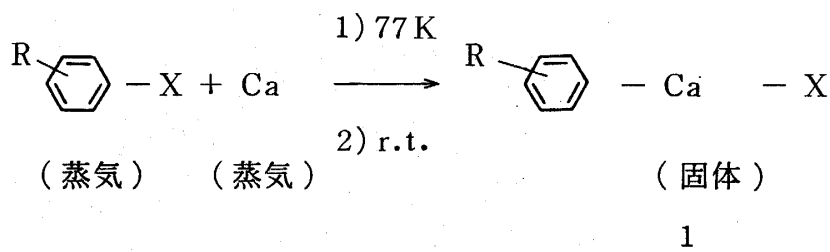
13. 金属カルシウム原子を用いた新しい有機カルシウム化合物の合成と、その有機合成への応用

小 河 宏 裕

最近、金属蒸気を利用した有機金属化合物の合成が注目されている。この方法を用いると、溶液中で合成できない化合物や、できても低収率でしか得られない化合物を高収率で得ることができる。この方法を用いて、新しい有機カルシウム化合物を合成し、その反応性について検討した。

1) カルシウム原子による sp^2 C-X 結合の活性化

アリールハライドとカルシウム原子を用いてアリールカルシウムハライド，1，を合成した。



(X = F, Cl, Br)

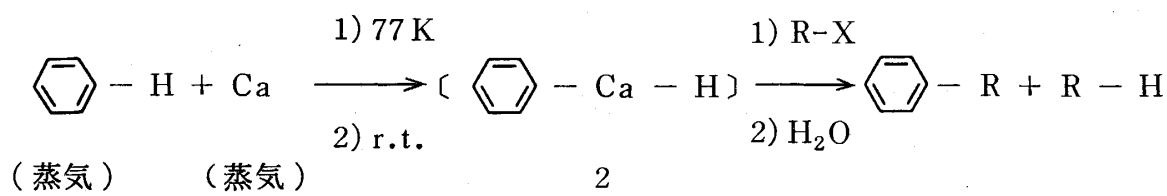
(R = H, CH₃, CF₃)

合成したアリールカルシウムハライドは、種々の有機基質と反応し Grignard 試薬、及び有機リチウム試薬と同様に有用な有機金属試薬であることを明らかにした。

H. Ogawa, et al., J. Organomet. Chem., 243, 131 (1983).

2) カルシウム原子による sp^2 C-H 結合の活性化

金属による C-H 結合の活性化は、有機合成化学、有機金属化学において非常に注目されている分野である。1) の研究の際、カルシウム原子が C-X 結合のみならず C-H 結合も活性化することをみいだした。そこでベンゼンとカルシウム原子の反応を行なった。反応生成物，2，と種々の有機基質を反応させたところ、フェニル置換生成物と還元生成物が得られた。



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がなく、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。