



Title	クロロフルオロシランのRaman,IR,NMRおよびNQRスペクトル
Author(s)	濱田, 圭之助; オージン, G.A.; ロビンソン, E.A.
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.22, p.47-52; 1971
Issue Date	1971-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/33041
Right	

This document is downloaded at: 2019-04-26T00:41:49Z

クロロフルオロシランの Raman, IR, NMR および NQR スペクトル

濱田 圭之助*・G. A. オージン**・E. A. ロビンソン**

(昭和45年10月30日受理)

Raman, IR, NMR and NQR Spectra of Chlorofluorosilanes

K. HAMADA*・and G. A. OZIN**・E. A. ROBINSON**

(Received Oct. 30, 1970)

Abstract

Infrared spectra of chlorofluorosilanes are reported in detail, comparing with the Raman spectra of those compounds. In addition the fluorine NMR of chlorofluorosilanes and the chlorine NQR of trichloromonofluorosilane are measured.

The fluorine chemical shifts of chlorofluorosilanes increase with the increase of number of fluorine atoms in each compound.

The chlorine quadrupole resonance frequency observed for trichloromonofluorosilane at -196°C is only 19.753 MHz.

緒 言

クロロフルオロシランの Raman スペクトルについては、前報¹⁾で詳しく報告した。しかしながら、この化合物の IR スペクトルについては、報告されていないので、Raman スペクトルと対比しながら述べ、核磁気共鳴スペクトル、核四極共鳴スペクトルについても、併せて記述する。

実 験

化合物——クロロフルオロシランの合成には、Booth および Swinehart の方法²⁾を用い

* 長崎大学教育学部化学教室

** トロント大学化学教室

1) 濱田, オージン, ロビンソン, 本誌, p. 41~46

2) H. S. Booth and C. F. Swinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1333 (1935)

た。

生成した各種のクロロフルオロシランは、分溜器を用いてトラップに分取した。

各溜分の純度は、Raman, IR, NMR スペクトルより知ることができたが、 SiCl_3F と SiF_4 は、分離が非常に困難であった。 SiCl_3F , SiCl_2F_2 の場合の不純分は、大体5%以下であった。

測定——ラマン測定は、アルゴンイオン、レーザー・ラマン分光装置で行った¹⁾。

赤外測定には、Perkin-Elmer 521スペクトロメーターを使用した。ガスセルの窓は、塩化銀である。

弗素核の NMR は、Varian Associate HR-60 高分解能スペクトロメーターで測定した*。

塩素 35 の NQR は、超再生方式のスペクトロメーターを使用して測定した。

結果および考察

Raman および IR スペクトル——クロロフルオロシランの、ラマンおよび赤外スペクトルを、図1, 2および3に対比して示した。

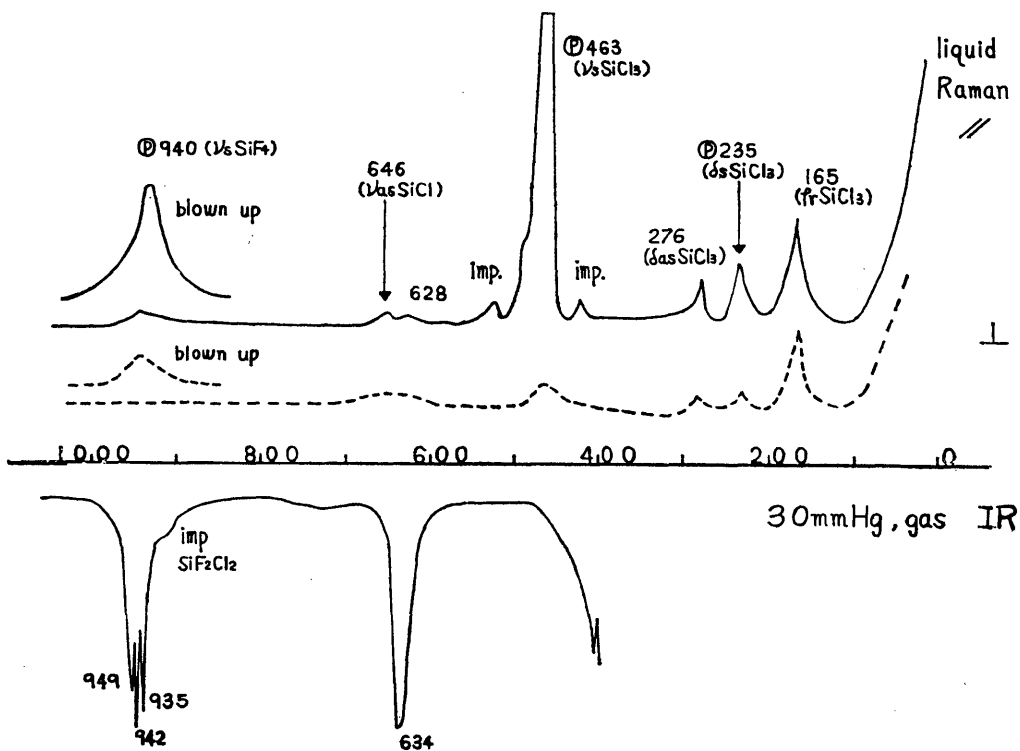


図1 トリクロモノフルオロシラン (SiCl_3F) のラマンおよび赤外スペクトル

* 発信周波数 56.446MHz

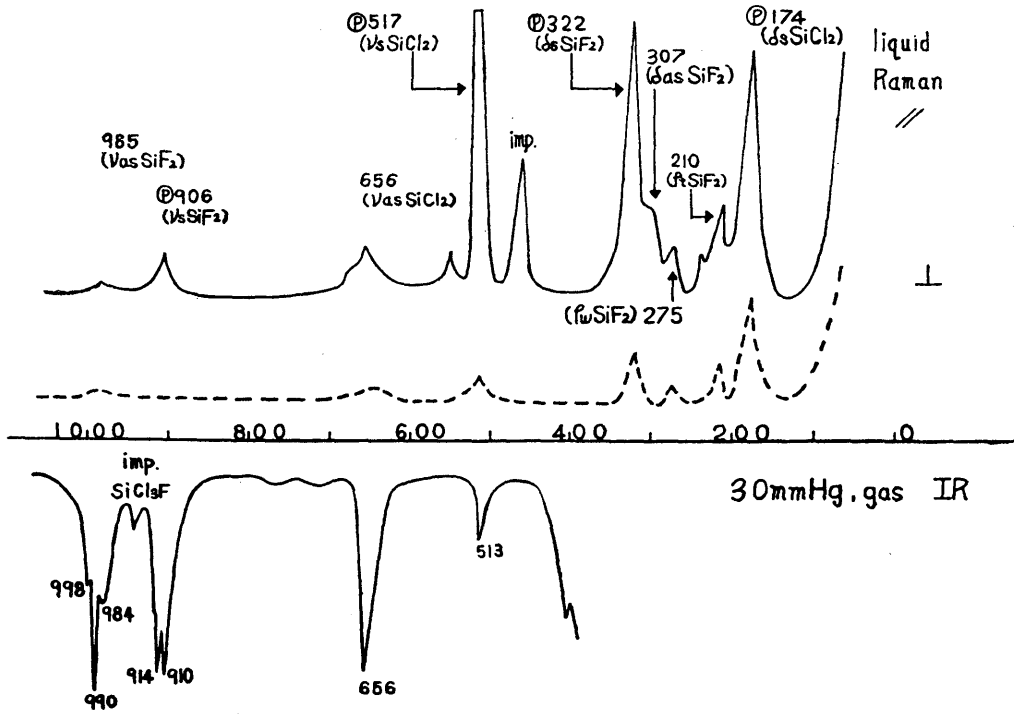


図2 ジクロロジフルオロシラン ($SiCl_2F_2$) のラマンおよび赤外スペクトル

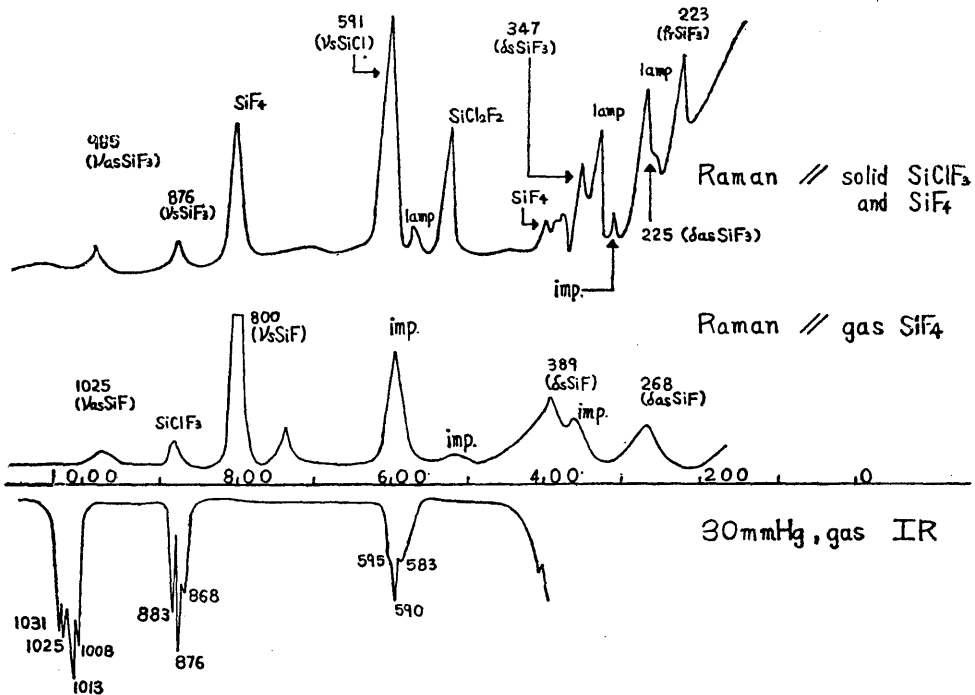
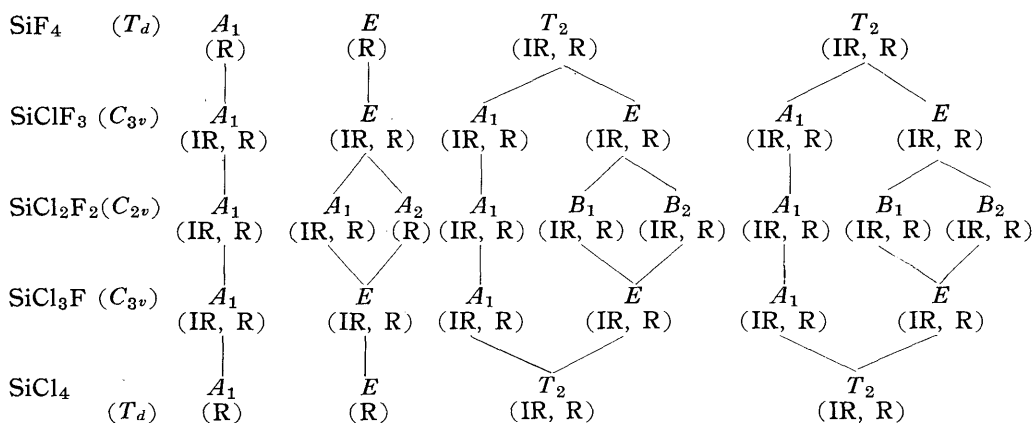


図3 モノクロトリフルオロシラン ($SiClF_3$) とテトラフルオロシラン (SiF_4) のラマンおよび赤外スペクトル

赤外のガスセルの窓が、塩化銀であったので、 400cm^{-1} 以下の波数領域は測定できなかったため、 SiCl_2F_2 の低振動部分の帰属のはっきりしないものもあるが、偏光解消度、赤外スペクトル、あるいは、表Iに示すところのCorrelation Theoremなどから、表IIのように、クロロフルオロシランの基準振動の帰属を行った。

表I Correlation Theorem

表II ヘキサクロロフルオロシラン ($\text{SiCl}_m\text{F}_{4-m}$) の基準振動

SiF_4 (gas)	$E(\nu_2)$ $\delta_{as}\text{SiF}$ 268		$T_2(\nu_4)$ $\delta_s\text{SiF}$ 389		$A_1(\nu_1)$ $\nu_s\text{SiF}$ ⓪ 800		$T_2(\nu_3)$ $\nu_{as}\text{SiF}$ 1025		
SiClF_3 (gas)	$E(\nu_6)$ $\nu_s\text{SiF}_3$ 222		$E(\nu_5)$ $\delta_{as}\text{SiF}_3$ ~255 ^{*1}	$A_1(\nu_3)$ $\delta_s\text{SiF}_3$ ⓪ 351	$A_1(\nu_1)$ $\nu_s\text{SiCl}$ ⓪ 593		$E(\nu_4)$ $\nu_{as}\text{SiF}_3$ 1004	$A_1(\nu_2)$ $\nu_s\text{SiF}_3$ ⓪ 878	
SiCl_2F_2 (gas)	$A_1(\nu_4)$ $\delta_s\text{SiCl}_2$ ⓪ 174	$A_2(\nu_5)$ $\nu_s\text{SiF}_2$ 210	$B_1(\nu_7)$ $\nu_{ws}\text{SiF}_2$ 279	$B_2(\nu_4)$ $\nu_s\text{SiF}_2$ 303	$A_1(\nu_3)$ $\delta_s\text{SiF}_2$ ⓪ 324	$A_1(\nu_1)$ $\nu_s\text{SiCl}$ ⓪ 520	$B_2(\nu_8)$ $\nu_{as}\text{SiCl}$ 638	$B_1(\nu_6)$ $\nu_{as}\text{SiF}$ 987	$A_1(\nu_2)$ $\nu_s\text{SiF}$ ⓪ 915
SiCl_3F (gas)		$E(\nu_6)$ $\nu_s\text{SiCl}_3$ 166		$E(\nu_5)$ $\delta_{as}\text{SiCl}_3$ 283	$A_1(\nu_3)$ $\delta_s\text{SiCl}_3$ ⓪ 240	$A_1(\nu_1)$ $\nu_s\text{SiCl}_3$ ⓪ 464		$E(\nu_4)$ $\nu_{as}\text{SiCl}_3$ 638	$A_1(\nu_2)$ $\nu_s\text{SiF}$ ⓪ 947
SiCl_4 (gas)	$E(\nu_2)$ $\delta_{as}\text{SiCl}$ 148		$T_2(\nu_4)$ $\delta_s\text{SiCl}$ 220		$A_1(\nu_1)$ $\nu_s\text{SiCl}$ ⓪ 422		$T_2(\nu_3)$ $\nu_{as}\text{SiCl}$ 608		

(註) SiF_4 の ν_1 を 798, ν_2 を 260 に訂正する。

*1 固相でのスペクトル

表IIのなかのデータは、できるだけ分子間に束縛のない気相のデータを使用した。 SiF_4 , SiCl_4 については、文献値も参照した。^{3,4)}

核磁気共鳴吸収——内部標準物質として、 CCl_3F を少量加えて測定した。クロロフルオロシランの弗素核のケミカル・シフトの測定値を、表IIIにまとめた。

3) E. A. Jones, J. S. Kirby-Smith, P. J. H. Woltz and A. H. Nielsons, *J. Chem. Phys.*, 19, 242 (1951)

4) B. Trumphy, *Z. f. Physik*, 66, 790 (1930)

表Ⅲ クロロフルオロシラン ($\text{SiCl}_m\text{F}_{4-m}$) の ケミカル・シフト
ケミカルシフト

化合物	Hz	δ ppm
SiF_4	-9188	163
SiClF_3	-7640	135
SiCl_2F_2	-6320	112
SiCl_3F	-5316	94

クロロフルオロシラン $\text{SiCl}_m\text{F}_{4-m}$ ($m=0\sim 4$) シリーズにおいては、弗素核が増加するにしたがって、ケミカルシフトは増加する。此の傾向は、図4^{5,6,7)}に示すように、大部分の分子シリーズと一致するが、 $\text{PCl}_m\text{F}_{3-m}$, $\text{NCl}_m\text{F}_{3-m}$ のように、中心原子がⅢ価の場合と、 $\text{SiF}_m\text{Et}_{4-m}$, $\text{SiF}_m\text{Me}_{4-m}$, $\text{SiF}_m\text{H}_{4-m}$, $\text{CF}_m\text{H}_{4-m}$ などのように、プロトンを持つ分子シリーズの場合とは異なる。

図4の右側のグループのケミカル・シフトは、基準物質 CCl_3F からのシフトである。また、括弧内の数字は、ケミカル・シフトの値である。左隅の図は、基準物質 CF_3COOH からのシフトを表わす。

核四極共鳴吸収—— SiCl_3F と SiCl_2F_2 について、同波数領域 18.8MHz から 22.0MHz の間を測定した。

SiCl_3F は、19.753MHz に中広い共鳴吸収線を 1 本得たが、 SiCl_2F_2 の共鳴吸収線は得られなかった。測定はすべて、 -196°C で行なった。

SiCl_4 は、 -196°C で 4 本の共鳴吸収線、20.464, 20.415, 20.408, 20.273MHz を持ち、その平均値は、20.391MHz である。 SiCl_4 の場合から類推すると、 SiCl_3F も、複数の吸収線を持ち、それらが分離しないで中広い吸収線となったとも考えられる。しかし、 SiHCl_3

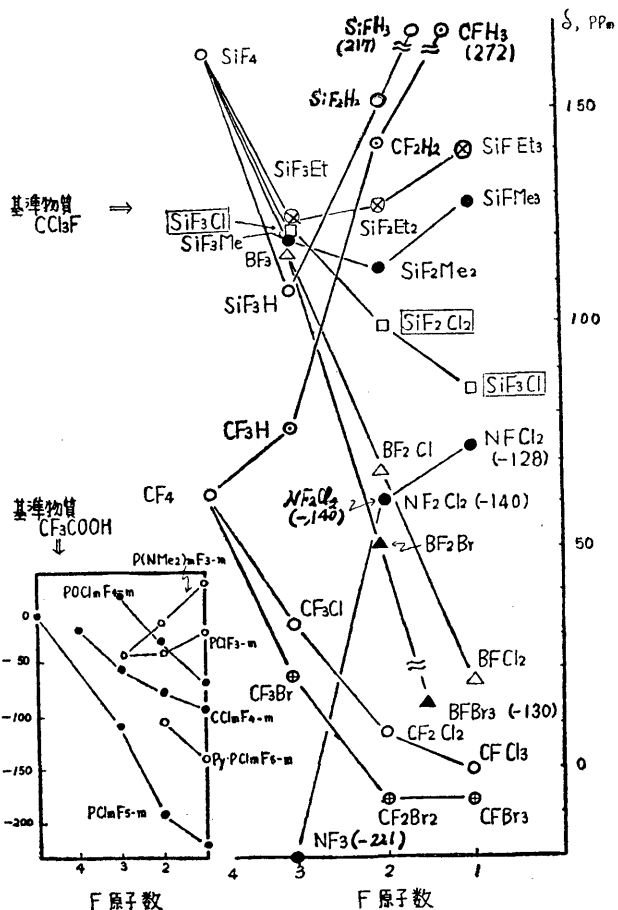


図4 弗素原子数とケミカル・シフトの関係

5) R. R. Holmes and W. P. Gallagher, *Inorg. Chem.*, 2(3), 433 (1963)
 6) R. R. Holmes, R. P. Carter, Jr. and G. E. Peterson, *Inorg. Chem.*, 3(12), 1748 (1964)
 7) E. Schnell and E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4178 (1956)

のように、 SiCl_3F と同形分子において、唯1本の共鳴吸収線しか報告されていない分子もある⁸⁾。

SiCl_2F_2 の共鳴吸収線が測定されなかったのは、分離できなかった残留不純分子に影響されているものと思われる。

SiF_3Cl は、 SiF_4 からの分離が困難で、しかも少量しか得ることができず、NQR 測定に供することが出来なかった。

総 括

図4に示した化合物中、たとえば、 $\text{CF}_m\text{Cl}_{4-m}$ は、弗素原子が増すにつれて、ケミカル・シフトは増加する。

塩素原子について考えれば、塩素原子が増すにつれて、塩素の核四極共鳴吸収周波数は増加する⁸⁾。

各化合物の系列において、塩素核の核四極共鳴吸収の測定例を増せば、ケミカル・シフトの相反する傾向の原因解明に役立つと考えられる。

8) R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, 57, 496 (1953)