

クロロフルオロシランの Raman スペクトルの異常分裂

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)

Anomalous ^{35}Cl , ^{37}Cl Isotope Intensity Effects in Raman Spectra of Some Chlorofluorosilanes

K. HAMADA,*G. A. OZIN,**E. A. ROBINSON**

(Received Oct. 30, 1970)

Abstract

Raman spectra of the chlorofluorosilanes are reported in their various phases together with vibrational assignments of the normal modes.

The ^{35}Cl , ^{37}Cl and isotope lines of the totally symmetrical Si-Cl stretching modes in SiCl_3F and SiCl_2F_2 are resolved in the solid and liquid phases. The intensities of the isotope lines are found to be normal in the liquid state but anomalous in the solid state.

Possible reasons for this behaviour are briefly discussed.

緒 言

クロロフルオロシランのラマン・スペクトルを気相、液相および固相において測定した。トリクロロモノフルオロシラン (SiCl_3F) および、ジクロロジフルオロシラン (SiCl_2F_2) のラマン・スペクトルは、これらの分子が、あらゆる相で、monomeric な C_{3v} および C_{2v} 対称であることを示している。

しかるに、両化合物の液相における全対称 Si-Cl 伸縮振動モードの ^{35}Cl , ^{37}Cl 同位体効果による分裂は、理論値と一致するが、固相における同位体分裂は異常であった。

実 験

化合物——クロロフルオロシランの合成には、Swarts 型の反応を使用した Booth & Swinehart¹⁾ の方法を応用した。

* 長崎大学教育学部化学教室

** トロント大学化学教室

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

本法は、四塩化珪素をアンチモンペンタクロライドを触媒として、アンチモントリフルオライドを用いて、弗素化する方法である。

生じた各種のクロロフルオロシランを分離するためには、分別蒸溜器を用いてトラップに分取した。夫々のクロロフルオロシランの物理的性質は、次の如し¹⁾。

化合物	融点 (°C)	沸点 (°C)
SiF ₄	- 90 (1318mm)	-95.7
SiF ₃ Cl	-142	-70.0
SiF ₂ Cl ₂	-139.7	-32.2
SiFCl ₃	-120.8	12.2
SiCl ₄	- 70	57.57

測定——アルゴンイオン，あるいは，クリプトンイオン，レーザー・ラマンを用いて，そのスペクトルは，Spex 1401に記録した。アルゴンイオン，レーザーの出力は，2ワットで，クリプトンイオン，レーザーのそれは，200ミリワットである。

レーザー・ラマン分光器の特徴は，非常に反応性に富む物質を任意のガラスセルに入れて測定できることである。また，如何なる相においても測定することができる。とくに，従来，非常に困難であった気相における測定が容易になったことは，振動スペクトルを，液相，固相と違って，束縛のない状態での測定を可能にした。

結果および考察

基準振動——それぞれのクロロフルオロシランのラマン測定の結果を以下の表に示すが，あらためて，それぞれの分子の対称が，次のようなものであることが，確認された。

すなわち，SiF₄(T_d)，SiF₃Cl(C_{3v})，SiF₂Cl₂(C_{2v})，SiFCl₃(C_{3v})である。

第I表 SiCl₃F の気相，液相，および固相のラマン・スペクトル

C _{3v}	SiCl ₃ F		固相，-196°C	液相，25°C	気相，25°C 600mm
a ₁	ν ₁	ν _s SiF	946 vw	(p) 940 w	(p) 947 vw
	(2ν ₂)		935 vw	(p) 918 vwsh	(p) 916 vvw
e	ν ₄	ν _{as} SiCl ₃	640 w	646 vw	638 wbr
	(ν ₂ +ν ₅)		620 w	628 w	
	(2ν ₃)		476 vwsh	(p) 473 vvw	(p) 477 wsh
a ₁	ν ₂	ν _s SiCl ₃	467 s	(p) 463 s	(p) 464 s
e	ν ₆	δ _{as} SiCl ₃	278 mwbr	276 mw	283 mw
a ₁	ν ₃	δ _s SiCl ₃	238 mw	(p) 235 m	(p) 240 m
e	ν ₅	ρ _r SiCl ₃	165 ms	165 ms	166 m

三つのダブレット，すなわち，固相に例をとると，946，935；640，620；476，467が生ず

る。之等はすべて、Fermi 共鳴（偶然の縮重）でありうる。何故ならば、

$$\begin{aligned} \nu_1; 946(a_1) & \text{は } 2\nu_2 : 2 \times 467(a_1) [a_1 \times a_1 = a_1] \text{ と,} \\ \nu_4; 640(e) & \text{は } \nu_2 + \nu_5; 467(a_1) + 165(e) [a_1 \times e = e] \text{ と} \\ \nu_2; 467(a_1) & \text{は } 2\nu_1 : 2 \times 238(a_1) [a_1 \times a_1 = a_1] \text{ と} \end{aligned}$$

極めて接近しているからである。

第II表 SiCl₂F₂ の気相、液相および固相のラマン・スペクトル

C _{2v}	SiCl ₂ F ₂		固相, -196°C		液相, 25°C		気相, 25°C 600mm	
b ₁	ν ₆	ν _{as} SiF ₂	964	w	985	vw	987	vw
a ₁	ν ₁	ν _s SiF ₂	897	mw	(p) 906	w	(p) 915	w
b ₂	ν ₈	ν _{as} SiCl ₂	658 647	w w	650	w	638	w
a ₁	ν ₃	ν _s SiCl ₂	517	s	(p) 517	s	(p) 520	s
a ₁	ν ₂	δ _s SiF ₂	320	m	(p) 322	m	(p) 324	mw
b ₂	ν ₉	ρ _r SiF ₂	314	m	307	wsh	303	w
b ₁	ν ₇	ρ _w SiF ₂	273	mw	275	w	279	w
a ₂	ν ₅	ρ _t SiF ₂	214 206	mw w	210	w	210	w
a ₁	ν ₄	δ _s SiCl ₂	176	ms	(p) 176	w	(p) 174	mw

此の場合、ν₅、ν₇ および ν₉ の帰属は、なお、決定的なものではない。

ν₂ と ν₄ の帰属は、δ_sSiF₂ は、δ_sSiCl₂ より高振動側にあることと、之等が、ポロライズされていることから定められた。

第III表 SiClF₃ の気相、固相のラマン・スペクトル

C _{3v}	SiCl ₃ F		固相, -196°C		気相, 25°C 600mm	
e	ν ₄	ν _{as} SiF ₃	985	w	1004	vw
a ₁	ν ₂	ν _s SiF ₃	876	w	(p) 875	w
a ₁	ν ₁	ν _s SiCl	591	s	(p) 593	s
a ₁	ν ₃	δ _s SiF ₃	347	m	(p) 351	mw
e	ν ₅	δ _{as} SiF ₃	~255	vw		
e	ν ₆	ρ _r SiF ₃	223	m	222	w

第IV表 SiF₄ の気相のラマン・スペクトル

T _d	SiF ₄		気相, 25°C 600mm	
t ₂	ν ₃	ν _{as} SiF	1025	wbr
a ₁	ν ₁	ν _s SiF	(p) 798	s
t ₂	ν ₄	δ _s SiF	389	mwbr
e	ν ₂	δ _{as} SiF	260	wbr

ラマン・スペクトルの同位体分裂——正四面体の分子 MCl_4 ($M=C, Si, Ge, Sn, Ti$) および P) の塩化物の ν_1 , 平面形の BCl_3 の ν_1 , CH_3Cl の ν_5 および Si_2Cl_6 の ν_1 の同位体分裂が知られている。

これら分裂してできた多重線のそれぞれの線強度は、塩素の同位体の天然存在比に基づいて計算した値と良く一致した。しかしながら、一、二の場合においては——特に、固相の $CHCl_3$ ($-196^\circ C$) において顕著であるが——異常な分裂線強度が観察された。

同位体分裂による線強度の計算は、一般に、一次近似に基づいて行われる。すなわち、ある同位体配置に伴われる線強度は、その配列が形成される確率に比例する。

すでに発表されたうちから、一例として、 Si_2Cl_6 の全対称伸縮振動を挙げる。この場合、予想される7つの分裂線中、5つが観測されている。これらの線強度は、計算値とよく一致していた。観測されなかった線は、強度が非常に小さいので、現われなかったのであろう。

本実験においては、 $SiCl_3F$ と $SiCl_2F_2$ の同位体分裂は、固相 ($-196^\circ C$) と液相 ($25^\circ C$) では異なることが分った。

両分子は、あらゆる相において、縮重することなく、それぞれ、 C_{3v} , C_{2v} 対称であることは、ラマン・スペクトルから明らかである。したがって、分裂線の相対強度は、どの相においても変化しないはずである。

しかしながら、 $SiCl_3F$ と $SiCl_2F_2$ における、全対称 $Si-Cl$ 伸縮振動の同位体分裂線の強度は、液相では計算値と一致するが、固相では一致しない。このことは、第V表の線強度の計算値と、図1~4を比較すれば明白である。

第V表 同位体分裂線強度の計算値

($SiCl_3F$)

$Si^{85}Cl^{35}Cl^{35}ClF$	$Si^{85}Cl^{35}Cl^{37}ClF$	$Si^{85}Cl^{37}Cl^{37}ClF$	$Si^{37}Cl^{37}Cl^{37}ClF$
$(0.75 \times 0.75 \times 0.75)$ 42.2%	$3 \times (0.75 \times 0.75 \times 0.25)$ 42.2%	$3 \times (0.75 \times 0.25 \times 0.25)$ 14.0%	$(0.25 \times 0.25 \times 0.25)$ 1.6%

($SiCl_2F_2$)

$Si^{85}Cl^{35}ClFF$	$Si^{85}Cl^{37}ClFF$	$Si^{37}Cl^{37}ClFF$	
(0.75×0.75)	$2 \times (0.75 \times 0.25)$	(0.25×0.25)	
56.75%	37.50%	6.25%	

$CHCl_3$, $CFCl_3$ の場合も、液相と固相において、同様なことが生ずる。また、これらと $SiCl_3F$ との分裂線強度の関係が、非常によく似ている。

もし、 $CFCl_3$ と $SiFCl_3$ の結晶構造が、 $CHCl_3$ のそれと、isomorphous である、すなわち、 $Pnma$ (D_{2h}^{16}) (単位セル中に4分子) であるなら、 a_1M-Cl 伸縮振動の相互関係分裂が期待できる。したがって、これら化合物の同位体分裂線の異常強度は、Unresolved Factor Group Splitting の結果である可能性もある。

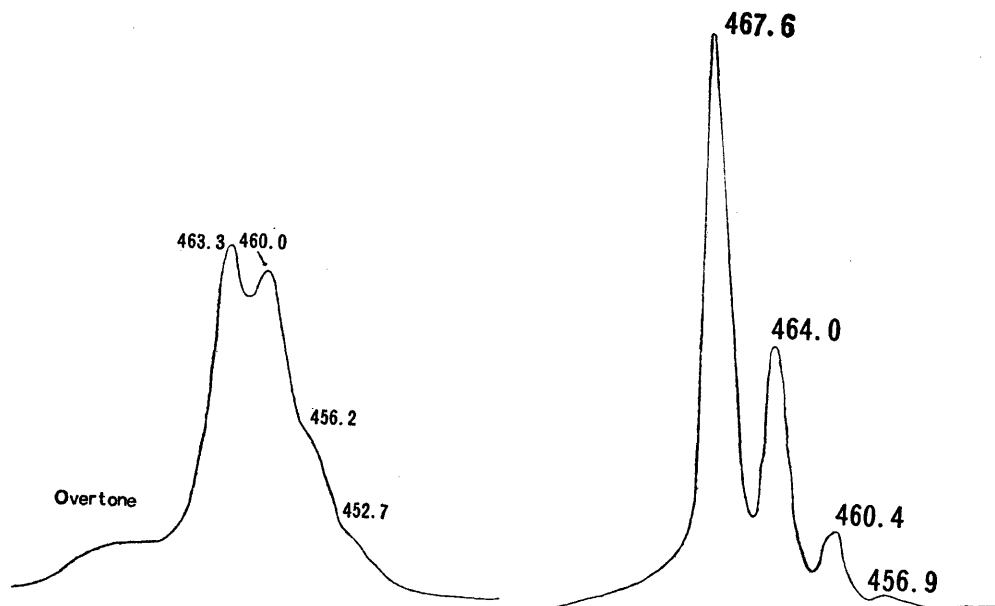


図1 トリクロロモノフルオロシラン (SiCl₃F) の液相 (25°C) における Si-Cl 全対称伸縮振動の³⁵Cl, ³⁷Cl の同位体効果による分裂

図2 トリクロロモノフルオロシラン (SiCl₃F) の固相 (-196°C) における Si-Cl 全対称伸縮振動の³⁵Cl, ³⁷Cl の同位体効果による分裂

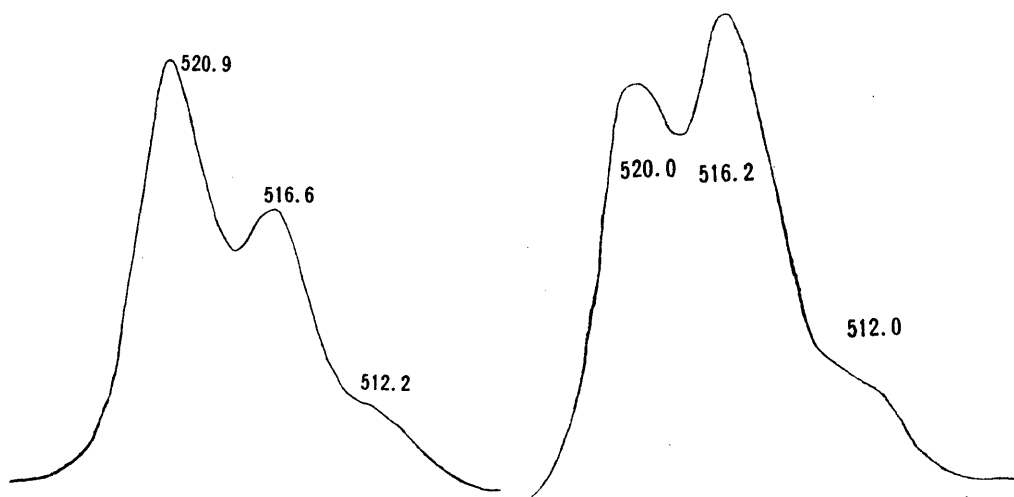
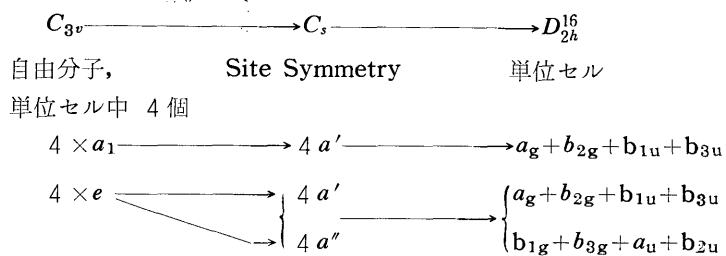


図3 ジクロロジフルオロシラン (SiCl₂F₂) の液相 (25°C) における Si-Cl 全対称伸縮振動の³⁵Cl, ³⁷Cl の同位体効果による分裂

図4 ジクロロジフルオロシラン (SiCl₂F₂) の固相 (-196°C) における Si-Cl 全対称伸縮振動の³⁵Cl, ³⁷Cl の同位体効果による分裂

C_s の Site Symmetry に対しては、次の相関々係をうる。



SiCl_2F_2 の固相における SiCl_2F_2 の分裂線強度の異常性も、同様な原因と考えられる。

総 括

レーザー・ラマン分光装置を使用して、クロロフルオロシランの振動スペクトルを、気相、液相および固相において測定して、非常にすぐれたスペクトルを得ることができた。同時に、トリクロロモノフルオロシランと、ジクロロジフルオロシランの全対称 Si-Cl 伸縮振動の同位体分裂線の強度が、固相 (-196°C) では、計算値よりずれることが分った。

著者の一人は、その原因を、Unresolved Factor Group Splitting によることもありうるとして説明を試みている。