

## 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  $-196^{\circ}\text{C}$  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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>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、 $\text{SiCl}_3\text{F}$  と  $\text{SiF}_4$  は、分離が非常に困難であった。 $\text{SiCl}_3\text{F}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$  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<sup>1)</sup>。

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。

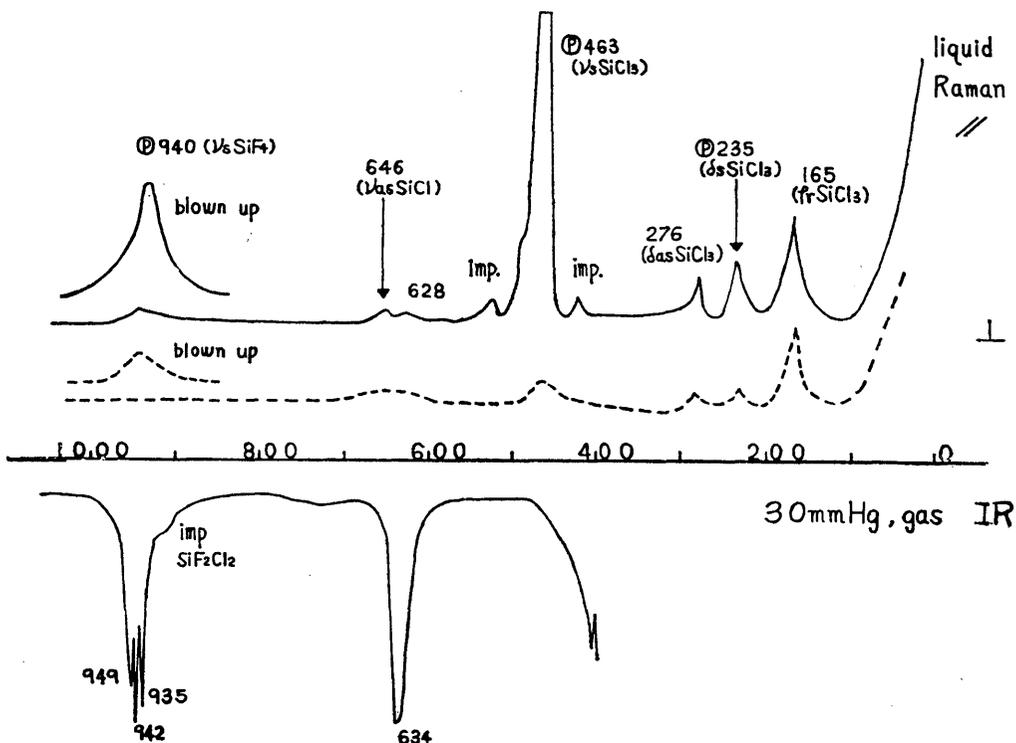


図1 トリクロロモノフルオロシラン ( $\text{SiCl}_3\text{F}$ ) のラマンおよび赤外スペクトル

\* 発信周波数 56.446MHz

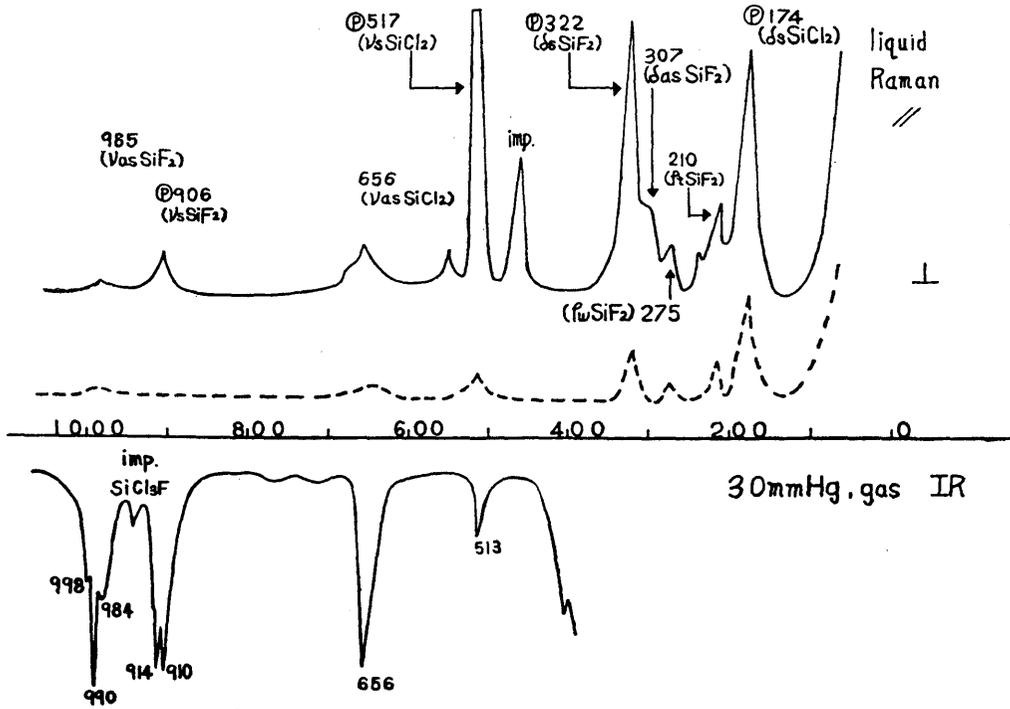


図2 ジクロロジフルオロシラン ( $SiCl_2F_2$ ) のラマンおよび赤外スペクトル

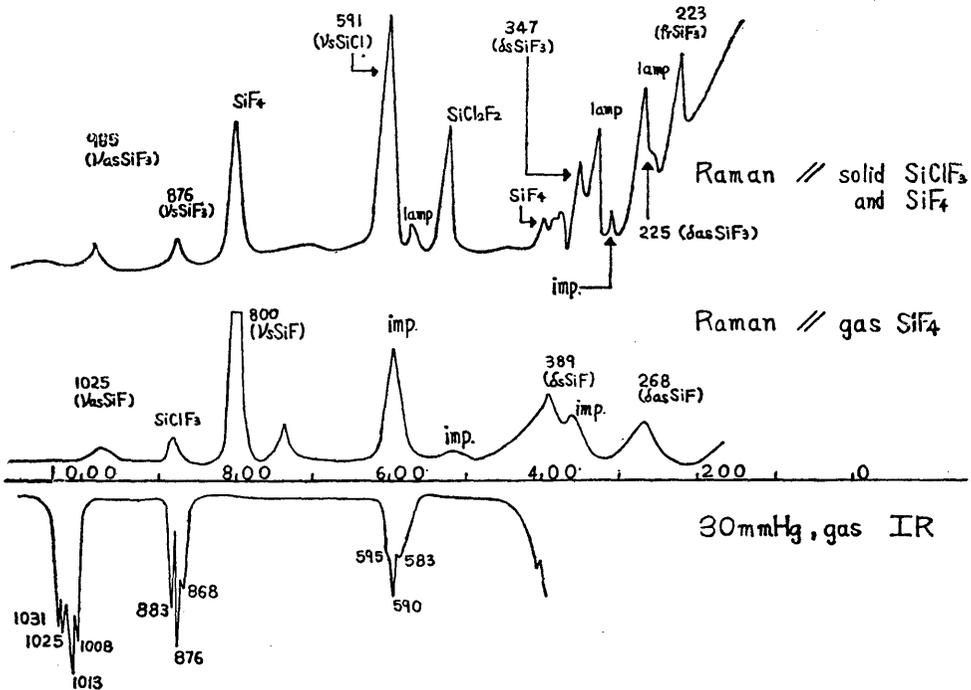
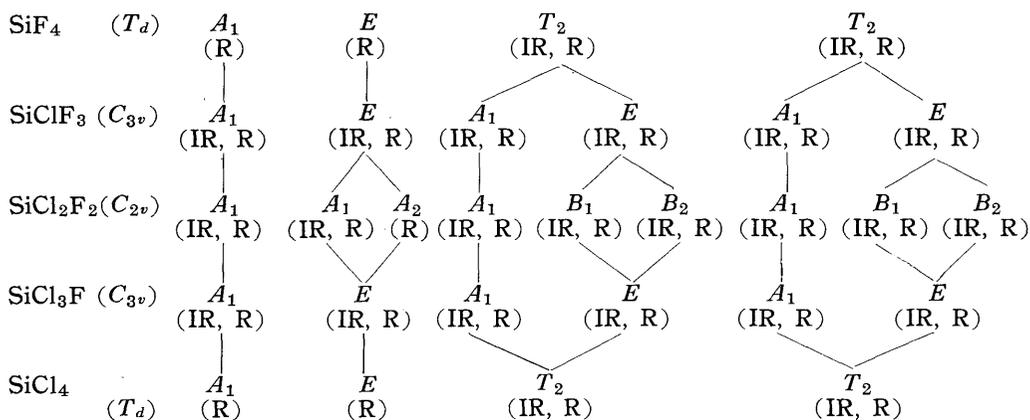


図3 モノクロトリフルオロシラン ( $SiClF_3$ ) とテトラフルオロシラン ( $SiF_4$ ) のラマンおよび赤外スペクトル

赤外のガスの窓が、塩化銀であったので、 $400\text{cm}^{-1}$ 以下の波数領域は測定できなかったため、 $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ 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

$\text{SiF}_4$ (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					
$\text{SiClF}_3$ (gas)	$E(\nu_6)$ $\nu_s\text{SiF}_3$ 222	$E(\nu_5)$ $\delta_{as}\text{SiF}_3$ ~255 <sup>*1</sup>	$A_1(\nu_3)$ $\delta_s\text{SiF}_3$ 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			
$\text{SiCl}_2\text{F}_2$ (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
$\text{SiCl}_3\text{F}$ (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			
$\text{SiCl}_4$ (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)  $\text{SiF}_4$  の  $\nu_1$  を 798,  $\nu_2$  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。 $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ については、文献値も参照した。<sup>3,4)</sup>

**核磁気共鳴吸収**——内部標準物質として、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 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)



のように、 $\text{SiCl}_3\text{F}$  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<sup>8)</sup>。

$\text{SiCl}_2\text{F}_2$  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。

$\text{SiF}_3\text{Cl}$  は、 $\text{SiF}_4$  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<sup>8)</sup>。

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)