2）ともに微量のアルカリで被毒する。またアルミナ触媒は容易に水によって被毒するが，シリカ-アルミナ触媒は水による被毒に対し強い。

3）高級アルコールの脱水反応にアルミナ触媒が有効であり，シリカ-アルミナ触媒および活性白土触媒は用いられないが，これはアルミナ触媒の強い酸性中心は水により被毒するに反し，シリカ-アルミナ触媒の酸性中心は水の存在に影響されずそのために副反応をともなうことに基因するとしてよく説明できる。

4）炭化水素の分解反応に対してはシリカ-アルミナ触媒が有効であり同じく酸性触媒であるアルミナ触媒は有効でない。原，池辺らは吸着中心と酸性中心との二元説によりこのことを説明したが，これら触媒の酸としての構造と性質の差異をも考慮する必要があると思う。

本研究を行うに当り終始御指導御討論をいただいた斯波忠夫教授，森川　清教授ならびに御討論御批判をいただいた尾崎萃助教授，原　伸宜助教授に深く感謝致します。またX線回折に関しては舟木好右衛門教授および清水義勝氏，ガスクロマト分析に関しては雨宮良三氏にそれぞれ御協力頂き且つ有益な御討論をして下さったことに対し深く謝意を表します。

正　誤　表

誤	正
斯波，越後谷，本誌 **76**, 1047 (1955)，第2図	
Δp (cm/g)	Δp (mm/g)
同上，右上から2行目	
Δp (cm)	Δp (mm/g)
越後谷，本誌 **76**, 1143 (1955)，第1図	
Δp (cm/g)	Δp (mm/g)

（東京大学理学部化学教室，東京都文京区）（昭和 32 年 9 月 24 日受理）

ジメチル-ジメトキシシランとジメチル-ジエトキシシランの振動スペクトル

林　通　郎

ジメチルジメトキシシラン，ジメチルジエトキシシランのラマン効果，赤外線吸収を測定し，その結果からこれらの分子の分子形について考察した。これらの分子には回転異性体は存在せず，ただ1種の分子形でのみ存在する。ジメチルジメトキシシランは2本の内部回転軸に関して *GG* 形であり，このまわりで比較的ゆるやかなねじれ振動をしていることが双極子能率の測定結果を参考とすることにより推定される。この分子形に関する結論のもとでこれらの分子の振動スペクトルの帰属を行った。

序　論

Si-O 結合を含む分子の振動スペクトルは最近いくつか報告された。また双極子能率の測定も報告されている。しかしこれらの報告では分子形についての考察が十分なされていない。

ジメチルジメトキシシランについては振動スペクトルの報告はないが，双極子能率は小寺ら[1]により行われている。

ジメチルジエトキシシランについては Richards, Thompson[2] により赤外線吸収の測定の報告があり，また Freiser, Eagle, Speier[3] と阿部ら[4]により双極子能率の測定が行われている。分子形についての考察は双極子能率の測定結果から行われている。しかしこのような形の分子においては回転異性体が存在すれば 4 種（$(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2$ では 16 種）の分子形を考察しなければならないので双極子能率の結果の説明は複雑となる。

著者は振動スペクトルの測定結果から分子形の考察を行い，その結果を考慮して双極子能率の値を再検討した。また振動スペクトルの帰属を議論した。

試料と実験

ジメチルジメトキシシランは阪大理学部で合成された

1) 小寺，松村，野村，中野，前田，有機珪素化合物討論会講演（昭和 31 年 10 月）.
2) R. E. Richards, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 124.
3) H. Freiser, M. V. Eagle, J. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2824 (1953).
4) 阿部，豊田，谷口，電評 **43**, 21 (1955).

第1表　$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ の振動スペクトル (cm^{-1})

ラマン効果		赤外線吸収		帰属 (C_{2v})
液体	固体	液体	固体	
98 (1b)				骨格変角振動
218 (4)	220 (0)			
260 (2)	262 (0)			
355 (0)				
380 (4bb)	370 (0) 400 (0)			
618 (10b)	620 (10)	613w		Si-C 伸縮振動 (対称) A_1
		673 vw		
691 (3)	691 (0)	690w		Si-O 伸縮振動 (対称) A_1
736 (2)		730 s	730 s	Si-O 伸縮振動 (逆対称) B_1
804 (5)	806 (0)	797 s	797 s	Si-C 伸縮振動 (逆対称) B_2
845 (1)		849 vs	847 vs	CH_3 横ゆれ振動 (Si に結合したもの)
865 (2)				CH_3 横ゆれ振動 (Si に結合したもの) A_2?
995 (1)		998 vw	?	
1080 (2)		1089 vs	1073 vs 1086 sh	C-O 伸縮振動 C-O 伸縮振動
1100 (2)				CH_3 横ゆれ振動 (Oに結合したもの) A_2?
		1160 sh	1161 sh	
		1188m	1186m	CH_3 横ゆれ振動 (Oに結合したもの)
1264 (4)	1269 (1)	1258m	2150m	CH_3 対称変角振動 (Si に結合したもの)
		1295 sh	?	
1330 (4)	1328 (0)	1340w	1340 vw	
1400 (5b)	1400 (1)	1399 sh	1399 sh	CH_3 縮重変角振動(Si に結合したもの)CH_3 対称変角振動(Oに結合のもの)
1459 (5b)	1461 (1)	1456 s	1491 s	CH_3 縮重変角振動 (Oに結合したもの)
2835 (10b)	2835 (8)			C-H 伸縮振動
2911 (10b)	2911 (8)			
2930 (5)	2940 (1)			
2979 (10b)	2973 (9)			

試料を再蒸留して用いた。bp 81°C, n_D^{20} 1.3709。

ジメチルジエトキシシランはジメチルジクロルシランとエタノールから Kantor の合成法[5]の改良された方法[6]で合成した。分留塔として Stedman 形 (1.5×45 cm) を使用した。bp 109°C。

液体のラマン効果,赤外線吸収は普通の方法で行った。固体のスペクトルはジメチルジメトキシシランについてのみ測定した。固化には液体窒素を使用した。赤外線吸収の測定は Baird, Hilger 分光器を併用した。結果を第 1, 2 表に示す。

5) S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2712 (1953).

6) 野桜俊一氏からの私信による.

ジメチルジメトキシシラン

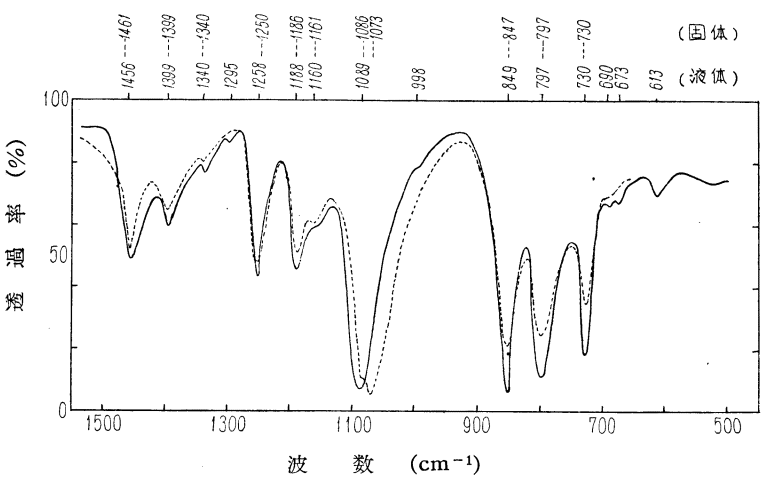
i) 回転異性体の存在しないこと

第1表, 第1図 (次頁) からわかるように, この分子のスペクトルは液体, 固体でほとんど変化しない。

骨格変角振動は 450 cm^{-1} 以下に存在し, この分子では1種の分子形について7本期待される。液体のスペクトルは5本, この部分に存在する。ただし 380 cm^{-1} は非常に太いラマン線であり, 2本以上のスペクトルが重なっているものと推定される。固体ではこの部分に4本のラマン線が存在する。このうち 400, 370 cm^{-1} は液体の 380 cm^{-1} に対応するものである。液体の 98, 355 cm^{-1} に対応する固体のラマン線はみつけえなかった。これは強度のかなり弱いためであると推定される。以上

第 2 表　$(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2$ の液体の振動スペクトル (cm^{-1})

ラマン効果	赤外線吸収	帰属	ラマン効果	赤外線吸収	帰属
96(1)		骨格変角振動	1082(0)	1081 vs	C-O 伸縮振動
157(1)			1115(1)	1111 vs	CH_2 横ゆれ振動
222(3b)			1150(0)	1164 s	CH_3 横ゆれ振動(CH_2に結合のもの)
243(1)			1170(1)		
356(1)			1270(2)	1260 s	CH_3 対称変角振動(Siに結合のもの)
372(1)			1298(3)	1294m	CH_2 縦ゆれ振動
403(1)			1341(3)		
629(10b)		Si-C 伸縮振動 (対称的)	1363(3)	1374 sh	CH_3 対称変角振動 (CH_2に結合のもの)
691(2)	691sh	Si-O 伸縮振動 (対称的？)	1396(5)	1399m	CH_3 縮重変角振動 (Siに結合のもの) CH_2はさみ振動
734(3)	727vs	Si-O 伸縮振動 (逆対称的？)			
805(3)	797vs	Si-C 伸縮振動 (逆対称的)	1460(5)	1450m	CH_3 縮重変角振動 (CH_2に結合のもの) CH_2はさみ振動
850(3)	840vs	CH_3 横ゆれ振動 (Si に結合したもの)	1486(3)	1488w	
956(3)	943sh	C-C 伸縮振動	2882(10)		C-H 伸縮振動
	951vs	C-C 伸縮振動	2920(10)		
999(3)			2952(10)		
			2995(10)		



—— 液体,　------ 固体

第 1 図　$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ の赤外線吸収

のように骨格変角振動には固体で確実に消失するスペクトルは存在せず，他の部分にあるスペクトルについても同様である。液体におけるスペクトルの数も 2 種以上の分子形の共存しているものとしては簡単すぎる。

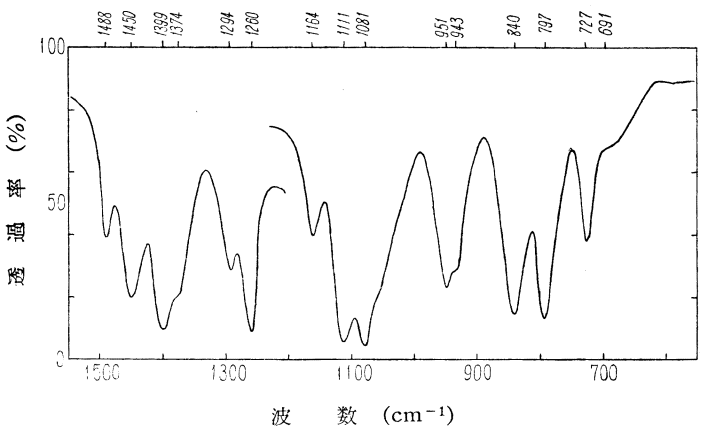
以上のことからこの分子は液体，固体共に一種の分子形として存在することがわかる。

ii) 液体での分子形

この一種の分子形をしるために，ラマン効果，赤外線吸収の撰択律を考える。この分子の分子形は 2 本の回転軸のまわりの内部回転を考えると C_1, C_s, C_2, C_{2v} の 4 種の点群のいずれかであることが考えられる。このうち C_{2v} のときのみ不活性な振動がみられる。すなわち C_{2v} の A_2 形振動は赤外線吸収には不活性である (ラマン効果には活性)。第 3 表にこの分子の振動形を示す。A_2 形振動には CH_3 横ゆれ振動 2 本 (Si に結合したもの, O に結合したもの), CH_3 縮重変角振動 2 本 (同上) と骨格変角振動中，$(CH_3)_2Si<$ ひねり振動*1 がある。このうち $(CH_3)_2Si<$ ひねり振動は赤外線吸収の測定が不可能な低波数にあり，また CH_3 縮重変角振動は A_1, A_2, B_1, B_2 の 4 種の対称性をもつ振動が重なり合い，これまで分離して測定された例はほとんどない。したがって C_{2v} の分子形であればラマン効果で存在し，赤外線吸収にないような振動が CH_3 横ゆれ振動の部分でみとめられるものと期待される*2。液体のスペクトルにはこのような振動が 865, 1100 cm^{-1} にみとめられる。

*1　この名称については $(CH_3)_2CXCH_2Y$ 形分子の基準振動に関する報告 (本誌 **78**, 1743 (1957)) を参照されたい.

*2　CH_3 横ゆれ振動は分子形により大きく波数変化することが回転異性体の存在する多数の分子でしられている.



第2図　$(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2$ の赤外線吸収 (液体)

第3表　$(CH_3)_2Si(OCH)_2$ の撰択律 (C_{2v})

	骨格振動	CH_3 水素変角振動	ラマン	赤外線
A_1	Si-伸縮 C-O 伸縮 $>Si(CH_3)_2$ はさみ O-Si-O 変角 Si-O-C 変角	Siに結合したもの {横ゆれ, 対称変角, 縮重変角} Oに結合したもの {横ゆれ, 対称変角, 縮重変角}	活 性	活 性
A_2	$>Si(CH_3)_2$ ひねり	Siに結合したもの {横ゆれ, 縮重変角} Oに結合したもの {横ゆれ, 縮重変角}	活 性	不活 性
B_1	Si-O 伸縮 C-O 伸縮 $>Si(CH_3)_2$ 縦ゆれ Si-O-C 変角	Siに結合したもの {横ゆれ, 縮重変角} Oに結合したもの {横ゆれ, 対称変角, 縮重変角}	活 性	活 性
B_2	Si-C 伸縮 $>Si(CH_3)_2$ 横ゆれ	Siに結合したもの {横ゆれ, 対称変角, 縮重変角} Oに結合したもの {横ゆれ, 縮重変角}	活 性	活 性

iii) 固体での分子形

固体のラマン効果の測定は不完全であり 865, 1100 cm^{-1} のスペクトルが存在するか否かたしかでない。しかし他のスペクトルはほとんど液体のものと変化していない。ただ 1089 cm^{-1} の強い赤外線吸収が2本に分離し，その強い成分が波数約 15 cm^{-1} 低波数側にずれたことが注目される。しかしこの波数変化も小さいので恐らく液体の分子形と大きな差はないものと推定される。この差は液体においては2本の Si-O 軸のまわりで比較的ゆるやかなねじれ振動をしているが，固体ではこれがみられないことに由来するものと推定される*3。

iv) 双極子能率の測定値と分子形

小寺らの測定によるとこの分子の双極子能率は 1.33D (25°C), 1.35D (50°C) である。Si-O 軸のまわりで自由回転しているものとすると計算値は 1.63D となる。また回転異性体が存在するならば4種の分子形 *TT*, *TG*, *GG*, *GG'* 形*4に対しておのおの 2.02, 1.29, 1.16, 5.61D となる。スペクトルの結果からただ1種の分子形であることがわかったので測定値と比較することにより *TT*, *GG'* 形である可能性はないことが明らかとなる。測定値は *GG*, *TG* 形のものよりは大きく，自由回転のものよりは小さい。またわずかではあるが双極子能率に温度変化があることに注目される。同様な結果は他の有機ケイ素化合物でもしられている。たとえばジメチルクロルメチルクロルシランにおいては Cl…Cl についてトランス形であるが双極子能率は 1.53D(−20°C), 1.57D(1°C), 1.69D(25°C), 1.72D (55°C) である[7]。(計算値はほとんど 0)。1,2-ジクロル-テトラメチルジシランについても同様な結果がえられている[8]。このような他の分子の結果から類推すればジメチルジメトキシシランについてもジメチルクロルメチルクロルシラン等の結果と同じように，ある分子形のまわりでかなり大きい振幅をもってねじれ振動をしていると考えると双極子能率の値，振動スペクトルの結果を理解する上で好都合である。*TG*, *GG* 形のいずれの分子形でこのねじれ振動をしているかは双極子能率の値からは推定できず，実際測定値を説明するためには *TG*, *GG* 形のいずれでもよい。しかしスペクトルの結果から不確実ではあるが *GG* 形のまわりで振動するものと推定される。これは ii) で述べたようにラマン効果にあり，赤外線吸収にないスペクトル 865, 1100

*3 同様な結論が $(CH_3)_2SiClCH_2Cl$, $(CH_3)_2SiClSiCl(CH_3)_2$ でもしられている．林，本誌に投稿中．

*4 この記法については T. Shimanouchi, S. Mizushima, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **40**, 467 (1943); 林，本誌 **78**, 222 (1957) を参照されたい．なお *GG* 形等，中間形 (*G*) を含む分子形の計算値，はシス形を内部回転角 $\theta=0$ とした時 $\theta=60°$ を使用して計算した値である．

7) 林，本誌 **79**, 508 (1958).
8) 林．本誌 投稿中 (1958).

cm^{-1} が存在するからである。

Freiser, Eagle, Speier はジメチルジエトキシシランに対する結論として Si-O 軸のまわりでやや束縛された自由回転であるとした。小寺らもジメチルジメトキシシランにおいてこれと同じ結論をしている。しかし阿部らはジメチルジエトキシシランにおいて *GG* 形（ただし CH_2CH_3 を質点とみている）としている。これらの結論と著者の結論は表現は違っているが，単に定量的な差があるのみである。なぜなら 1,2-ジクロルテトラメチルジシランの報告ですでに詳しく議論したよう[8]に内部回転ポテンシャルの極小位置をへだてるポテンシャル壁が熱運動のエネルギーにくらべどの程度高いか，という定量的な差により自由回転であるか 1 種の分子形のまわりで振動しているかが決定するからである。

ジメチルジエトキシシラン

第 2 表に結果を示した。この分子には 4 本の内部回転軸があり，回転異性体として 16 種の分子形について考慮しなければならない。しかし液体のスペクトルはジメチルジメトキシシランと似て非常に簡単であり，2 種以上の分子形が共存するという事実はない。Freiser, Eagle, Speier の双極子能率の測定値はジメチルジメトキシシランとほとんど等しい。またスペクトルもジメチルジメトキシシランと共通の部分に由来する振動の波数がほとんど等しい。このためジメチルジメトキシシランと共通の部分，すなわち $\diagdown CH_2\diagup O\diagdown Si(CH_3)_2\diagup O\diagdown CH_2\diagup$ 部分の分子形はジメチルジメトキシシランと同一であるものと推定できる。しかし $\diagdown O\diagup CH_2\diagdown CH_3$ 部分の分子形については全く不明である。

振動スペクトルの帰属

これまでジメチルジアルコキシシランの分子について振動スペクトルの帰属に関した報告は少ない。

ジメチルジメトキシシラン，ジメチルジエトキシシランのスペクトルをみると後者の分子形に不明な点が多いのにかかわらず，かなり類似したスペクトルがみられる。ジメチルジメトキシシランの 618 cm^{-1} はジメチルジエトキシシランには 629 cm^{-1} にあり共に非常に強いラマン線である。このラマン線はジエトキシジクロルシラン，ジメトキシジクロルシランにはみられない。ジメチルジクロルシランでは 690 cm^{-1} に強いラマン線がみられる。これらの分子の比較からこの振動は Si-C の対称的伸縮変位に由来するものであることがわかる。ジメチルジクロルシランで 690 cm^{-1} とやや高いのは Si-Cl 伸縮振動（対称的）が 470 cm^{-1} にあり，これとカップリングして引き上げられたのである。ジメチルジメトキシシラン等ではこれと逆に 690 cm^{-1} にある Si-O 伸縮振動（対称的）とのカップリングのため引き下げられていると推定される。

690, 730 cm^{-1} にはジメチルジメトキシシランにやや幅のある強い赤外線吸収があり，ジメチルジエトキシシランには 691, 734 cm^{-1} に同様な吸収がみられる。Si-O 伸縮振動はテトラエトキシシランでは 652, 782 cm^{-1} [9]，テトラメトキシシランでは 649, 840 cm^{-1} [10]とされている。またジメトキシジクロルシランでは772, 851 cm^{-1} である[10]。これと比較するとジメチルジメトキシシラン等の値はやや低いが他に適当なスペクトルはみられないので Si-O 伸縮振動と推定される。1080 cm^{-1} 付近には C-O 結合をもつ有機ケイ素化合物でもほとんど同じ位置にみられる C-O 伸縮振動がある。

ケイ素原子に結合している CH_3 水素変角振動も，横ゆれ，対称，縮重変角振動がジメチルジメトキシシランでは 840, 1260, 1399 cm^{-1} に，ジメチルジエトキシシランでもほとんど等しい 849, 1258, 1400 cm^{-1} にみられる。これは $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$ の帰属からしられる[11]。

ジメチルジメトキシシランとジメチルジエトキシシランのスペクトルの差は前者には酸素原子に結合した CH_3 水素変角振動があり，後者には C-C 伸縮振動と CH_2 原子団に結合した CH_3 水素変角振動，CH_2 水素変角振動がある点である。このためこれらのスペクトルがみられる部分には非常に明らかな差がみられる。前に述べたケイ素原子に結合している CH_3 水素変角振動は CH_2 原子団に結合した CH_3 水素変角振動よりいずれもかなり低波数にみられるが，酸素原子に結合した CH_3 水素変角振動は逆にやや高波数にみられる。CH_2 水素変角振動もこの分子では酸素原子に結合しているので，これまでよくしられている炭素原子に結合したものとはやや差がある。これはエチルアルコールの帰属[12]を考慮して行った。

終りに御指導いただいた水島三一郎教授，島内武彦，市嶋　勲両助教授に感謝の言葉を申し上げる。また試料をいただいた野桜俊一氏，分留塔について御助言いただいた熊田　誠教授に心からお礼を申し上げる。さらに合成に使用した $(CH_3)_2SiCl_2$ は信越化学中央研究所の方々の御好意によるものであり，感謝の意を表する。

9) H. Murata, *J. Chem. Phys.* **20**, 1184 (1952).
10) 村田，本誌 **77**, 893 (1956).
11) A. Lee Smith, *ibid* **21**, 1997 (1953).
12) 田仲，私信による.