

AgSH のマイクロ波分光

(静岡大理) 岡林利明・山本拓也・水口伝一朗・岡林恵美・谷本光敏

【序】銀は酸化触媒として用いられる金属のひとつであり、例えば化学原料として工業的に重要なエチレンオキシドをエチレンから合成する際などに広く用いられている。この銀触媒については、硫黄の存在下で極端にその活性が低下することが知られており、脱硫触媒として用いられる Ni や Mo との反応性の違いがどこから生じるかなどについて、興味を持たれている。

脱硫触媒の機構の解明には、金属 - 硫黄間結合の性質の理解が重要である。その中で最も単純な二原子遷移金属硫化物MSについては、近年分光学的な研究が積極的に行われるようになってきた。しかし、硫黄を含む三原子分子については、スペクトルの複雑さや生成効率の悪さなどの理由により、詳細な分光学的研究はほとんど行われていない。わずかに、一水硫化銅CuSHに対するマイクロ波スペクトル[1]や電子スペクトル[2]による研究が行われているのみである。それによると、CuSHの電子基底状態は $^1A'$ であり、折れ曲がり型構造をとると報告されている。当研究室では最近、硫黄と非常に反応しやすく失活作用が大きい銀に注目し、銀 - 硫黄化合物のマイクロ波分光法による研究を行っている。本研究では、銀の硫黄化合物である水硫化銀AgSHを始めて分光学的に検出し、先に報告したAgSの結果[3]と合わせて銀 - 硫黄間結合についてのより詳しい知見を得たので報告する。

【実験】実験には光源変調型マイクロ波分光器を用いた。銀板を約-140 に冷却したセル内の電極上に設置し、微量の H_2S と3 mTorrのArとの混合ガスの直流グロー放電によるスパッタリング反応を用いてAgSHを生成した。類似分子の結合距離を元に回転定数を予想し、AgSHの回転スペクトルを探したところ、230-240 GHz付近で約8 GHzの間隔で繰り返す反磁性の吸収線群を観測した。この吸収線群はほぼ同じ強度からなる二つのグループから構成されており、高周波数側を $^{107}AgSH$ と仮定すると、低周波数側の吸収線群の遷移周波数が $^{109}AgSH$ のものとはほぼ一致したことから、これらをAgSHの a 型回転遷移であると帰属した。AgSHの吸収線は比較的強度が大きかったが、回転定数 A の大きな誤差のため b 型遷移を帰属することはできなかった。

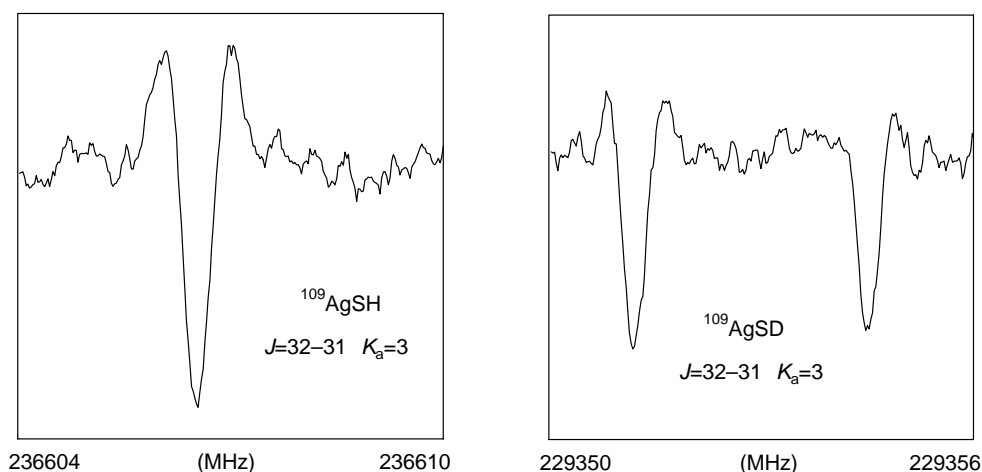


図1 AgSH/AgSDの回転スペクトル

また、AgSHのような非対称三原子分子の正確な分子構造を決定するためには同位体種の観測が不可欠であるので、D₂Sガスを用いたAgSDの回転遷移の観測を行った。この際、D₂Sは硫化鉄FeSと硫酸-d₂を用いて窒素気流下で合成したものをを用いた。実際に観測したAgSH、AgSDのスペクトル例を図1に示す

最終的に、192 から 312 GHz の領域で、AgSHについて 231 本(¹⁰⁷AgSH 121 本、¹⁰⁹AgSH 110 本)、AgSDについては 154 本(¹⁰⁷AgSD 77 本、¹⁰⁹AgSD 77 本)の吸収線を観測し、それらをWatsonのS-reduced ハミルトニアンを用いて最小二乗法解析して分子定数を決定した。この際、4 次の遠心力歪項D_Kの値は後述の力場計算からの推定値に固定した。

【結果】最小二乗法により決定した 4 つの同位体種の基底状態における回転定数A₀、B₀、C₀と 4 次の遠心力歪定数D_J、D_{JK}、d₁、d₂を用いた力場計算の結果から、AgSHの振動数としてω₁(S-H str.) ≈ 2600 cm⁻¹、ω₂(bend) ≈ 580 cm⁻¹、ω₃(Ag-S str.) ≈ 330 cm⁻¹を得た。また、ゼロ点振動を考慮した平均的な構造であるr_z構造を表 1 のように決定した。表 1 から分かるようにAgSHはCuSHと極めてよく似た折れ曲がり構造をとっている。これは、MSHは主にイオン結合性をもつM⁺-SH⁻として表されるが、折れ曲がり型構造を生じさせるほどの共有結合性をもつ分子であるということを意味している。さらに、水酸化物MOH (M=Cu, Ag) [4]との比較から、MSHの硫黄原子はsp³混成を起こしておらず、そのp軌道が直接結合に参与していることが認められる。

表 1 : MSH、MOHのr_z分子構造

	r(M-X)/	r(X-H)/	θ(MXH)/ °
AgSH	2.313713(33)	1.34723(60)	93.120(90)
CuSH	2.093094(14)	1.35071(67)	93.670(42)
AgOH	2.01849(4)	0.9639(1)	107.81(2)
CuOH	1.77182(3)	0.9646(3)	110.12(30)

また、MSHのM-S間結合距離はMSのそれ(CuS 2.050 [5]、AgS 2.0288 [3])に比べ明らかに長い。これはMSではM-S結合が二重結合性を帯びているのに対し、MSHではほぼ純粋な単結合であることを反映していると考えられる。

[1] A. Janczyk, S. K. Walter, and L. M. Ziurys, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 211 (2005)

[2] F. X. Sunahori, X. Zhang, and D. J. Clouthier, *J. Chem. Phys.*, **125**, 084310 (2006)

[3] 岡林利明・大矢篤志・山本拓也・水口伝一郎・岡林恵美・谷本光敏 分子分光研究会 2008.

[4] C. J. Whitham, H. Ozeki, and S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **112**, 641 (2000)

[5] J. M. Thompsen and L. M. Ziurys, *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 75 (2001).