

(石巻専修大・理工) 今井良香

【序論】サッカリン陰イオンは右の図 1 の構造をしていて、そのナトリウム塩は砂糖の 500 倍の甘さをもつノンカロリー甘味料である。一時発ガン性が疑われたが、アメリカ公衆衛生局で否定された。この陰イオンは多くの金属イオンと錯体を形成し、その赤外スペクトルについては多数の報告があるが、ラマンスペクトルについては報告は少ない。一方、サッカリン陰イオンのSERSについては報告されているが、スペクトルの詳細な帰属は行われていない。サッカリン陰イオンは三つの配位サイト(CO、>N<sup>-</sup>、SO<sub>2</sub>)を持っているのでどのサイトで金属

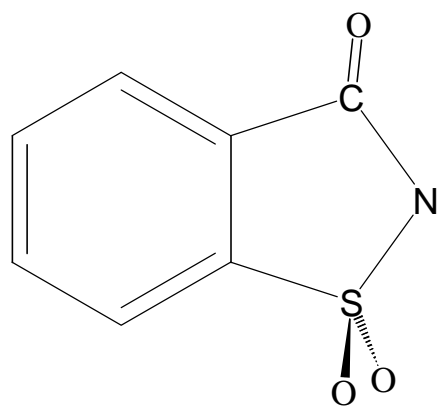


図 1. サッカリン陰イオン

表面に吸着するか興味深い。この研究の目的は銀微粒子表面に吸着したサッカリン陰イオンのSERSおよび反射赤外スペクトルを測定し、配位サイトと吸着配向を調べることである。

【実験】反射赤外スペクトルの測定に使用した銀粉末は、硝酸銀をNaBH<sub>4</sub>水溶液中で還元して調製した。走査型電子顕微鏡による観察で、銀の粒子

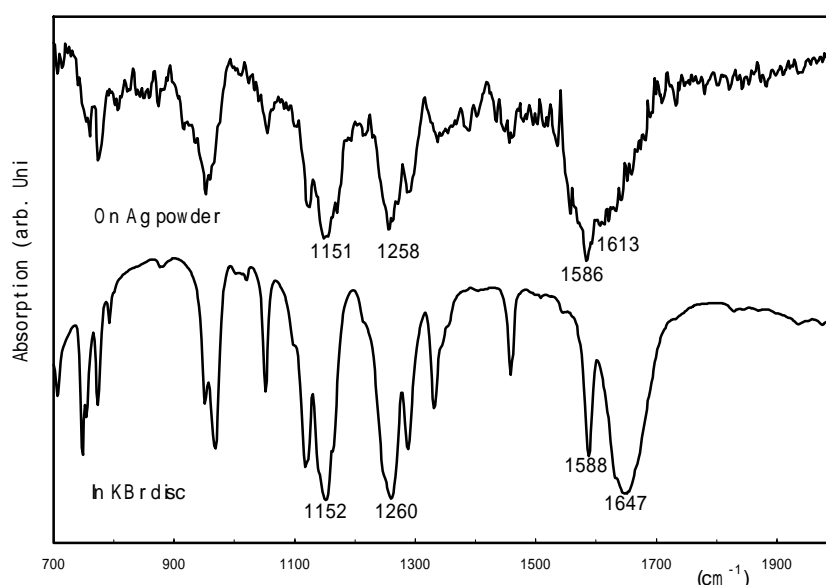


図 2. サッカリン陰イオンの赤外スペクトル.

径は約 2 μ mであった。スペクトルは、拡散反射測定装置を用いて測定した。SERSスペクトルの測定はArイオンレーザーの 514.5nmを励起光として、銀微粒子分散酢酸セルロース膜を使用して測定した。

【結果と考察】サッカリン陰イオンの対称性はC<sub>s</sub>で 42 の基準振動の既約表現は 28A' + 14A'' となる。図 2 の上のスペクトルは銀粉末をサッカリンナトリウム塩の水溶液に浸した後、乾燥して測定した反射赤外スペクトルである。また下はナトリウム塩の結晶をKBr錠剤

法で測定したスペクトルである。下のスペクトルで  $1647\text{cm}^{-1}$ は (CO)でこれが上では  $34$  低端数側現れる。また下で  $1258$ 、 $1151\text{cm}^{-1}$ は各々  $_{as}(\text{SO}_2)$ および  $_{s}(\text{SO}_2)$ であるが、上のスペクトルでも殆どおなじ波数位置に現れる。このことからCO基は吸着サイトであるが、

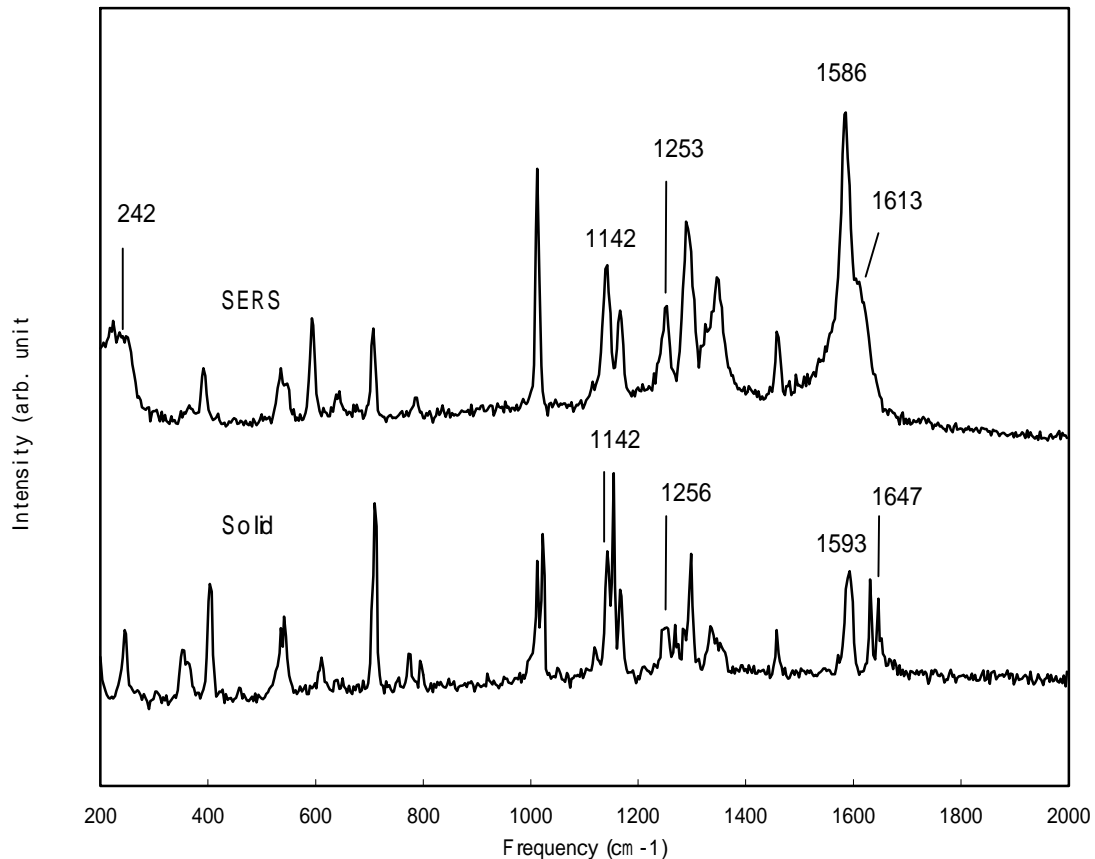


図3 . サッカリン陰イオンの通常ラマンおよびSERSスペクトル.

$\text{SO}_2$ 基は吸着には関与していないと考えられる。

もしもサッカリン陰イオンがその対称面を銀表面に垂直な配向で吸着すると、 $1258\text{cm}^{-1}$ の  $_{as}(\text{SO}_2)$ は遷移モーメントが銀表面に平行になるので観測されないはずである。しかしこれが現れることから、このイオンは鏡面に傾いて吸着していると思われる。

図3の下はサッカリンナトリウム塩の結晶の通常ラマンスペクトル、上はSERSスペクトルである。上のSERSスペクトルの  $1613$ 、 $1253\text{cm}^{-1}$ は各々 (CO)、  $_{as}(\text{SO}_2)$ である。赤外の場合と同様に銀表面への吸着で (CO)は低波数側にシフトするが、  $_{as}(\text{SO}_2)$ には殆どシフトしない。これは前に述べた赤外の結果を支持している。

ピリジン誘導体のSERSスペクトルでは  $200 \sim 250\text{cm}^{-1}$ の範囲に吸着ボンドの (AgN)が現れることから、 $242\text{cm}^{-1}$ のラマン線を (AgN)に帰属した。この範囲には膜調製の  $\text{Cl}^-$ イオン汚染のための (AgCl)バンドもあるが、図3では  $200 \sim 250\text{cm}^{-1}$ の範囲には少なくとも3つのバンドが重なって観測された。

以上、この陰イオンは銀表面に傾いてCO基と  $>N^-$ 基で吸着していると思われる。