メチルニトロアニリンーリン酸複合体のソフトケミカルプロセッシング

内田 淑文^{☆1}, 遠藤 忠^{☆1}滝沢 博胤^{☆2}, 島田 昌彦^{☆2}^{☆1} 東北大学工学部分子化学工学科, 〒980 仙台市青葉区荒巻.^{☆2} 東北大学工学部素材工学研究所, 〒980 仙台市青葉区片平.Soft Chemical Processing of Metyl-Nitroanilinium
Dihydrogenmonophosphate ComplexYoshifumi Uchita^{☆1}, Tadashi Endo^{☆1}Hirotsugu Takizawa^{☆2} and Masahiko Shimada^{☆2}^{☆1} Dept. Mole. Chem. and Eng., Fac. Eng., Tohoku University, Aramaki Aoba-ku, Sendai 980.^{☆2} Inst. Adv. Mat. Processing, Tohoku University, Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

Received June 21, 1993

$C_7H_9N_2O_2^+ - H_2PO_4^-$ complex was prepared by adding of 2-metyl-4-nitro-anilinium[MNA(2-4)] and 4-metyl-2-nitroanilinium[MNA(4-2)] into the 85% H_3PO_4 solution at 60°C. The large platelet crystals were obtained after maturing for several days at room temperature. The XRD pattern of the newly obtained crystal of $MNA(4-2)^+ - H_2PO_4^-$ was indexed as orthorhombic unit cell with $a=33.14\text{\AA}$, $b=8.307\text{\AA}$, $c=8.056\text{\AA}$, respectively. Also, the complexes were identified as the layered structure in which the MNA cations were sandwiched between $H_2PO_4^-$ sheets via hydrogen bonds. The results of thermal analysis demonstrated that the thermal stability of complexes was closely related to the basic activities of organic moiety. According to the UV-Vis spectra, the maximum position of absorbance shifted to higher wavenumber, because a change in the molar polarity was occurred by the formation of the complex. The dielectric constants at 1MHz was almost independent of the temperature in ranging of 15-17. In particular, the conformational discrepancy of MNA(2-4) and MNA(4-2) reflected on the dielectric properties and the apparent distance of hydrogen bonds bridging between MNA cation and $H_2PO_4^-$. A novel preparation procedure for the material design with dielectric property is suggested.

1 緒 言

近年、有機物と無機物の複合体に関する研究が盛んに行われている。リン酸とアリルや、アルキルアミンなどとの複合体は、その構造的な特徴から多数の化合物が合成され、報告されている^{1) 2)}。これら一連の化合物は、水素結合により、独特な鎖状または、層状の骨格構造を形成する。我々は、有機物として、最近大きな非線形光学定数を示し、波長変換等のデバイスとして期待される2-メチル-4-ニトロアニリ

ン〔以下MNA(2-4)と示す〕に注目した。MNA(2-4)とリン酸の複合体の合成は、Masseらにより報告され、その結晶構造の詳細な解析がなされた³⁾。しかし、電気的特性などの物性的な研究は報告されていないことから、特にその層構造の特徴を活かした誘電性などとの関連性に興味もたれる。本研究では、MNA(2-4)とその異性体である4-メチル-2-ニトロアニリン〔以下MNA(4-2)と示す〕を用いて、リン酸との複合体が合成できる可能性を検討し、さらに複合体の構

造的な特徴と、熱的、光学的、電気的特性との相関性について、研究したので報告する。

2 試料および実験方法

和光純薬(株)製 85%リン酸水溶液を60℃に加熱し、そこに同社製 2-メチル-4-ニトロアニリンや、4-メチル-2-ニトロアニリンを可溶な範囲で加えた。こうして得られた溶液を自然冷却後、20℃の恒温槽中で、2～4日間放置した。析出した結晶について濾過、ベンゼンにより洗浄後、風乾した。

得られた結晶について、C, H, N 組成分析、粉末X線回折による相同定、可視、紫外拡散反射スペクトル、赤外線吸収スペクトル、TG-DTAによる熱安定性、インピーダンスアナライザーによる誘電率測定などの評価を行った。

3 結果と考察

60℃一定で、MNAの添加量を変化させて、リン酸水溶液中での溶解度を調べ、最適な結晶化条件を探った結果、リン酸とMNAのモル比が、MNA(2-4)系で6.16:1, MNA(4-2)系で4.81:1であることがわかった。しかし化学分析の結果、複合体で

のリン酸とメチルニトロアニリンのモル比は1対1の定比であることが判明したので、次式に示した化学反応により複合体は形成したものと考えられる。

複合体の単結晶はともに、若干褐色を帯び、平板な外形を呈した。

Fig. 1 にMNA(2-4)⁺-H₂PO₄⁻(A), MNA(4-2)⁺-H₂PO₄⁻(B)の粉末X線回折パターンを示す。(A)に関しては、すでにMasseら³⁾により精密な結晶構造の解析が行われており、Fig. 2に示すような、(a, b)面への投影図が与えられている。MNAとリン酸の孤立PO₄四面体は、水素結合を介してつながっており、MNAがリン酸層にサンドイッチされたような構造をもつことがわかる。一方、(B)

Fig.1 X-ray diffraction patterns of
(A) MNA(2-4)⁺-H₂PO₄⁻ (B) MNA(4-2)⁺-H₂PO₄⁻.

Fig.2 A partial projection on (a,b) plane of $\text{MNA}(2-4)^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$. [After Masse and Levy (1991)³⁾

に関しては回折パターンが(A)と類似しているが、合成例が報告されていないことから、(A)と同様に、斜方晶系で指数づけを行い、最小二乗法により格子定数を決定した。その結果をTable 1に示す。次いで、(A)と(B)の回折像を比較すると、(A)で観察される(400)のピークが(B)ではほとんど見られない。このことからRietveld法⁴⁾によるシミュレーションを、Fig. 2のO5の酸素位置を変数として、(2-4)系で行った。その結果、(B)の回折像とほぼ一致することから、回折強度は酸素位置の違いに起因することが分かった。単位格子体積は、Table 1に示すように、

Table 1 Lattice constants and unit cell volume

	$\text{MNA}(2-4)^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{MNA}(4-2)^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$
a / Å	32.16	33.14
b	8.230	8.307
c	8.056	8.151
v / Å ³	2132	2244

(B)の方が5%程度大きくなっている。この原因として2つのMNAの塩基性度の違いが挙げらる。つまりMNA(4-2)の方が、MNA(2-4)に比べて、塩基性が弱く、リン酸とMNAの結合力が低下して、特にa軸方向の格子が広がっていったのではないかと考えられた。また、平板である特徴を生か

してXRD測定を行った結果、(h00) [h=2, 4, 10, 14]に強い回折ピークが現れた。よって板状結晶はa軸に垂直な面、すなわち(b, c)面に積層する形で結晶成長が行われたものであることがわかった。

結晶内でのベンゼン環の配向を確認するために、平板状結晶 $\text{MNA}(2-4)^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$ を用いてIRの二色性について検討した。その結果をFig. 3に示す。入射光に対し板状面を図に示すように ($\theta=0\sim30^\circ$)傾斜させるにつれ、ベンゼン環の面外振動に帰属される $695, 740\text{cm}^{-1}$ の強度が増加し、 1080cm^{-1} の面内振動の強度が減少することがわかった。このことから、Fig. 4に示すように、MNAの芳香環は、リン酸層に対して垂直に立った形で配列しているものと考えられる。

Fig.3 Infrared spectra of single crystal of $\text{MNA}(2-4)^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Fig.4 Schematic illustration of benzen ring in $\text{MNA}(2-4)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ crystal.

Fig. 5に各試料における熱分析の結果を示す。 $\text{MNA}(2-4)$ では、 MNA の融解に伴う 128°C 付近に吸熱ピークが見られる。一方、リン酸との複合体では、この吸熱ピークは 150°C に移行した。このことより水素結合の形成により、熱安定性が向

上することが分かった。 $\text{MNA}(2-4)$ では 150°C 近傍から徐々に重量減少が見られ、約 280°C ではほぼ試料全体が逸散している様子がわかる。リン酸複合体では、 240°C 前後に発熱ピークがあり、急激に重量減少が生じている。測定後残存した試料を観察すると、黒色を呈していた。従って、先の発熱は MNA の炭化に基づくものと思われる。

一方、 $\text{MNA}(4-2)$ 系では、リン酸複合体において、 108°C と 110°C に2つの吸熱ピークが見られた。 110°C のピークが MNA の融解ピークであることを考慮すると、 108°C では水素結合が開裂し、その後融解したものと考えられる。また 400°C での重量減少率は、 $\text{MNA}(4-2)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ で42%、 $\text{MNA}(2-4)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ で33%であり、 $\text{MNA}(4-2)$ 系の方が

Fig.5 Thermal analysis data of (A) $\text{MNA}(2-4)$ (B) $\text{MNA}(2-4)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (C) $\text{MNA}(4-2)$ (D) $\text{MNA}(4-2)^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

大きい。以上の結果から、 $\text{MNA}(4-2)^+-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ での水素結合は、かなり弱いのではないかと考えられる。

Table 2 Maximum wavelength of absorbance in UV-Vis spectrum

Sample Name	K band /nm	B band /nm
MNA(2-4)	275	320
$\text{MNA}(2-4)^+-\text{H}_2\text{PO}_4^-$	250	300
MNA(4-2)	278	390
$\text{MNA}(4-2)^+-\text{H}_2\text{PO}_4^-$	250	320

Table 2に紫外、可視光領域での拡散反射スペクトルの結果を示す。 $\text{MNA}(2-4)$ で見られる320nm (B吸収帯)と275nm(K吸収帯)は、芳香環の $\pi \rightarrow \pi^*$ の電子遷移に基づく吸収に帰属することができる。これらの吸収帯は置換基の極性の変化によりシフトする。実際、複合体では短波長側 (300nm, 250nm)にシフトしていることがわかった。つまりアニリン基($\text{Ar}-\text{NH}_2$)が複合化に伴い、アニリニウムイオン基($\text{Ar}-\text{NH}_3^+$)となり、アンモニアの非共有電子対が、もはや環の π 電子と相互作用できないものと考えられる。一方、 $\text{MNA}(4-2)$ 系の場合においても、 $\text{MNA}(4-2)$ で見られる390nmと218nmの原料ピークが、複合化に伴い分子が非極性化することにより、320nmと250nmにシフトしていることがわかった。

Fig.6 Temperature dependence of dielectric constant at 1MHz.

Fig. 6に $\text{MNA}(2-4)^+-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ と $\text{MNA}(4-2)^+-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 複合体の1MHzでの誘電率の温度依存性を示す。 $\text{MNA}(2-4)$ 系板状単結晶のa軸方向における測定結果から、誘電率は殆ど温度に依存しないことがわかった。一方、結晶粉末を100MPaで加圧成型した試料では、 -30°C 付近から誘電率に変化が認められる。これは結晶粒界に残存するリン酸によるものと考えられた。また、誘電率の大きさは、 $\text{MNA}(2-4)$ 系の方が、 $\text{MNA}(4-2)$ 系に比して、大きな値を示した。これは、 MNA 分子の双極子モーメントの大きさとの関係があるものとして説明できる。

4 まとめ

1. $\text{MNA}(2-4)$ 系との類似性から $\text{MNA}(4-2)$ 系でもリン酸との複合体が新たに合成できた。
2. 複合体は、水素結合を介した層状の構造をもち、熱的に安定化することがわかった。
3. $\text{MNA}(2-4)$ と $\text{MNA}(4-2)$ の塩基性の違いが、水素結合での距離に反映していることがわかった。
4. 光の吸収位置がブルーシフトすることから、 $\text{MNA}(2-4)$ と $\text{MNA}(4-2)$ では、リン酸との複合化により極性が低下することが指摘できる。
5. 今回の試料では、強誘電性は示さなかったが、今後こうした系の中で、分子配向の制御できる方法が確立できるなら、極限構造と機能設計という点で興味深い。

文 献

- 1) M.T.Averbuch-pouchot, A.Durif, and J.C.Guitel, Acta Cryst., Sect. C 44, (1988) 1968.
- 2) R.Masse and I.Tordjman, Acta Cryst., Sect. C 46, (1990) 606.
- 3) R.Masse and J.P.Levy, J. Solid state Chem., 93, (1991) 88.
- 4) 泉 富士男, 日本結晶学会誌, 27, (1985) 33.