



Table 1 Heats of Formation  $\Delta H_f$  for Nitrogen Containing Compounds

Compound	$\Delta H_f(g)$ , kcal/mol (CPU Time, sec)				
	$\Delta H_f$ exptl <sup>a)</sup>	calcd.			
		Standard geometry <sup>b)</sup>		Optimized geometry <sup>c)</sup>	
		MNDO	AM1	MNDO	AM1
$C_6H_6$	19.81	22.35(0.26)	22.99(0.27)	21.32(2.22)	22.02(2.48)
<b>Nitro compound</b>					
$CH_3-NO_2$	-15.79	8.29(0.17)	-4.88(0.17)	3.58(0.77)	-9.93(0.90)
$C_2H_5-NO_2$	-24.38	7.93(0.22)	-8.35(0.23)	-1.82(2.79)	-16.80(2.67)
$C_3H_7-NO_2$	-29.98	5.21(0.30)	-13.42(0.39)	-6.03(3.84)	-23.57(4.61)
$CH_3-CH(-NO_2)-CH_3$	-33.21	6.65(0.34)	-12.43(0.32)	-5.58(9.01)	-21.30(4.56)
$C_4H_9-NO_2$	-34.39	2.58(0.42)	-18.39(0.43)	-4.74(2.70)	-28.10(3.03)
$CH_3-CH(-NO_2)-C_2H_5$	-39.11	17.31(0.43)	-13.06(0.45)	-9.39(22.20)	-27.56(12.10)
$CH(-NO_2)_2-C_2H_5$	-25.84	40.79(0.52)	13.33(0.53)	20.63(8.15)	-8.64(11.20)
$CH(-NO_2)_3$	-0.35	82.30(0.48)	61.45(0.50)	59.84(18.60)	25.35(12.20)
$C(-NO_2)_4$	19.2	129.56(0.78)	114.06(0.83)	97.00(18.40)	53.49(15.80)
<i>o</i> - $C_6H_4(-NH_2)(-NO_2)$	15.2	62.39(0.67)	39.44(0.67)	38.01(45.00)	22.58(10.80)
<i>m</i> - $C_6H_4(-NH_2)(-NO_2)$	16.5	51.30(0.66)	33.59(0.63)	37.70(39.50)	24.51(17.70)
<i>p</i> - $C_6H_4(-NH_2)(-NO_2)$	16.2	48.76(0.61)	30.82(0.63)	36.74(18.67)	22.27(19.10)
$C_6H_5(-NO_2)$	15.20 <sup>d)</sup>	44.02(0.418)	31.25(0.48)	37.88(10.10)	25.30(13.50)
<i>m</i> - $C_6H_4(-NO_2)_2$	11.3	70.63(0.77)	44.90(0.78)	55.67(66.70)	33.18(24.30)
(2,4)- $(OH)C_6H_3(-NO_2)_2$	-30.6	37.25(0.92)	6.49(0.91)	12.81(25.70)	-13.25(34.90)
TNB <sup>e)</sup>	13.4	101.63(1.12)	63.30(1.12)	84.82(50.2)	44.98(30.60)
TNF <sup>f)</sup>	12.3	137.97(1.43)	77.21(1.46)	77.12(145.00)	41.39(79.90)
TNA <sup>g)</sup>	-5.8	454.04(10.00)	371.93(10.20)	72.02(118.00)	17.66(114.00)
<b>Nitrate ester compound</b>					
$CH_3-ONO_2$	-29.11	-0.97(0.20)	-17.68(0.19)	-12.18(1.48)	-31.31(1.57)
$C_2H_5-ONO_2$	-36.83	-5.25(0.28)	-21.61(0.27)	-17.65(3.15)	-37.27(4.44)
$C_3H_7-ONO_2$	-41.56	-7.92(0.34)	-26.59(0.37)	-22.35(3.79)	-44.01(5.78)
$CH_3-CH(-ONO_2)-CH_3$	-45.64	9.29(0.37)	-19.24(0.38)	-19.37(12.20)	-42.11(15.80)
NG <sup>h)</sup>	-64.7	52.23(1.22)	-13.50(1.23)	-2.11(57.80)	-65.93(62.70)
PETN <sup>i)</sup>	-92.5	313.90(2.78)	185.16(14.80)	6.47(106.00)	-92.57(125.00)
<b>Amine compound</b>					
$(CH_3)_2-NH$	-4.66	-1.57(0.17)	-1.62(0.17)	-6.32(1.85)	-5.60(1.66)
$C_3H_7-NH_2$	-16.77	-12.56(0.23)	-14.52(0.22)	-17.97(2.88)	-20.34(3.52)
$C_4H_9-NH_2$	-22.70	-15.14(0.31)	-19.51(0.30)	-22.67(3.04)	-27.13(5.61)
$CH_3-NH(-NH_2)-C_2H_5$	-25.40	-9.40(0.30)	-17.15(0.32)	-19.50(7.79)	-24.11(8.81)
$CH_3-NH-NH_2$	22.60	23.23(0.17)	26.66(0.17)	15.94(4.61)	19.48(2.62)
$CO(-NH_2)_2$	-58.7	-30.52(0.18)	-34.98(0.17)	-44.24(3.49)	-44.95(3.82)
$C_6H_5-NHNH_2$	48.72	63.43(0.45)	63.57(0.48)	47.57(21.10)	46.84(64.90)
$C_6H_5-NH-C_2$	13.5	29.52(0.62)	26.19(0.62)	19.90(35.40)	18.89(10.00)
$C_6H_5-NH(-COCH_3)$	-30.8	16.95(0.68)	4.86(0.68)	-15.33(31.80)	-14.82(18.90)
$CH(=O)-N(CH_3)_2$	-45.8	-29.68(0.25)	-29.00(0.25)	-36.88(2.10)	-35.71(2.71)
$NH_2-CO-CO-NH_2$	-96.2	-62.64(0.25)	-73.29(0.26)	-73.67(9.48)	-81.96(2.64)
$NH_2-CH_2-COOH$	-95.8	-85.04(0.24)	-86.79(0.24)	-93.48(4.15)	-97.66(4.68)
$CH_3-CH(-NH_2)-COOH$	-111.4	-86.94(0.30)	-93.64(0.31)	-96.95(10.80)	-101.37(5.58)
$CH(-CH_3)_2-CH(-NH_2)COOH$	-108.78	110.69(0.53)	62.33(0.58)	-100.04(48.70)	-113.32(63.50)

Nitrile compound					
H <sub>2</sub> C=CH-CN	44.1	46.23(0.17)	46.97(0.16)	44.11(1.07)	44.96(1.16)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	8.12	14.00(0.25)	10.92(0.26)	9.19(3.04)	6.14(1.92)
NC-CN	73.84	67.27(0.13)	68.14(0.14)	67.13(0.34)	67.93(0.34)
C(-CN) <sub>2</sub> =C(CN) <sub>2</sub>	168.9	153.32(0.54)	156.03(0.55)	149.10(4.87)	152.38(3.47)
CH <sub>2</sub> (-CN) <sub>2</sub>	63.5	58.11(0.18)	56.96(0.19)	56.18(1.19)	54.28(1.57)
C(=O)(-CN) <sub>2</sub>	59.1	40.03(0.20)	45.27(0.21)	39.30(1.92)	43.77(2.08)

<sup>a)</sup> ref. 1), 12) <sup>b)</sup> ref. 11) <sup>c)</sup> ref. 10) <sup>d)</sup> ref. 12), 13) <sup>e)</sup> (1, 3, 5)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(-NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> <sup>f)</sup> (2, 4, 6)-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> <sup>g)</sup> (2, 4, 6)-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(-NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> <sup>h)</sup> C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(-ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> <sup>i)</sup> C(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

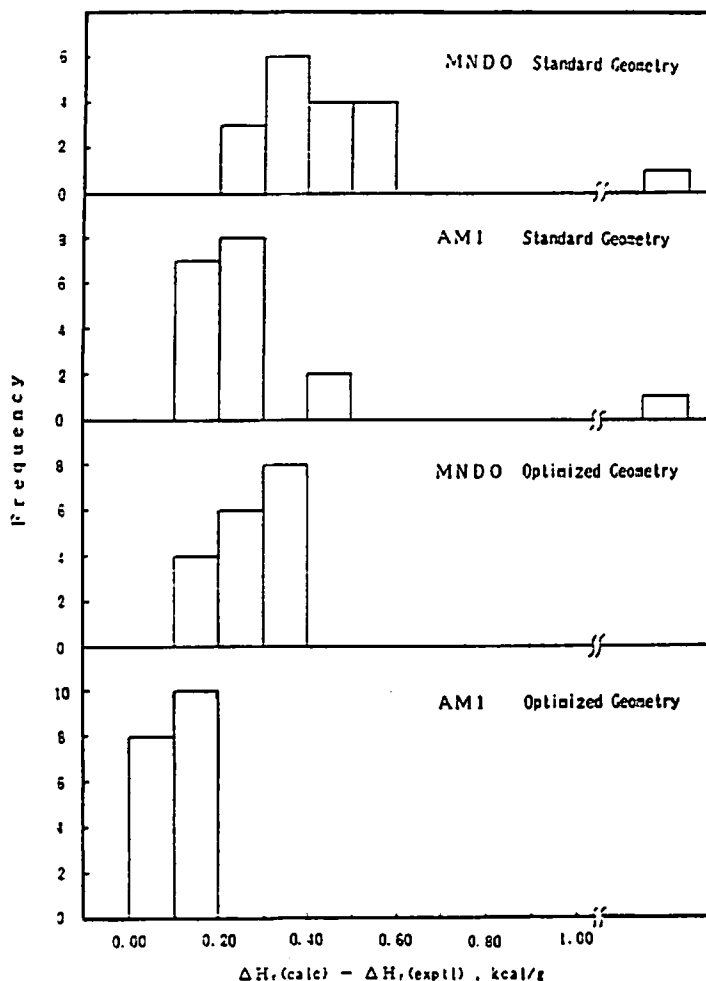


Fig. 1 Nitrocompound's frequency distribution of differences between  $\Delta H_f$  (calc) and  $\Delta H_f$  (exptl) for 4 MO methods

### 3.2 経験的な補正

幾何構造を最適化したAM1法 (AM1(opt)) は検討した4つの方法の中では最も良い結果を与えるが、そのままでは実験値との差が大きすぎる。より実験値に近い計算値を得るために経験的な補正を試みた。

AM1(opt)によって計算した $\Delta H_f$ に対して $\Delta H_f$ (g)

の実験値( $\Delta H_f$ (exptl))をプロットしたのがFig. 2-5である。ニトロ化合物の $\Delta H_f$ (calc)は $\Delta H_f$ (exptl)より大きく、補正によって $\Delta H_f$ (calc)を $\Delta H_f$ (exptl)に近づけられる可能性がある。硝酸エステル類は計算値と実験値の一致が良く補正の必要はない。アミン類は2つのグループに分けることができる。置換基のない、ア

Table 2 Corrected  $\Delta H_f$  for nitro, nitrate and amine compounds

Compound	M	$\Delta H_f$ , corr kcal/mol	$\Delta H_f$ , exptl kcal/mol	$\Delta H_f$ , corr - $\Delta H_f$ , exptl	
				kcal/mol	kcal/g
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	61	-19.4	-15.79	-3.61	0.059
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>	75	-26.27	-24.38	-1.89	-0.025
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NO <sub>2</sub>	89	-33.04	29.98	-3.06	-0.034
CH <sub>3</sub> -CH(NO <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub>	89	-30.77	-33.21	2.44	0.027
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NO <sub>2</sub>	103	-37.57	-34.39	-3.18	-0.031
CH <sub>3</sub> -CH(-NO <sub>2</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	103	-37.03	-39.11	2.08	0.020
CH(-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134	-27.58	-25.84	-1.74	-0.013
CH(-NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	151	-3.06	-0.35	-2.71	-0.018
C(-NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	196	15.61	19.2	-3.59	-0.018
<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (-NH <sub>2</sub> )(-NO <sub>2</sub> )	138	13.11	15.2	-2.09	-0.015
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (-NH <sub>2</sub> )(-NO <sub>2</sub> )	138	15.04	16.5	-1.46	-0.011
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (-NH <sub>2</sub> )(-NO <sub>2</sub> )	138	12.8	16.2	-3.40	-0.025
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (-NO <sub>2</sub> )	123	15.83	15.2	0.63	0.005
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	168	14.24	11.3	2.94	0.018
(2,4)-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	184	-32.19	-30.6	-1.59	-0.001
TNB	213	16.57	13.4	3.17	0.015
TNT	227	12.98	12.3	0.68	0.000
TNA	243	-10.75	-5.8	-4.95	0.020
CH <sub>3</sub> -ONO <sub>2</sub>	77	-13.31	-29.11	-2.19	-0.028
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -ONO <sub>2</sub>	91	-37.27	-36.83	-0.44	-0.005
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -ONO <sub>2</sub>	105	-44.01	-41.56	-2.45	-0.023
CH <sub>3</sub> -CH(-ONO <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub>	105	-42.11	-45.64	3.53	0.034
NG	227	-65.93	-64.7	-1.23	-0.005
PETN	316	-92.57	-92.5	-0.07	0.000
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH	45	-5.6	-4.66	-0.94	0.021
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH <sub>2</sub>	59	-20.34	-16.77	3.57	-0.060
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub>	73	-27.13	-22.70	-4.43	-0.061
CH <sub>3</sub> -CH(-NH <sub>2</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	-24.11	-25.4	1.29	0.018
CH <sub>3</sub> -NH-NH <sub>2</sub>	46	19.48	22.60	-3.12	-0.068
CO(-NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60	-58.95	-58.7	-0.25	-0.004
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NHNH <sub>2</sub>	108	46.84	48.72	-1.88	-0.017
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121	18.89	13.5	5.39	0.045
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH(-COCH <sub>3</sub> )	135	-28.82	-30.8	1.89	0.015
CH(=O)-N(-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	73	-35.71	-45.8	3.91	0.053
NH <sub>2</sub> -CO-CO-NH <sub>2</sub>	88	-95.96	-96.2	0.24	0.003
NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	75	-97.66	-95.8	-1.86	-0.025
CH <sub>3</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	89	-101.37	-111.4	1.03	0.113
CH(-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH(-NH <sub>2</sub> )COOH	117	-113.32	-108.78	-4.54	-0.039

ルキルアミン又は芳香族アミンの $\Delta H_f(\text{calc})$ は $\Delta H_f(\text{exptl})$ と良い一致を示し補正の必要はない。しかし、カルボニル基と直接結合しているアミン類の $\Delta H_f(\text{calc})$ は $\Delta H_f(\text{exptl})$ より大きい。このグループの $\Delta H_f(\text{calc})$ は補正によって改善される可能性がある。ニトリル類

はデータ数が少ないので補正の試みは行なわなかった。ニトロ化合物について $\Delta H_f(\text{AM1, opt})$ と $\Delta H_f(\text{exptl})$ との差をニトロ基の数( $n$ )に対してプロットするとFig. 5のようになる。これを用いて(1)式によって補正値 $\Delta H_f(\text{corr})$ を求めた。

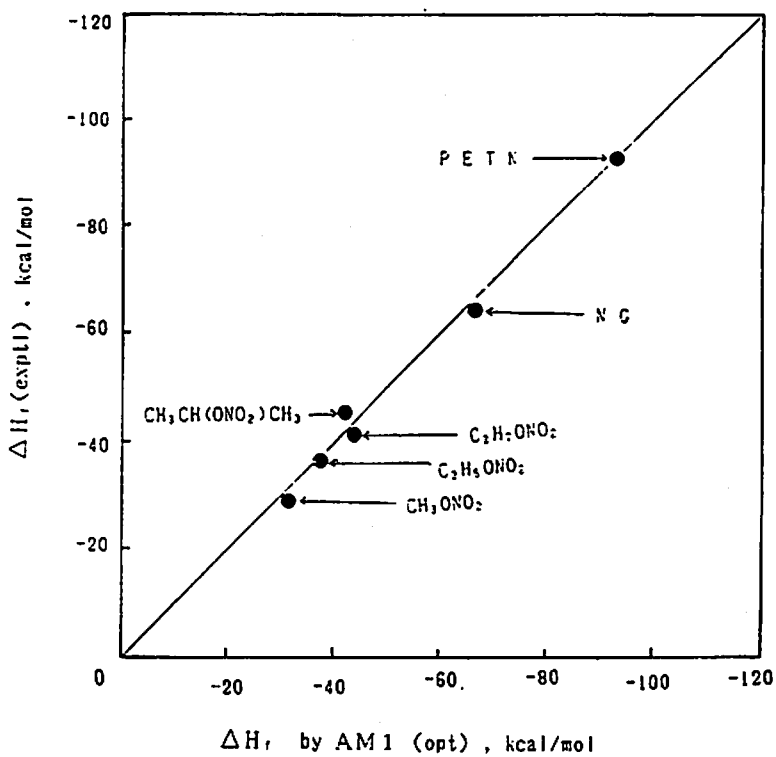


Fig. 2 Plots of  $\Delta H_f$  (exptl) vs.  $\Delta H_f$  (calc) for nitrate esters

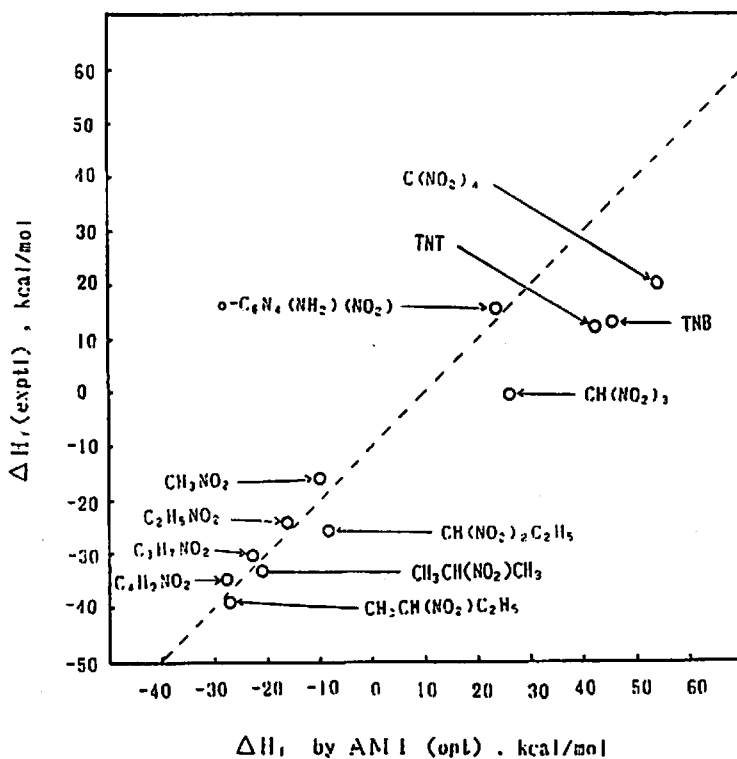


Fig. 3 Plots of  $\Delta H_f$  (exptl) vs.  $\Delta H_f$  (calc) for nitrocompounds

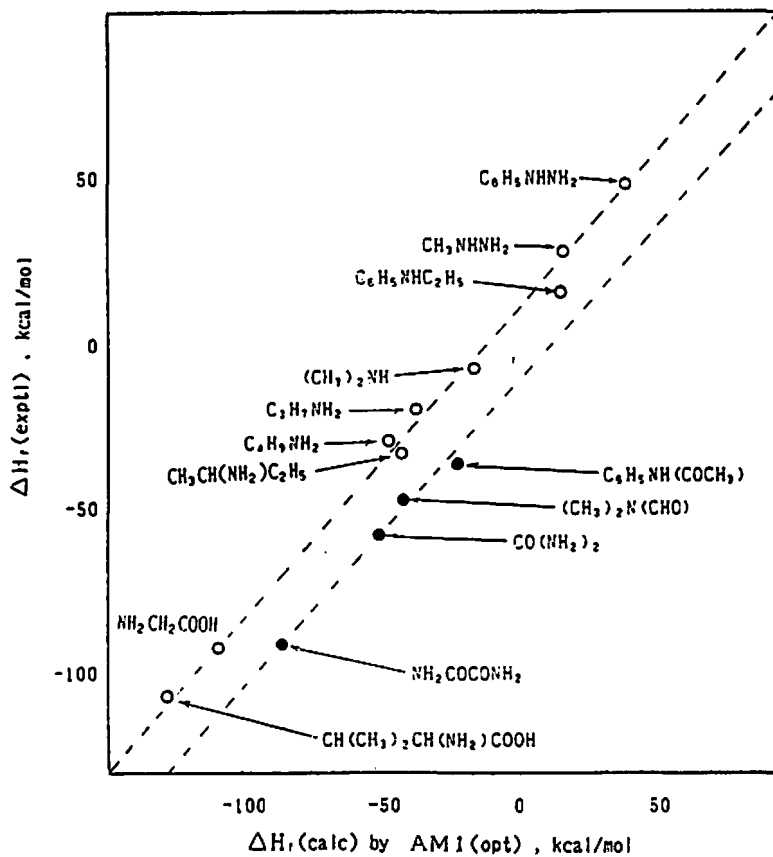


Fig. 4 Plots of  $\Delta H_f$  (exptl) vs  $\Delta H_f$  (calc) for Amines

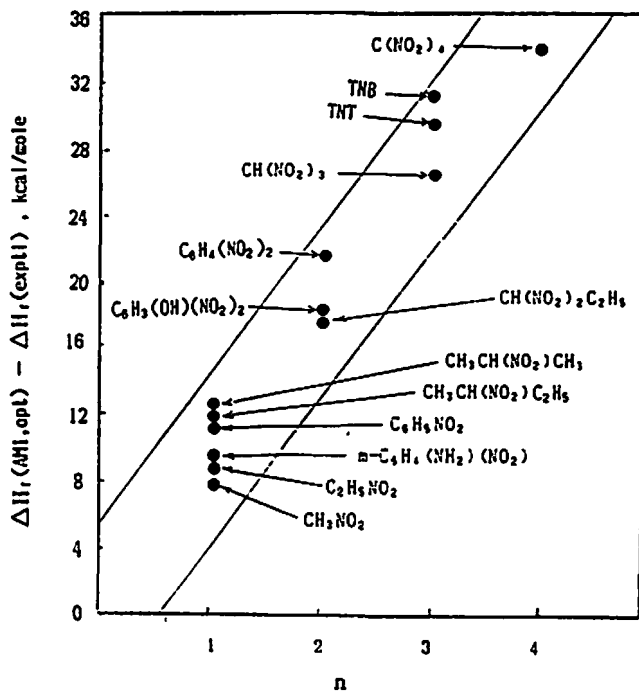


Fig. 5 Plots of  $\Delta H_f$  (AMI, opt) -  $\Delta H_f$  (exptl) vs. number of nitro group in the molecule ( $n$ )

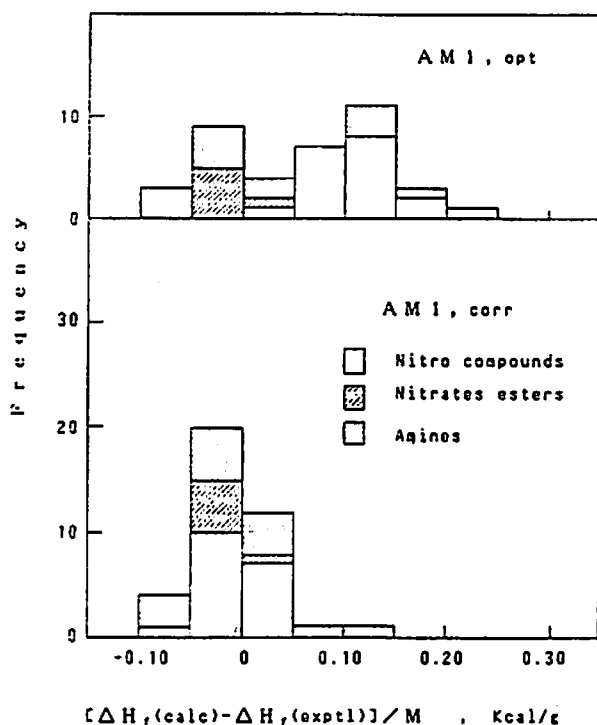


Fig. 6 Frequency distribution of  $[\Delta H_f(\text{calc}) - \Delta H_f(\text{exptl})]/M$  for nitro, nitrate and amine compound

$$\Delta H_f(\text{corr}) = \Delta H_f(\text{AM1, opt}) - 9.5n \quad (1)$$

CONH<sub>2</sub> グループを含むアミン類について(2)式によって補正値を求めた。

$$\Delta H_f(\text{corr}) = \Delta H_f(\text{AM1, opt}) - 14 \quad (2)$$

以上の2つの補正を行った前後の  $\{\Delta H_f(\text{calc}) - \Delta H_f(\text{exptl})\}/M$  の頻度分布を Fig. 6 に示した。ここに、M は分子量である。補正を行なうと実験値と計算値の差は未補正の場合に比べて小さくなる。補正して計算したニトロ化合物、硝酸エステル及びアミン化合物38のうち、32の化合物の生成熱が  $\pm 0.05 \text{ kcal/g}$  以内の誤差に納まっている。これは爆発熱の予測や危険性予測に十分に使える精度である。

### 3.3 今後の課題

AM1 及びそれに経験的な補正を加えることによってかなりの精度でニトロ化合物、硝酸エステル等の爆発性物質の  $\Delta H_f$  を予測できることがわかった。しかし、分子軌道法で計算される  $\Delta H_f$  は気相のものである。実際の爆発物や不安定物質は凝縮相のものが多い。これらの  $\Delta H_f$  を求めるためには蒸発熱、昇華熱、融解熱等のデータが必要である。凝縮相での  $\Delta H_f$  は今後の課題である。

### 文 献

- 1) J. D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London and New York (1970)
- 2) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd Edn., John Wiley New York (1976)
- 3) 松永匡裕, 吉田忠雄, "不安定物質の計算による危険性予測", その1; その2, 化学安全, 3(1), 21, 95; 3(2), 23(1985)
- 4) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York (1969)
- 5) B. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 97, 1285(1975)
- 6) M. J. S. Dewar and W. Thiel, *ibid.*, 99, 4899 (1977)
- 7) M. J. S. Dewar and W. Thiel, *ibid.*, 99, 4907 (1977)
- 8) M. J. S. Dewar, E. G. Zeobisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985)
- 9) 新井 充, 安藤隆之, 田村昌三, 吉田忠雄, 工業火薬, 41, 8 (1980)

- 10) J. J. P. Stewart, "MOPAC MANUAL (Third Edition) Second Version. A General Molecular Orbital Package" (1986)
- 11) 米田幸夫, "ケモグラム 1", 丸善(1972); "STERIC 1(立体化学計算プログラム)の使い方", 第4版, データベース・マニュアル 2, 東京大学大型計算機センター(1983)
- 12) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., and G. E. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley, New York (1969)
- 13) 日本化学会編, "化学便覧, 基礎編 I, II", 丸善(1984)

---

Some Applications of M. O. Methods to the Chemistry of Explosives (VI)

$\Delta H_f$  of CHON compounds calculated by MNDO and AM1

by Dong-Rong HWANG\*, Takehiro MATSUNAGA\*,  
Masamitsu TAMURA\* and Tadao YOSHIDA\*

Computation of  $\Delta H_f$  for nitro, nitrate, amino, and nitrile compounds was carried out by using the MNDO and AM1 methods with and without geometry optimization. The AM1 method with geometry optimization gave best results among four methods examined.

Nitro and amino carbonyl groups were found to give deviated values, which were corrected empirically. By these devised methods, the differences between calculated and experimental enthalpies of formation per 1 gram ( $\Delta H_f/M$ ) became within 0.1kcal/g for 37 among 38 compound examined and within 0.05kcal/g for 32 compounds.

(\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,  
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo Japan)