

## 1H-テトラゾールのX線結晶構造解析と分子軌道計算

大野芳生\*, 阿久津好明\*, 新井 充\*  
田村昌三\*, 松永猛裕\*\*

1H-テトラゾールの安定性を理解するために、X線結晶構造解析および分子軌道計算を行った結果以下の結論が得られた。

実測された分子構造は、5員環内の単結合および二重結合が全体に均一化し、芳香族的な安定性を持ち、単結合のN1-C5距離は1.315Åと非常に短いことが判った。また、1分子の分子構造について、Ab initio分子軌道計算を行った結果、MP2/6-31G\*レベルは短い計算時間で、実測と良い一致を示した。しかし、短い単結合のN1-C5距離は再現できなかった。

結晶内での分子間相互作用を考えた2量体および3量体モデルの分子軌道計算を行った結果、1H-テトラゾールが分子間で強く相互作用し、安定化していることが判った。しかし、X線結晶構造解析の結合距離の結果を反映するような良い一致は得られなかった。

以上の結果より、今後、テトラゾール誘導体の安定性を検討する場合、X線構造解析による分子構造とMP2/6-31G\*レベルの分子軌道計算を併用することが望ましいと考えられる。

## 1. はじめに

近年、テトラゾールはアジ化ナトリウムに替わるガス発生剤として注目されている<sup>1)</sup>。この5員環化合物は、Fig. 1に示されるように、4つの窒素原子と1つの炭素原子からなる環構造を持ち、置換基を2つ持つことができる。最も分子量が小さい1H-テトラゾールは窒素含有量が80%であるが、非常に安定であり、分解したときに多量の窒素ガスを発生する。この高窒素含有量かつ高安定という性質は、ニトロ化合物、アゾ化合物、アジド化合物あるいはジアゾ化合物といった窒素化合物には見られない。したがって、テトラゾールの安定性を化学的に解明できれば、よりガス発生能力の高いテトラゾール置換体を設計することができ、さらには、これまでにはない分子構造を持つ安定な高エネルギー物質を探索するための指針を得ることができる。

本研究は、種々の置換テトラゾールについて分子軌

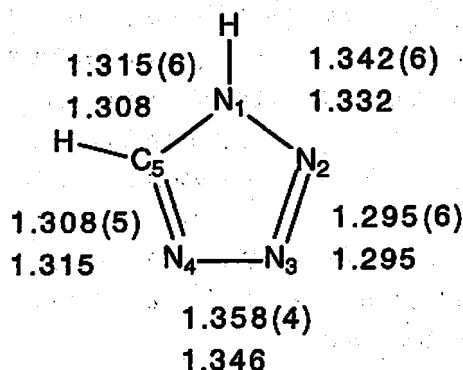


Fig. 1 Molecular structure of 1H-tetrazole.  
Upper values : our observed bond distance in Å  
Lower values : Goddard's data

道計算を行い、その熱安定性を予測し、高安定かつガス発生能力の高いテトラゾールを分子設計することを目指している。ここでは、基本となる1H-テトラゾールについて、詳細な検討を行うことを目的とした。

テトラゾール環の安定性について検討している報告は少ない。これは、これまでに精度の良い分子構造解析が行われなかったことによる。したがって、1H-テトラゾールの結晶構造および分子構造を知るとは、実際の安定性を評価する上で重要である。また、その分子構造は結晶場による効果を除けば、分子

1998年7月28日受理

\*\*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1  
TEL 03-3812-2111 (EX. 7293)

FAX 03-5800-6871

\*\*物質工学工業技術研究所極限反応部  
〒305-8565 茨城県つくば市東1-1  
TEL 0298-54-4793  
FAX 0298-54-4783

軌道計算の結果と直接に比較することができる。1H-テトラゾールのX線構造解析は1957年に初めてMcCroneら<sup>2)</sup>によって行われた。その結晶は昇華によって得られたものであり、結晶系は三斜晶系であった。しかし、原子間距離や結合角など分子構造の決定は行われていない。1974年にはvan der Puttenらによって初めて分子構造が報告された<sup>3)</sup>。この結晶系は先のMcCroneらのものとは異なり、単斜晶系(*P*21あるいは*P*21/*m*)であった。しかし、データの精度が乏しく、*R*値は0.11であった。1997年、Goddardら<sup>4)</sup>は精度のよい結晶構造解析を行った。これによると、*n*-ペンタンからの再結晶により調整した単結晶は三斜晶系(*P*1)であった。また、Fig. 1に示されるように、分子式において単結合で表されるC5-N1結合長が二重結合で表されるN4=C5結合よりも短いという特異的な結果を得ている。

1H-テトラゾールの分子軌道計算はいくつか行われている。特に、1位にあるプロトンが2位に移動した構造異性体である2H-テトラゾールとの比較の論文は多い<sup>5,6)</sup>。しかしながら、Goddardらの分子構造の実測が報告されるまで、詳細な検討ができず、テトラゾールの安定性を論じるまでには至っていない。

本報告では、実際に筆者らが熱安定性等を実測した1H-テトラゾール<sup>1)</sup>について、X線結晶構造解析を行うことにより、上記の実験結果との対比を行った。また、得られた分子構造と分子軌道計算の各手法の結果を比較することにより、その安定性および計算手法の信頼性を評価した。さらに、今後、様々な置換基を持つテトラゾール誘導体の熱安定性を分子軌道計算により評価するために、適切な計算方法の検討を行った。

## 2. 実験および計算

### 2.1 X線結晶構造解析

1H-テトラゾールは東洋化成(株)製を用いた。単結晶は、昇華法により調整した。溶媒を用いた再結晶も試みたが、メタノール、エタノール、アセトン、2-プロパノール、トルエン、酢酸エチル等の溶媒において、鱗片状の結晶しか析出せず、X線構造解析に使うことができる質の単結晶は得られなかった。

X線結晶構造解析はMac Science社製MXC18型単結晶自動回折装置を用いて行い、室温(23℃)で測定した。構造解析はCrystan-GM(1.6) version 6.2 (1994)プログラム<sup>7,8)</sup>により、直接法およびフーリエ法を用いて求めた。

## 2.2 分子軌道計算

### 2.2.1 計算法

非経験的分子軌道計算<sup>9)</sup>を「Gaussian 92」<sup>10)</sup>および「Gaussian 94」<sup>11)</sup>プログラムを用いて行った。用いた

コンピュータは、主に工業技術院情報計算センター内のスーパーコンピュータ-CRAY C90である。また、計算時間の比較のため、DOS/Vコンピュータによる計算も行った。仕様は、CPUがMMX Pentium 233MHz×2、OSがWindows NT Workstation ver. 4.0(Dual CPU対応版)であり、Windows版の「Gaussian 94W」<sup>12)</sup>プログラムを用いた。

### 2.2.2 1分子系の計算

1分子の1H-テトラゾールの分子構造を様々な計算法で比較した。すなわち、電子相関を考慮しないHartree-Fock法(HF法)で、基底関数の影響を調べた。また、基底関数を6-31G\*に固定し、計算法として、HF法および電子相関を考慮したMP2、MP3、CI、QCISDを行うことにより電子相関の影響を調べた。さらに、電子相関をMP2法に固定し、基底関数を変化させた。これらにより、計算法の信頼性と実用性を検討した。

実測の分子構造との差を2通りの式で比較した。一つは(1)式で表すように、実測値との差の平均である。

[指標1 (index 1)]

$$= \sum |R_i(\text{obs.}) - R_i(\text{calc.})| / 5 \quad (1)$$

ここで、 $R_i(\text{obs.})$ : *i*番目の結合距離実測値、

$R_i(\text{calc.})$ : *i*番目の結合距離計算値である。

もう一つの指標は、(2)式に表すように、相対的な形の比の平均である。

[指標2 (index 2)] =  $\sum (|R_i(\text{calc.}) / R_2(\text{calc.})$

$$- R_i(\text{obs.}) / R_2(\text{obs.})|) / 5 \quad (2)$$

ここで、 $R_2$ とは、 $N_2=N_3$ の結合距離である。この基準は何でも良いが、ここでは、もっとも短い結合である $N_2=N_3$ 結合距離を基準にしている。

計算時間の指標として、1回のSCFに要したCPU時間を比較した。これは、今後、各種テトラゾール誘導体の計算を行うためには、適切な計算時間で計算が終了する必要があるためである。

### 2.2.3 多分子系の計算

1分子での分子軌道計算は気相の状態を仮定しており、分子間相互作用を無視している。そのため、5員環内のπ電子と隣接分子のプロトンとの相互作用など、分子間相互作用の影響を検討できない。特にC5-N1結合は、計算値がおおよそ1.5重結合の長さであるのに対し、結晶では二重結合の長さに近い。

この不一致が結晶場の影響によるものかあるいは計算法の限界によるものかを調べるために、Fig. 3に示すような多分子系の計算を行った。すなわち、分子が平面状に並んでいるab面を参考にして、A分子とB分

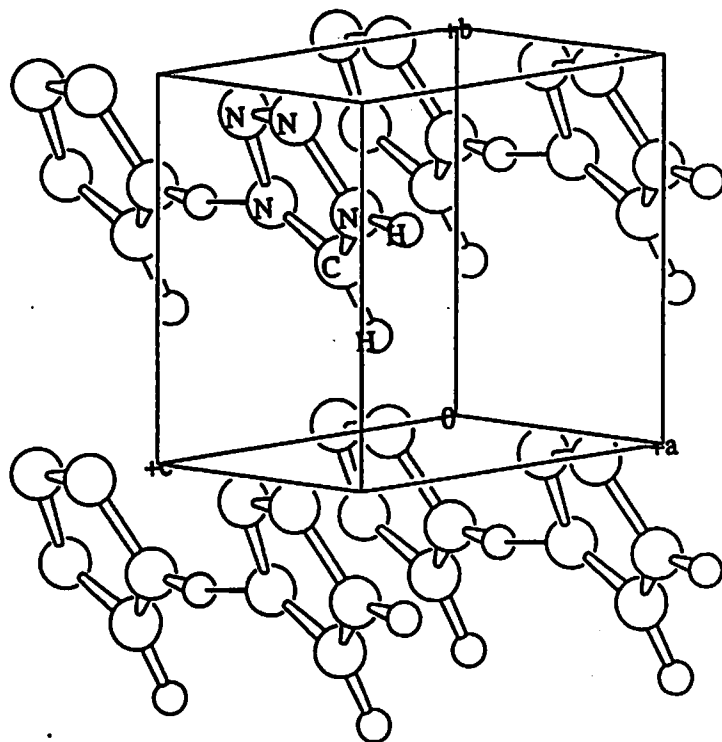


Fig. 2 Crystal structure of 1H-tetrazole

子からなる2量体(dimer 1)およびA分子とC分子からなる2量体(dimer 2)を計算した。また、3量体として、Fig. 3に示す2通りの計算を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 1H-テトラゾールの結晶構造解析

Fig. 1に本研究で得られた結合距離の値を示した。また、カッコ内にGoddardらの値<sup>4)</sup>も併記した。Table 1にX線結晶解析条件および結晶データをまとめ、Fig. 2に結晶構造を示した。

実測した1H-テトラゾールは、McCroneらおよびGoddardらと同じく三斜晶系(*P*1)であった。格子パラメータもGoddardらの実測値と良好に一致した。R値はGoddardらが4.2%であるのに対し、我々の実測は3.12%であり、精度は向上した。

結晶中の1分子は、実測の誤差範囲内で、水素原子も含めて、ほぼ平面であった。特徴的なのは、5員環の結合距離であり、3本の単結合距離と2本の二重結合距離は全体に均一化している。個々の結合距離を調べると、単結合は通常<sup>13)</sup>よりも長くなっていることが判った。すなわち、N1-N2の単結合は1.342Åであり、N3-N4のそれは1.358Åである。これは、一般のN-N単結合距離よりも短い。例えば、ヒドラジン(NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)では1.45Åであり、N-, N'-ジメチルヒドラジン(CH<sub>3</sub>NH-NHCH<sub>3</sub>)では1.42Åである。また、C5-N1の単結合は1.315Åであり、エチレンジアミン(NH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>)の1.47ÅおよびN-,

N'-ジメチルヒドラジン(CH<sub>3</sub>NH-NHCH<sub>3</sub>)の1.46Åに比べて極端に短い。この逆に、N2=N3の二重結合は1.295Åであり、これは、ジアゾメタン(CH<sub>3</sub>N=NCH<sub>3</sub>)における1.25Åよりも長い。また、N4=C5の二重結合は1.308Åであるが、ホルムアルデヒドアジン(CH<sub>2</sub>=N-N=CH<sub>2</sub>)の1.28ÅおよびN-ヒドロキシアゾメチン(CH<sub>2</sub>=N-OH)の1.28Åに比べて長い。したがって、これらの結合距離の均一化が、ベンゼンなどの芳香族炭化水素に見られるような芳香族安定性をもたらしているものと考えられる。すなわち、5員環内のπ電子は全体に非局在化しており、芳香族的な安定性を持っているといえる。このため、N1はアミンにもかかわらず、ピラミッド型ではなく、結合している水素原子は実測において5員環と同一平面にある。

Goddardら<sup>4)</sup>は、1H-テトラゾールの構造の特異的な点として、単結合で表されるN1-C5距離が、二重結合で表されるN4=C5よりも長いことを指摘している。我々の実測でも、N1-C5距離は1.315Åであり、非常に短い。しかし、N4=C5結合より、わずかに長い。

分子間で最も短い結合は、1位の位置に結合している水素と4位の窒素(Fig. 3のdimer 1に示す)であり、その結合距離は1.939Åであった。これは、5員環内の負電荷と隣接水素との静電相互作用による。また、この水素結合によって結合する分子は同一平面上

Table 1 Crystallographic data for 1H-tetrazole

1	formula	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
2	crystal system	triclinic
3	formula mass	70.05
4	crystal dimensions(mm)	0.70×0.20×0.10
5	lattice parameters	<i>a</i> =4.942(1) Å <i>b</i> =4.771(2) Å <i>c</i> =3.731(2) Å $\alpha$ =101.53(2)° $\beta$ =107.24(2)° $\gamma$ =106.97(2)°
6	volume of unit cell	76.31(6) mm <sup>3</sup>
7	space group	P1
8	Z value	1
9	radiation	Mo-K $\alpha$
10	diffractometer	Mac Science MXC 18
11	$\mu$	0.119 mm <sup>-1</sup>
12	$2\theta_{max}$	55.0°
13	total refractions	408
14	refractions used	271
15	parameters	43
16	scan technique	$\omega$
17	refinement	Full matrix least squares $w=1/[\sigma^2(F_o)+0.000025 F_o ^2]$ Non-H Atoms Refined Anisotropically
18	R, R <sub>w</sub>	0.0312, 0.0434
19	residual d	0.23 eÅ <sup>-3</sup>
20	software and computer	Mac Science Crystan-GM(1.6) version 6.2(1994) <sup>5,6)</sup>

にある。

### 3.2 分子軌道法による分子構造

Table 2に、分子構造のパラメータである結合距離の計算結果をまとめた。表中、1段目は基底関数の影響を調べた結果、また、2段目は電子相関の効果、3段目は、電子相関をMP2法に固定し、基底関数を変化させた影響をまとめたものである。4段目は、筆者らのX線構造解析の結果である。

分子軌道計算の結果は、すべて、外場のかかっていない状態での1分子の構造(真空中の1分子と考えても良い)である。一方、X線構造解析の結果は、結晶中での1分子の構造であり、周りの分子からの相互作用がある。また、表中の全電子エネルギー(Total Electronic Energy)は原理的に小さい方が精度の高い計算といえる。

全ての計算法で、1H-テトラゾールの最安定構造は平面であった。非平面構造としてN1がアミンの特徴であるピラミッド型をした構造、つまりN1およびH1が平面から外れた構造を初期構造として最適化を

行ったが平面構造となった。

基底関数の影響を調べた結果(Table 2の1段目)では、まず、最も単純な基底関数STO-3Gでは全く一致していない。また、4-31Gおよび6-31GといったDZ(Double Zeta)基底系から、6-311GというTZ(Triple Zeta)基底系に至る変化は緩やかで、徐々に環内の結合距離が均一化していく。しかし、炭素および窒素の原子軌道にd軌道を考慮する分極関数系である4-31G\*, 6-31G\*および6-311G\*では変化が大きく、環内の電子状態をより良く記述している。全体にHF法による計算結果は、指標1および指標2を見る限り、実測との一致が悪く、2段目以降の電子相関を考慮した場合の方が、その一致は良好である。

基底関数を6-31G\*に固定した計算結果(Table 2の2段目)では、MP3法による結果が、実測値ともっとも良い一致を示した。HF法は、C5-N1結合を除いて、全体に短く計算している。また、指標2に示されるように、結合距離の相対値も一致していない。電子相関を考慮しないために、計算時間はもっとも短い。

Table 2 Optimized parameters for 1H-tetrazole and the CPU time

MO level	N1-N2	N2=N3	N3-N4 (Å)	N4=C5	C5-N1	index 1 <sup>a)</sup> (Å)	index 2 <sup>a)</sup>	total energy (a.u.)	CPU time (s/1 SCF)	
1	STO-3G	1.3871	1.3095	1.4108	1.3202	1.3712	0.0362	0.085	-253.4721	11.7
2	HF/4-31G	1.3560	1.2668	1.3774	1.3003	1.3405	0.0190	0.132	-256.3178	10.2
3	HF/4-31G*	1.3257	1.2502	1.3415	1.2870	1.3288	0.0225	0.115	-256.5027	24.3
4	HF/6-31G	1.3528	1.2699	1.3721	1.3044	1.3423	0.0162	0.120	-256.5912	14.9
5	HF/6-31G*	1.3261	1.2521	1.3414	1.2893	1.3301	0.0218	0.112	-256.7541	27.7
6	HF/6-311G	1.3490	1.2732	1.3703	1.3035	1.3393	0.0140	0.101	-256.6598	15.0
7	HF/6-311G*	1.3245	1.2480	1.3412	1.2864	1.3306	0.0237	0.123	-256.8108	33.1
8	HF/6-31G*	1.3261	1.2521	1.3414	1.2893	1.3301	0.0220	0.112	-256.7541	27.7
9	MP2/6-31G*	1.3482	1.3227	1.3637	1.3262	1.3476	0.0181	0.045	-257.5357	66.7
10	MP3/6-31G*	1.3453	1.2924	1.3643	1.3135	1.3454	0.0096	0.043	-257.5322	206.4
11	CI/6-31G*	1.3366	1.2754	1.3523	1.3032	1.3369	0.0115	0.068	-257.5327	353.7
12	QCISD/6-31G*	1.3551	1.2916	1.3726	1.3156	1.3476	0.0143	0.063	-257.5350	1149.7
13	MP2/3-21G	1.4254	1.3939	1.4685	1.3441	1.3704	0.0769	0.097	-255.8206	21.9
14	MP2/4-31G	1.4032	1.3662	1.4414	1.3460	1.3682	0.0614	0.054	-256.8757	25.2
15	MP2/4-31G*	1.3466	1.3207	1.3619	1.3238	1.3455	0.0161	0.045	-257.2847	62.9
16	MP2/6-31G	1.4009	1.3698	1.4336	1.3520	1.3715	0.0620	0.053	-257.1442	28.2
17	MP2/6-31G*	1.3482	1.3227	1.3637	1.3262	1.3476	0.0181	0.045	-257.5357	66.7
18	MP2/6-31G**	1.3479	1.3222	1.3632	1.3261	1.3479	0.0179	0.046	-257.5525	88.0
19	MP2/6-311G	1.3917	1.3673	1.4236	1.3476	1.3644	0.0553	0.068	-257.2455	46.2
20	MP2/6-311G*	1.3419	1.3147	1.3580	1.3234	1.3477	0.0136	0.044	-257.6274	106.1
21	MP2/6-31+G*	1.3491	1.3240	1.3639	1.3286	1.3493	0.0194	0.046	-257.5526	257.1
	obs.(our work)	1.342(6)	1.295(6)	1.358(4)	1.308(5)	1.315(6)				

a) index 1 =  $\sum |R_i(\text{obs.}) - R_i(\text{calc.})|/5$ , index 2 =  $\sum |R_i(\text{calc.})/R_2(\text{calc.}) - R_i(\text{obs.})/R_2(\text{obs.})|/5$

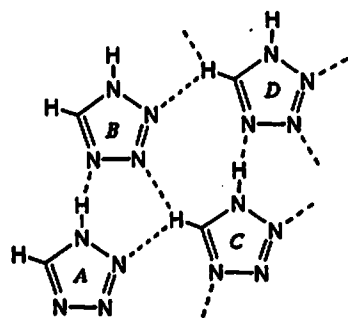
$R_i(\text{obs.})$  is the  $i$ th observed bond length.

$R_i(\text{calc.})$  is the  $i$ th calculated bond length. ( $i=1$  to 5)

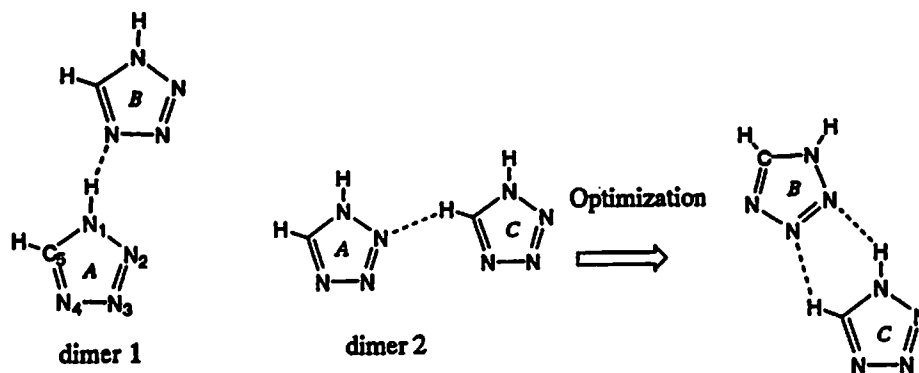
No. 1 to 7 : Basis set effects at HF level

8 to 12 : Electron correlation effects at 6-31G\* basis set

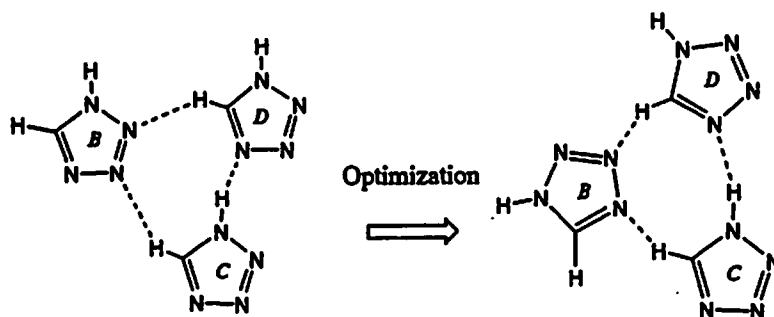
13 to 21 : Basis set effects at MP2 level



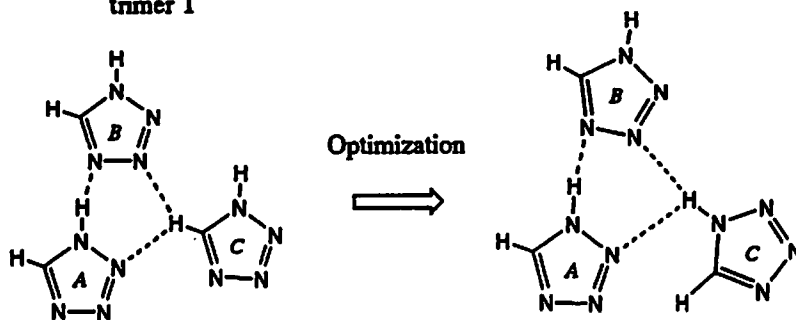
(1) Crystal structure (a-b plane)



(2) Dimer model



trimer 1



trimer 2

(3) Trimer model

Fig. 3 The structures of crystal model

MP2/6-31G\*レベルは、現在、もっとも広く用いられている計算法である<sup>9)</sup>が、実際との一致を示す指標

1および相対値である指標2は十分に小さいといえる。MP2法の計算時間は他の電子相関を考慮した方

Table 3 Optimized parameters of dimers and trimers (MP2 level)

basis set		N1-N2	N2=N3	N3-N4 (Å)	N4=C5	C5-N1	N...H <sup>a)</sup> (Å)	ΔE <sup>b)</sup> (kJ/mol)	
monomer	6-31G*	1.3482	1.3227	1.3637	1.3262	1.3476			
	6-31G**	1.3479	1.3222	1.3632	1.3261	1.3479			
dimer 1	6-31G* A	1.3466	1.3255	1.3619	1.3286	1.3456	1.973(N4B)	42.3	
		B	1.3480	1.3183	1.3636	1.3270			1.3452
	6-31G** A	1.3464	1.3252	1.3618	1.3284	1.3456	1.950(N4B)	41.9	
		B	1.3478	1.3179	1.3634	1.3266			1.3452
dimer 2	6-31G* B	1.3421	1.3255	1.3566	1.3276	1.3484	2.077(N2B)	41.5	
		C	1.3453	1.3261	1.3624	1.3284			1.3462
	6-31G** B	1.3418	1.3249	1.3568	1.3273	1.3485	2.073(N2B)	41.1	
		C	1.3451	1.3255	1.3623	1.3281			1.3464
trimer 1	6-31G* B	1.3457	1.3225	1.3595	1.3272	1.3467	2.365(N4B)	92.6	
		C	1.3451	1.3270	1.3626	1.3300	1.3450		1.983(N4D)
		D	1.3475	1.3196	1.3628	1.3289	1.3457		2.253(N3B)
trimer 2	6-31G* A	1.3431	1.3265	1.3580	1.3300	1.3458	1.965(N4B)	106.4	
		B	1.3461	1.3181	1.3628	1.3275	1.3451		2.200(N3B)
		C	1.3435	1.3283	1.3619	1.3301	1.3453		2.301(N2A)
obs.(our work)		1.342	1.295	1.358	1.308	1.315	1.94(N4)		

a) ( ): Acceptor-atom label in hydrogen bond

b) ΔE = -(E(dimer) - 2 × E(mononer)) or ΔE = -(E(trimer) - 3 × E(mononer))

E: Total electronic energy

法に比べて格段に短い。3電子励起配置を考慮したMP3法は、指標1および指標2共に小さく、実測値とよく一致している。しかし、MP2法に比べて、計算時間は飛躍的に増加する。CI法およびQCISD法共に、多くの計算時間を要するものの、実測との一致は良くない。

電子相関をMP2法に固定して、基底関数の影響を調べた結果(Table 2の3段目)では、MP2/6-311G\*レベルがもっとも良い結果を得ている。基底関数に\*印が付いていないものは、炭素および窒素原子の軌道にd軌道を考慮しないものであるが、これらはすべて指標1および指標2ともに一致していない。原理的にも電子相関において励起配置を考慮する限り、炭素および窒素原子の軌道にはd軌道を加えるべきである。計算結果でも分極関数を入れた場合、実測との一致は著しく向上する。また、MP2/4-31G\*, MP2/6-31G\*, MP2/6-311G\*と見ていくと、MP2/4-31G\*およびMP2/6-31G\*の間で構造やエネルギーは向上する。しかし、MP2/6-31G\*およびMP2/6-311G\*の間ではそれほどの向上は見られない。計算時間は、MP2/4-31G\*およびMP2/6-31G\*の間であまり増加せず、MP2/6-31G\*およびMP2/6-311G\*の間では大きく

増加する。\*印が付いた基底関数は水素原子にもp軌道を入れている。しかし、結果としては、環構造には大きな影響はないが、計算時間は増大する。表中、3段目の最終行の6-31+G\*基底は、電子雲の広がりが大きいdiffuse関数を加えており、テトラゾールのような系では有効と思われたが、実測との一致はよくない。したがって、実用的には、MP2/6-31G\*は計算時間が短く、実測との一致も良い計算レベルといえる。

DOS/Vコンピュータとスーパーコンピュータとで、計算時間を比較した結果、MP2/6-31G\*レベルで全ての計算が終わるまでの時間は、前者で8時間30分、後者で23分であった。Linuxなどパーソナルコンピュータ用UNIX OSを搭載したコンピュータでは、DOS/Vコンピュータよりは速いであろう。しかし、スーパーコンピュータを利用できないユーザーにとっては、MP2/6-31G\*レベルは実際に利用できるレベルでは最良といえる。

全ての計算で、C5-N1結合距離は実測よりも長く計算されており、実測との一致はよくない。この1つの理由として、実測では、結晶場における分子間相互作用により、短くなっていると考えられる。

### 3.3 結晶場における分子間相互作用が分子構造に与える効果

Fig. 3 および Table 3 に分子構造およびその影響を考慮に計算した分子構造パラメータをまとめた。

Fig. 3 に示すように、分子配置としては、dimer 1 はそのままの配置でエネルギー極小点に収束した。A, C 分子から出発した dimer 2 は相互作用が強く、図に示すように B, C 分子の 2 カ所で水素結合できるような配置に移動した。また、B 分子は結晶中の配置ではなく回転した。3 分子系の trimer 1 および trimer 2 でも、相互作用が強く、結晶中の配置が維持されたままで、エネルギー極小点が見いだされることがなかった。これより、テトラゾールは非常に分子間相互作用が強いことがわかる。特に、dimer 1 および、trimer 1 の結果を見ると、4 位の窒素原子と 1 位に結合している水素との相互作用は強い。

また分子間相互作用として平面上の分子の他に面外の立体的な分子の影響が考えられる。しかし分子面が互いに平行である 2 分子について同様の計算を試みたが、結晶中の配置を再現する構造は得られなかった。

Table 3 中の  $\Delta E$  は 2 量体の場合、2 量体の全電子エネルギーと分子 2 個分の全電子エネルギーとの差であり、分子間相互作用による安定化エネルギーと考えることができる。dimer 1 と dimer 2 を比較すると、dimer 2 は 2 カ所で水素結合しているにもかかわらず、安定化エネルギーは dimer 1 の方が大きい。MP2/6-31G\* レベルでの dimer 1 の  $\Delta E$  は、42.3 kJ/mol は一般の水素結合に比べ、大きい。この結果も、4 位の窒素原子と 1 位に結合している水素との相互作用が他の相互作用よりも強いことを支持している。したがって、1H-テトラゾール結晶は全体に強い分子間相互作用で安定化していると考えられる。

上述した C5-N1 結合の異常に短い結合距離は、2 量体および 3 量体でわずかに短くなったが、実測を再現する程度ではなかった。4 分子以上の結晶モデルの計算で、この結合距離がどのように変化するかは興味深い。現時点のコンピュータの性能で計算することは非常に困難である。したがって、C5-N1 結合距離を含めて、X線構造解析の結果と分子軌道計算の結果の不一致が、計算法の限界によるものか、あるいは、結晶場での分子間相互作用によるものかは明らかではない。

### 4. 結論

1H-テトラゾールの安定性を理解するために、X線結晶構造解析および分子軌道計算を行った。その結果、以下に示す知見が得られた。

5 員環内の単結合および二重結合は全体に均一化し

ており、芳香族的な安定性を持っていることが明らかにされた。また、単結合の N1-C5 距離は 1.315 Å と非常に短いことがわかった。

1 分子の分子構造について、Ab initio 分子軌道計算を行った結果、MP2/6-31G\* レベルは短い計算時間で、実測と良い一致を示した。しかし、短い単結合の N1-C5 距離は再現できなかった。

結晶内での分子間相互作用を考えた 2 量体および 3 量体モデルの分子軌道計算によって、1H-テトラゾールが分子間で強く相互作用し、安定化していることがわかった。しかしながら、X線結晶構造解析の結果を反映するような良い一致は得られなかった。

以上の結果より、今後、テトラゾール誘導体の安定性を検討する場合、X線構造解析による分子構造と MP2/6-31G\* レベルの分子軌道計算を併用することが望ましいと考えられる。

### 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、X線結晶構造解析に多大なご協力を頂いた物質工学工業技術研究所の後藤みどり氏に対し、深く感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) J. Z. Wu, H. Yuzawa, T. Matsuzawa, M. Arai and M. Tamura, *Kayaku Gakkaishi*, 55, 66 (1994)
- 2) W. C. McCrone, D. Grabar and E. Lieber, *Anal. Chem.*, 23, 54 (1957)
- 3) N. van der Putten, D. Heijdenrijk and H. Schenk, *Cryst. Struct. Commun.*, 3, 321 (1974)
- 4) R. Goddard, O. Heinemann and C. Kruger, *Acta Cryst.*, C53, 590 (1997)
- 5) A. P. Mazurek and R. Osman, *J. Phys. Chem.*, 89, 460 (1985)
- 6) M. W. Wong, R. Leung-Toung and C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2465 (1993)
- 7) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. Burla, G. Polidori and M. Camalli, *J. Appl. Cryst.*, 18, 51 (1994)
- 8) P. R. Mallinson and K. W. Muir, *J. Appl. Cryst.*, 18, 51 (1985); S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stuart, and K. Shankland, *Crystan-GM*, University of Glasgow, Scotland, UK, and MacScience Co., Ltd., Yokohama, Japan (1994)
- 9) James B. Foresman and AEleen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA (1996)
- 10) M. J. Frisch et al., *Gaussian92*, (Revision A),



- Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992
- 11) M. J. Frisch et al., Gaussian94, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994
- 12) M. J. Frisch et al., Gaussian94W, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994
- 13) L. E. Sutton, et al., Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Soc. Burlington House, London (1965)

---

### X-ray diffraction analysis and MO calculations of 1H-tetrazole

Yoshio OHNO\*, Yoshiaki AKUTSU\*, Mitsuru ARAI\*  
Masamitsu TAMURA\* and Takehiro MATSUNAGA\*\*

The X-ray diffraction analysis and the MO calculations of 1H-tetrazole were carried out, in order to explain its high stability. From the X-ray diffraction analysis, five bonds in the ring have intermediate lengths between single and double bond lengths. Therefore, 1H-tetrazole is quite stable because of its aromaticity. The N1-C5 distance of 1.315 Å is significantly short. The molecular structure which was calculated by the ab initio MO calculation of one 1H-tetrazole molecule at MP2/6-31G\* level, showed a good agreement with our experimental one, except for the abnormal short N1-C5 distance. From the calculations of dimers and trimers, 1H-tetrazole is shown to be stabilized by a strong intermolecular electrostatic interaction between the protons and the delocalized electrons over the ring.

(\*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering,  
The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656,  
Japan

\*\*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi,  
Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan)