

## 非経験的分子軌道法による 1-Ph-1H テトラゾール誘導体の 熱安定性評価に関する研究

大野芳生\*, 阿久津好明\*, 新井 充\*,

田村昌三\*, 松永猛裕\*\*

熱安定性の高いテトラゾール誘導体を設計するために、置換基効果の検討しやすい1-フェニルテトラゾール誘導体について非経験的分子軌道計算を行い、実測のSC-DSC熱分解開始温度との相関を調べた。1-Ph-1H-テトラゾール誘導体のテトラゾール環は1H-テトラゾールと同様に環内結合の均一化が見られた。しかし、ベンゼン環とテトラゾール環が同一平面にはなく、相互作用が少ないことが示された。

また、三種類の熱安定性指数で熱安定性を検討した結果、1-フェニルテトラゾール誘導体では、テトラゾール環の結合距離の均一化が高いほど、および、環形成による安定化が高いほど、熱的に安定になる。さらにテトラゾールの環全体の電荷は熱安定性と相関があり、電荷が下がるほど熱安定性が高い傾向が見られた。これらの結果から熱安定性の高い1-Ph-テトラゾール誘導体を得るためにはフェニル基側に電子供与性の置換基をつければよいことが示された。

テトラゾール環の軌道のエネルギーレベルと熱安定性との間に相関が見いだされた。これは、この軌道がN3-N4結合に対して反結合性の $\pi$ 軌道であること、そして、この軌道レベルが高い分子ほど、N3-N4結合距離は短くなっており、その結合が強められていることに対応している。

すべての検討において、p-NO<sub>2</sub>置換体は例外的に安定であった。

### 1. 緒 言

テトラゾールは4つの窒素と1つの炭素からなる五員環を基本構造に持つ化合物である。したがって、その分子構造上、熱分解時に多量の窒素ガスを放出する。この化学的性質を利用してテトラゾール誘導体はアジ化ナトリウムに替わるエアバッグ用ガス発生剤として注目されている<sup>1)</sup>。また、通常高性能爆薬では窒素含有率が高いほど不安定であり、50wt%を越えるものが少ないのに対し、テトラゾールは窒素含有率が80wt%を越えているにもかかわらず特異的に熱、打撃あるいは摩擦に対する感度が低いといえる。したがって、窒素含有率が高いにもかかわらず、低感度であるという

性質を解明することは科学的に興味深い。

テトラゾールに関する研究は、これまで、主に実験的に個々のテトラゾールの熱分解機構を追求したもの<sup>2-5)</sup>が多く、さまざまな熱分解機構が提唱されている。また、分子軌道計算では主として1H-テトラゾールについて研究が行われており、1Hおよび2H互変異性が存在することやテトラゾール環が芳香族性を有している<sup>6)</sup>ことなどが報告されている。しかしながら、テトラゾールの特異的な熱安定性については詳細な議論がなく、熱的な感度が低い要因は解明されていない。本研究では、テトラゾール類の熱安定性の要因を解明することを目的とし、そこで得られた知見により熱安定性の高い新規テトラゾール誘導体を設計することを目標としている。

このために前報告<sup>10)</sup>では、1H-テトラゾールについて、各種の分子軌道計算およびX線結晶構造解析を行うことにより、計算と実測との比較を行った。その結果、実測されたテトラゾールの分子構造には、単結合と二重結合の均一化があり、このことが熱的な高安定の理由であることが示された。また、行った計算の範囲内ではMP2/6-31G\*レベルの計算が最も実測をよく

1999年1月12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 03-5841-7293

FAX 03-5841-7224

\*\*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

再現できていた。

本報告では、前報告の結果を基にして、テトラゾールの一位に置換フェニル基が結合した1Ph-1H-テトラゾール誘導体について分子軌道計算を行い、各種計算値と実測のSC-DSC熱分解開始温度との関係を調べた。1Ph-1H-テトラゾール誘導体を選んだ理由は、ベンゼン環の置換基効果については、古くから詳細な研究がされており、テトラゾール環への効果を考えやすいことによる。

## 2. 計算

### 2.1 分子軌道計算

計算を行った分子は、Fig.1に示すようにテトラゾール環の一位の位置に一置換フェニル基が結合したものである。置換基は、SC-DSC試験の実測値があるものを選んだ。計算に用いたプログラムは「GAUSSIAN94」<sup>11)</sup>である。用いたコンピュータは、工業技術院情報計算センター内のCRAY C90である。非経験的分子軌道計算のレベルはHF/6-31G\*およびMP2/6-31G\*レベルである。これは、1H-テトラゾールでの詳細な検討結果および計算時間と記憶容量の制限による。全ての構造変数を最適化することで最安定構造を求めた。また、分子振動計算を行うことにより、基底状態であることを確認した。電荷の計算はMulliken Population Analysis<sup>12,14)</sup>法を用いた。この方法はいくつかの欠点が指摘されているが、現在、最も広く用いられている。この方法の欠点を改善するために、AIM法<sup>15,16)</sup>や静電ポテンシャルにフィッティングさせたCHELPG法<sup>17)</sup>などの計算法が開発されてきた。しかし、AIM法は込み合った環状化合物では用いることができない欠点があり、実際、テトラゾール誘導体では計算することができなかった。また、CHELPG法は確かにDipoleモーメントを再現したり、分子間相互作用の表現には最適ではある<sup>18)</sup>が、置換基効果や構造の変化による電子密度の変化を表現するのには不適で

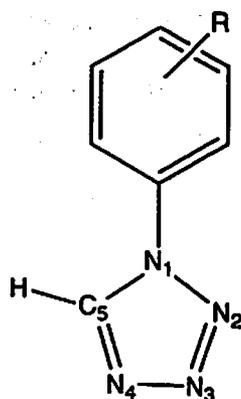


Fig. 1 The structure of 1-phenyl-1H-tetrazoles

あるなどの欠点がある<sup>19,20)</sup>。したがって、ここではMulliken Population Analysis法により、フェニル基側の置換基効果がテトラゾール環側にどのように影響するかを調べた。

### 2.2 熱安定性の指数

テトラゾールの熱安定性の指数を化学的に理解しやすい物性値で表すのは難しい。ニトロ化合物の場合はR-NO<sub>2</sub>結合の強さ(結合解離エネルギー)が指標の一つになり得るであろう。しかし、テトラゾールは環が開裂するため、環内結合の結合解離エネルギーを求めるのが困難である。ここでは、熱安定性の指数として、以下の3種類を検討した。

まず、第一にはBirdによる複素環の芳香族性指数<sup>21-23)</sup>である。これは(1)式で表される指数である。式からわかるように、N<sub>i</sub>は各結合の結合次数を示しており、定数a,bは結合の種類によって異なる。テトラゾールの場合、五員環はN-N結合とC-N結合の2種類からなっており、N-N結合の場合はa=5.28,b=1.41,C-N結合の場合、a=6.48,b=2.0である。Vは基本的に結合次数のばらつきを示している。式(1)は結合距離が全て等しいベンゼンを100、完全に単結合と二重結合に結合交替したベンゼンが0となるように規格化した式である。つまりI<sub>1</sub>が100に近いほど環内の結合距離の均一化が進んでいることを示す。

$$I_1 = 100 \left( 1 - \frac{V}{V_k} \right) \quad (1)$$

ここで、

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(N_i - \bar{N})^2}{n}}$$

$$N_i = \frac{a}{R_i^2} - b$$

$$\bar{N} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i$$

R<sub>i</sub> : i番目の結合長(Å)    n : 環を構成する結合の数

a,b : 結合の種類によって決まる定数

V<sub>k</sub> : 環の種類による定数(五員環35,六員環33.3)

第二は環内の結合距離の均一化の度合いを(2)式で定義するものである。これは、最も基本的な骨格をした1H-テトラゾールを基準とし、二重結合が長いほどおよび単結合が短いほど、均一化しており、安定性が高くなると考えている。

$$I_2 = - \sum_{i=1,2,3} (R_i - R_i(\text{IHT})) + \sum_{i=2,4} (R_i - R_i(\text{IHT})) \quad (2)$$

R<sub>i</sub> : i番目の結合長

第三はFig.2に示す反応のエネルギー差( $\Delta E$ )である。これは、環を形成することによる安定化エネルギーと対応する。テトラゾールについては、多くの実験からN3-N4結合の位置から開裂することが示唆されているため、この位置での環開裂エネルギーの方が興味深い。しかし、予備的な計算では開裂後の分子の安定性が悪く、環開裂エネルギーを求めることができなかった。N1-N2結合の開裂も同様であった。これらは直鎖に窒素原子が三つ並ぶことの不安定さである。したがって、環開裂エネルギーを求めることができる反

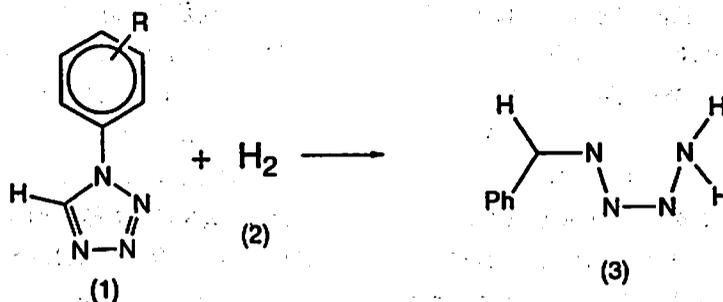
応は、N1-C5結合の場合のみであり、この値を環形成時の安定化エネルギーと考えた。

これらの指数と比較した実測値はSC-DSC試験による分解開始温度( $T_{DSC}$ )である。これらのデータはすべて呉ら<sup>11)</sup>によって報告されているものを用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 最安定分子構造

Table 1の第1段目に基本となる1-Ph-テトラゾール誘導体について、HF/6-31G\*およびMP2/6-31G\*レベルの計算値とX線構造解析による各結合距離の実測値



$$\Delta E = E(3) - (E(1) + E(2))$$

$\Delta E$ : the stabilization energy by formation of tetrazole ring

$E$ : the total energy of the optimized structure

Fig. 2 The concept of ring stabilization energy  $\Delta E$

Table 1 Optimized parameters of 1-phenyl-1H-tetrazole derivatives

		Bond length						Dihedral <sup>b)</sup> angle (°)	Total Energy (au)	$T_{DSC}$ <sup>a)</sup> (°C)	$l^b$	$l^c$	$\Delta E^d$ (kJ/mol)	
		N1-N2	N2=N3	N3-N4	N4=C5	C5-N1	N1-Ph							
MP1/6-31G*	Ph	1.3546	1.3242	1.3615	1.3265	1.3540	1.4225	38.6	-487.8413	181	83.5	-0.0105	35.1	
		HF/6-31G*	1.3307	1.2524	1.3383	1.2895	1.3338	1.4206	38.9					-486.3023
		expl. <sup>a)</sup>	1.346	1.298	1.351	1.302	1.342	1.431	11.8					-
MP1/6-31G*	p-Cl-Ph	1.3551	1.3236	1.3617	1.3262	1.3546	1.4204	38.0	-946.8717	175	83.3	-0.0127	29.8	
	m-Cl-Ph	1.3551	1.3232	1.3620	1.3260	1.3548	1.4208	37.5	-946.8715	167	83.1	-0.0139	28.3	
	p-OH-Ph	1.3547	1.3246	1.3614	1.3267	1.3539	1.4209	40.1	-562.8742	219	83.7	-0.0099	41.6	
	m-OH-Ph	1.3540	1.3245	1.3614	1.3267	1.3537	1.4230	38.6	-562.8743	189	83.8	-0.0091	28.7	
	p-CH <sub>3</sub> -Ph	1.3546	1.3245	1.3614	1.3267	1.3540	1.4219	38.7	-527.0126	184	83.6	-0.0101	37.6	
	m-CH <sub>3</sub> -Ph	1.3543	1.3247	1.3613	1.3268	1.3537	1.4231	35.9	-527.0127	184	83.7	-0.0092		
	p-NO <sub>2</sub> -Ph	1.3554	1.3228	1.3621	1.3256	1.3552	1.4199	37.2	-691.8468	196	82.9	-0.0154	15.7	
	m-NO <sub>2</sub> -Ph	1.3559	1.3217	1.3629	1.3250	1.3562	1.4186	32.9	-691.8473	163	82.3	-0.0194	23.8	
MP2/6-31G*	H	1.3471	1.3254	1.3622	1.3240	1.3489	-	-	-257.5357	211	83.8	0	34.8	

a) Experimental data from ref.24

b) The torsion angle between the tetrazole plane and phenylplane

c) From ref.1

d) Bird's aromaticity index<sup>21-23)</sup>

$$e) I_2 = -\sum_{i=1,3,5} \{R_i - R_i(1HT)\} + \sum_{i=2,4} \{R_i - R_i(1HT)\}$$

$R_i$  is the  $i$  th bond length  $R_i(1HT)$  is the  $i$  th bond length of 1HT

f) Ring stabilization energy as shown in Fig.2

29)を示す。また、Table 1の第2段目にMP2/6-31G\*レベルでの置換フェニルテトラゾールおよび第3段目に最も分子量の小さい1H-テトラゾールの各結合距離の計算結果を示す。1H-テトラゾールと同様に、計算したすべてのフェニルテトラゾールで環内結合距離の均一化が見られた。すなわち、単結合は通常のものより短く、逆に二重結合は通常のものより長くなっている。このことは環内の電子が環全体に拡がっており、いわゆる芳香族性を有していることを示している。また、実測および計算ともにフェニル環とテトラゾール環はN1-C(Ph)軸のまわりで回転しており、同一平面にない。これは5位の酸素とベンゼン環の酸素との立体障害によるものと考えられる。

MP2/6-31G\*レベルで計算した環内の結合距離は、1H-テトラゾールも含めて、計算したすべてのフェニルテトラゾールで大きく変化しない。しかし、微小の変化は置換基の効果により見られ、ニトロ基のような電子吸引性の置換基では単結合は長くなり、逆に二重結合とテトラゾール環-ベンゼン環距離(N1-Ph)は短くなる。また、HF/6-31G\*レベルの結果は、環の均一化をあまり良く再現できていない。これは1H-テトラゾールと同様の結果である<sup>10)</sup>。

テトラゾール環とベンゼン環の共役はほとんどない。C-N単結合は窒素原子上に孤立電子対を持っているため、結合する炭素の状態により大きく変化する。しかし、テトラゾール環とベンゼン環との実測距離N1-Phは1.431<sup>24)</sup>であり、共役をしているアニリン(Ph-NH<sub>2</sub>)のC-N結合距離1.392よりも長い<sup>25)</sup>。また、同じ置換基のメタ体とパラ体を比較すると、エネルギーおよび結合距離ともにほとんど差がない。これも、テトラゾール環とベンゼン環との相互作用がほとんどないことによると考えられる。

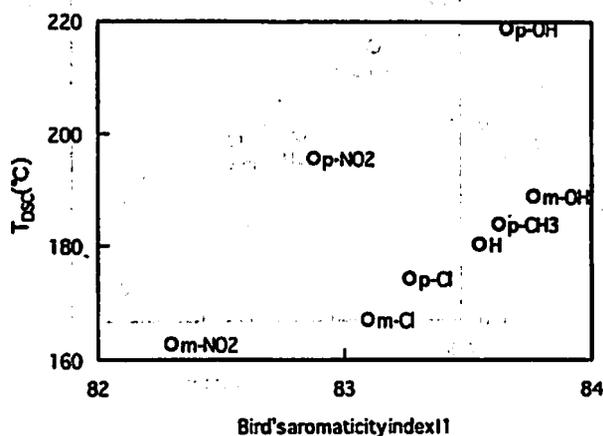


Fig. 3 Relationship between Bird's aromaticity index and T<sub>DSC</sub> I1 : Bird's aromaticity index as shown in eq.(1)

### 3.2 熱安定指数と実測の熱安定性との関係

テトラゾール環内の結合距離計算値(MP2/6-31G\*レベル)から算出したBirdの芳香族性の指数は1-フェニルテトラゾールの場合、83.5であり、HF/6-31G\*レベルからは67.8と算出される。いずれもベンゼンより芳香族性は低い。二つの値の違いは分子軌道法の計算レベルの違いによる結合距離の均一化の差である。式からのわかるように結合距離が均一化している方が指数は大きい。Birdはこの芳香族性指数で種々のヘテロ環化合物の安定性を評価しようとしているが、熱安定性はこの指数だけでは十分ではない。例えば、五員環化合物で構成元素が異なるフランは42.1 (HF/6-31G\*レベル)、イミダゾールは58.7(HF/6-31G\*レベル)であり、テトラゾールよりは低い値となるが、実際の熱安定性はこれらの化合物の方が高い。したがって、トリアゾール、テトラゾール、トリアジン、あるいは、テトラゾシンといった一連の窒素含有環化合物の相対的な熱安定性をこの指数で比較することはできない。

テトラゾール環化合物に検討対象を限定すると、熱安定性とBirdの芳香族指数には相関がある。Fig.3にMP2/6-31G\*レベルの結果から算出したBirdの芳香族指数とSC-DSCの熱分解開始温度とのプロットを示す。この図に見られるように、Birdの芳香族指数が大きいほど熱的に安定であるといえる。p-NO<sub>2</sub>は全体の相関より実測は安定である。これが有意なものか、あるいは実験上の問題かは現時点では明らかではない。検討した範囲内で、五員環内の結合距離の均一化が熱安定性と関連していることが示された。ただし、Table 1に示されるように、置換基の違いによる結合距離の変化量は少なく、わずかな変化が熱安定性と関係しているといえる。Birdの芳香族指数は基本的には結合距離の均一化の度合いであるから、もう一つの安定性指数(I2)も同様に熱安定性と相関があるはずである。Fig.4にMP2/6-31G\*レベルの結果から算出したI2とSC-DSCの熱分解開始温度とのプロットを示す。Fig.3とほとんど同じ傾向であり、指数I2と熱安定性とは相関が見られた。実際にBirdの芳香族性指数とI2とは強い相関があるため、この結果は当然である。また、I2のような単純な指標でも熱安定性を予測できる可能性が見いだされた。

第三番目の指数、環化による安定化エネルギーΔEと熱安定性との関係をFig.5(a)に示す。この図に示されるように、ΔEについてもp-NO<sub>2</sub>基を除いて、明らかに相関があり、環形成による安定化が大きいほど、熱的にも安定であると言える。また、Fig.5(b)に示すように、このΔEの値はHammettの置換基定数との間に良好な相関があり、電子供与性の置換基は環を安定

化させることを示している。

これらの考察により、1-フェニルテトラゾール誘導体では、テトラゾール環の結合距離の均一化が高いほど、言い換えれば、テトラゾール環の芳香族性が高いほど、および、環形成による安定化が高いほど、熱的に安定になるという定性的に理解しやすい結論が分子軌道計算により示された。

### 3.3 五員環の電荷と熱安定性との相関

Fig.6にベンゼン環を中心に考えた置換基定数と、テトラゾール環の各原子上の電荷をプロットした。この図に示されるように、置換基効果と各原子上の電荷とは明確な相関がある。すなわち、ニトロ基のような電子吸引性の置換基(置換基定数は正)によって、N1の電荷は下がり、逆にN2, N3, N4, C5の電荷は上がる。その変化量はベンゼン環に結合しているN1が最も大き

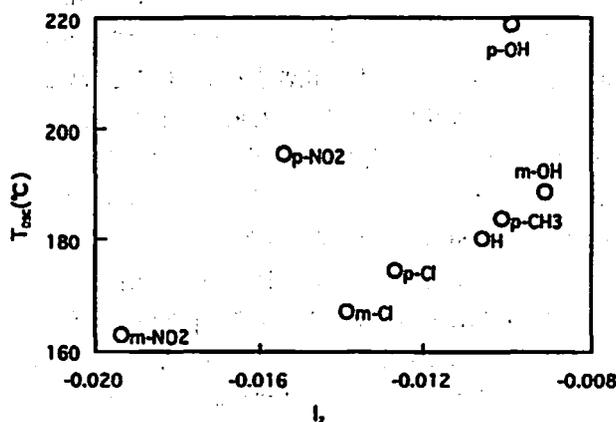
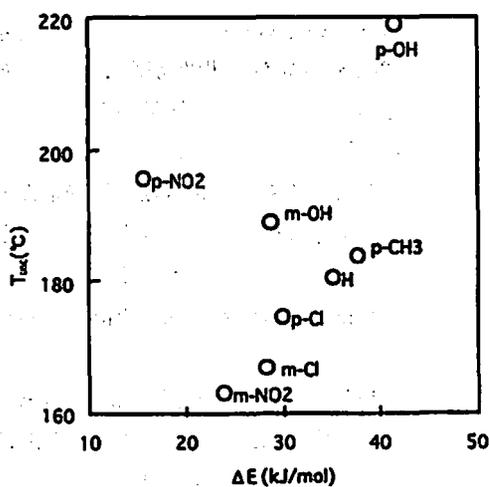


Fig. 4 Relationship between  $I_2$  and TDSC

$$I_2 = -\sum_{i=1,3,5} \{R_i - R_i(1HT)\} + \sum_{i=2,4} \{R_i - R_i(1HT)\}$$

$R_i$  is the  $i$ th bond length

$R_i(1HT)$  is the  $i$ th bond length of 1HT



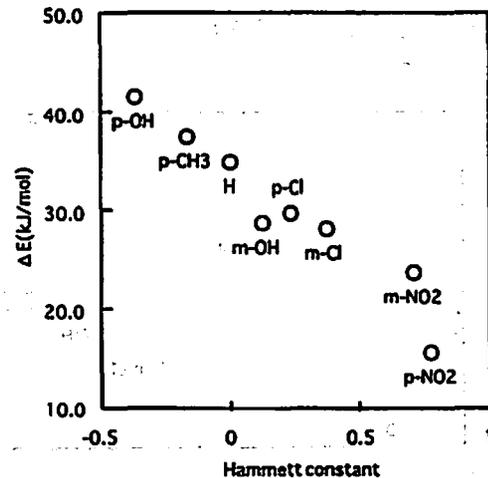
(a)

く、N1から離れるにしたがって、その変化量は少なくなる。また、電子吸引性の置換基により電子がベンゼン環側に吸引されるため、環全体の電荷の総和は上がる。電子供与性の置換基(置換基定数が負)では逆の傾向となる。

これらの電荷と熱安定性の指標であるSC-DSCによる分解開始温度( $T_{DSC}$ )との関係を検討した結果、環全体の電荷の総和(ring charge)との間に良好な相関が見いだされた。Fig.7にそのプロットを示す。この図に示されるように、環の電荷が下がるほど、熱安定性が高くなる傾向がある。これらの結果から熱安定性の高い1-Ph-テトラゾール誘導体を得るためにはフェニル基側に電子供与性の置換基をつければよいことが示された。

### 3.4 軌道レベルと熱安定性との相関

分子構造および電荷の他に、分子軌道計算から得られる諸量と熱安定性との相関を検討した。Fig.8(a)に、1-Ph-1H-テトラゾールについてテトラゾール環に関する $\pi$ 軌道のエネルギーレベルとSC-DSC試験における熱分解開始温度とのプロットを示す。各分子のエネルギーレベルと熱安定性との間に相関が見られた。この図に示されるように、計算した範囲で、p-NO2を除けば、N3-N4結合に関して反結合性の $\pi$ 軌道である軌道のエネルギーレベルが高いほど、熱分解開始温度は高い。この理由は、現在までのところ、明確ではないが、この軌道の形と熱分解の初期過程と考えられている<sup>20</sup> N3-N4結合の結合距離の変化と関係があると思われる。すなわち、N3-N4結合はテトラゾール類の熱分解で最初に開裂する結合と考えられており、この結合が強いほど熱安定性は高くなると考えられる。そし



(b)

Fig. 5 (a) Relationship between  $\Delta E$  and thermal stability  
(b) Relationship between  $\Delta E$  and Hammett constant  
 $\Delta E$ : ring stabilization energy as shown in Fig.2

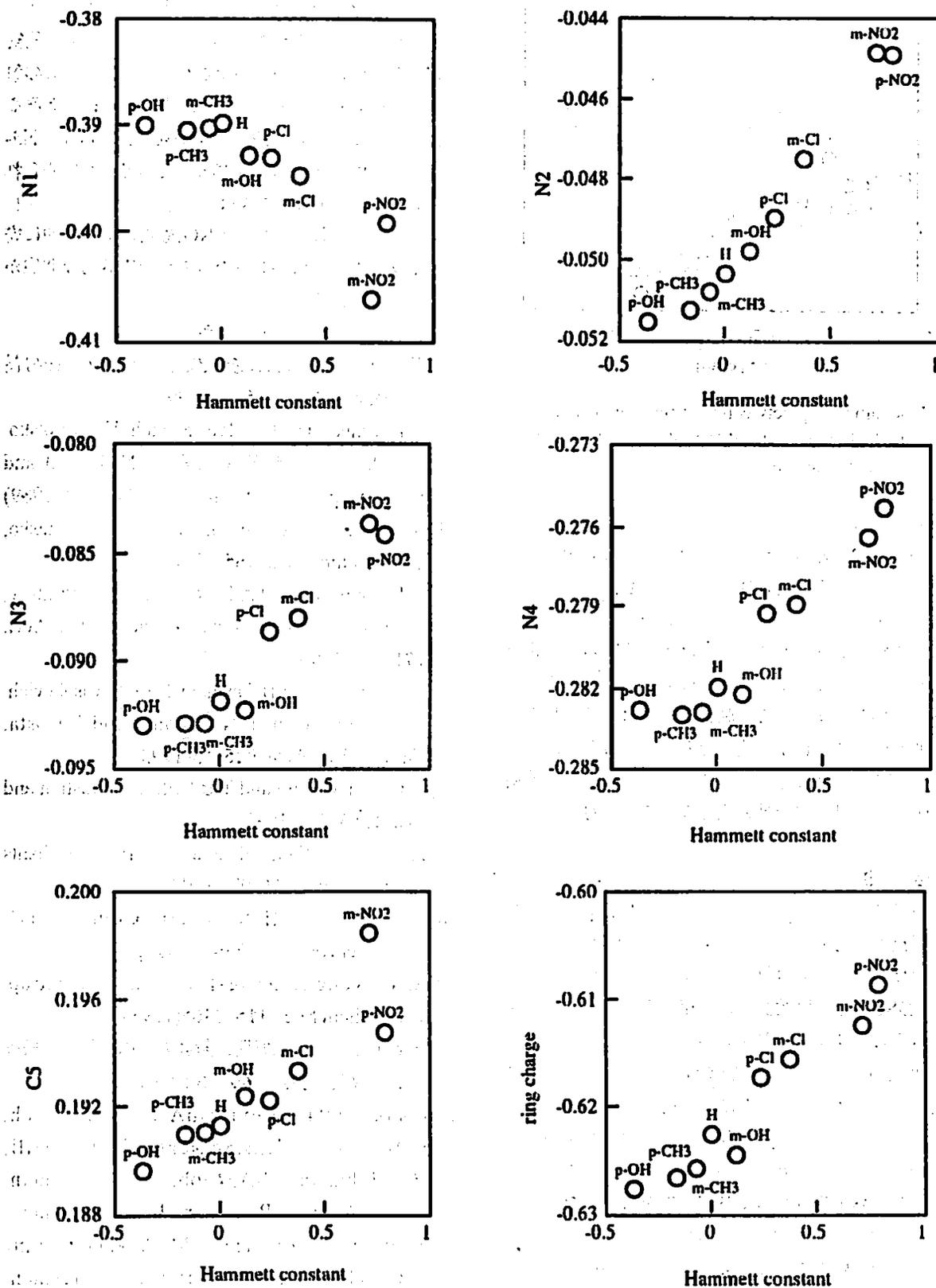


Fig. 6 | Substituent effects on the changes

Y-axis: the total atomic charges on each atom

ring charge: sum of the total atomic charges of the tetrazole ring

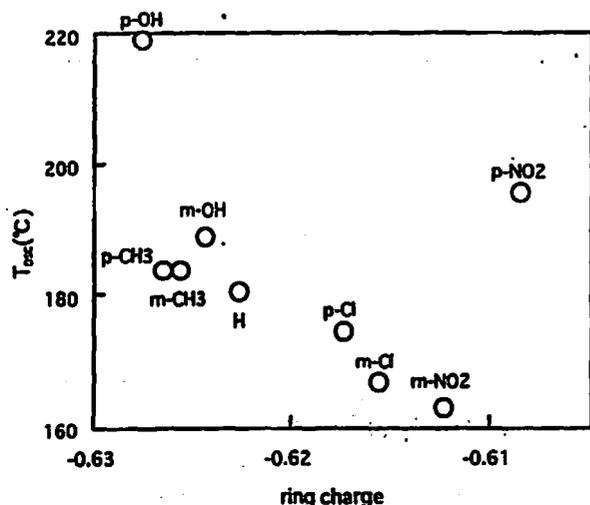


Fig. 7 Relationship between the ring charge and  $T_{dec}$   
ring charge: sum of the total atomic charges  
of tetrazole ring

てこの軌道はテトラゾール環の $\pi$ 軌道を表わす軌道であるが、N3-N4結合について着目すると反結合性であるため、この軌道の安定性がN3-N4結合距離に影響を与えると考えられる。そして、Fig. 8(b)に示すように、この軌道レベルが高い分子ほど、N3-N4結合距離は短くなっており、その結合が強められていることを意味している。また、この軌道レベルは電子供与性の置換基がつくことにより高くなる。このことは、これまでの考察と同様に、フェニル基に電子供与性の置換基を導入すれば熱安定性が高くなることに対応している。

#### 4. 結 論

熱安定性の高いテトラゾール誘導体を設計するため、置換基の効果が検討しやすい1-Ph-1H-テトラゾール誘導体について非経験的分子軌道計算を行い、実測のSC-DSC熱分解開始温度との相関を調べた。その結果、以下に示すような知見が得られた。

- 1-Ph-1H-テトラゾール誘導体のテトラゾール環は1H-テトラゾールと同様に環内結合の均一化が見られた。しかし、ベンゼン環とテトラゾール環が同一平面にはなく、相互作用が少ないことが示された。
- 三種類の熱安定性指数で熱安定性を検討した結果、1-フェニルテトラゾール誘導体では、テトラゾール環の結合距離の均一化が高いほど、言い換えれば、テトラゾール環の芳香族性が高いほど、および、環形成による安定化が高いほど、熱的に安定になるという定性的に理解しやすい結論が得られた。
- テトラゾールの環全体の電荷は熱安定性と相関があり、電荷が下がるほど熱安定性が高い傾向が見られた。これらの結果から熱安定性の高い1-Ph-テトラ

ゾール誘導体を得るためにはフェニル基側に電子供与性の置換基をつければよいことが示された。

テトラゾール環の $\pi$ 軌道のエネルギーレベルと熱安定性との間に相関が見いだされた。これは、この軌道がN3-N4結合に対して反結合性の $\pi$ 軌道であること、そして、この軌道レベルが高い分子ほど、N3-N4結合距離は短くなっており、その結合が強められていることに対応している。

すべての検討において、p-NO<sub>2</sub>置換体は例外的に安定であった。これが有意なものか、実験的な問題かは、今後検討を要する。

#### 文 献

- 1) 呉建洲, 湯沢晴久, 泰沢俊雄, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 55, 66(1994).
- 2) A.I.Lesnikovich, O.A.Ivashkevich, V.A.Lyutsko, G.V.Printsev, K.K.Kovalenko, P.N.Gaponik and S.V.Levchik, *Thermochim.Acta*, 145, 195(1989)
- 3) S.V.Vyazokin, A.I.Lesnikovich and V.A.Lyutsko, *Thermochim.Acta*, 165, 17(1990)
- 4) A.I.Lesnikovich, O.A.Ivashkevich, G.V.Printsev, P.N.Gaponik and S.V.Levchik, *Thermochim.Acta*, 171, 207(1990)
- 5) S.V.Levchik, A.I.Balabanovich, O.A.Ivashkevich, A.I.Lesnikovich, P.N.Gaponik and L.Costa, *Thermochim.Acta*, 225, 53(1993)
- 6) A.Gao, Y.Oyumi and T.B.Brill, *Combustion and Flame*, 83, 345(1991)
- 7) A.Gao, A.L.Rheingold and T.B.Brill, *Propellants and Explosives*, 16, 97(1991)
- 8) F.R.Benson, "Heterocyclic Compounds", R.C.Elderfield(Ed.), New York, pl(1967)
- 9) M.W.Wong R.Leung-Toung and C.Wentrup, *J.Am.Chem.Soc.*, 115, 2465(1993)
- 10) 大野芳生, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, 松永猛裕, 火薬学会誌, 60, 1(1999)
- 11) Gaussian94, (Revision A.1), M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, P.M.W.Gill, B.G.Johnson, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, T.A.Keith, G.A.Petersson, J.A.Montgomery, K.Raghavachari, M.A.Allaham, V.G.Zakrzewski, J.V.Ortiz, J.B.Foresman, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, A.Nanayakkara, M.Challacombe, C.Y.Peng, P.Y.Ayala, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, E.S.Replogle, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, J.S.Binkley, D.J.Defrees, J.Baker, J.P.Stewart, M.Head-Gordon, C.Gonzalez, and J.A.Pople, Gaussian, Inc.,

- PittsburghPA, 1995.
- 12) R.S.Mulliken., *J.Chem.Phys.* **23**, 1833(1955)
  - 13) R.S.Mulliken., *J.Chem.Phys.* **23**, 1997(1955)
  - 14) R.S.Mulliken., *J.Chem.Phys.* **23**, 2324(1955)
  - 15) R.W.F.Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory" (1990), Clarendon Press, Oxford, UK.
  - 16) R.F.W.Bader, *Acc.Chem.Res.*, **18**, 9(1985)
  - 17) C.M.Breneman and K.B.Wiberg, *J.Comp.Chem.*, **11**, 361(1990)
  - 18) S.Tsuzuki, T.Uchamaru, K.Tanabe, A.Yliniemela, *THEOCHEM*, **365**, 81(1996)
  - 19) Kenneth B.Wiberg and Paul R.Rablen, *J.Comp.Chem.*, **14**, 1504(1993)
  - 20) U.Chandra Singh and Peter A.Kollman, *J.Comp.Chem.*, **5**, 129(1984)
  - 21) C.W.Bird, *Tetrahedron*, **41**, 1409(1985)
  - 22) C.W.Bird, *Tetrahedron*, **42**, 89(1986)
  - 23) C.W.Bird, *Tetrahedron*, **43**, 4725(1987)
  - 24) T.Matsunaga, Y.Ohno, Y.Akutsu, M.Arai, M.Tamura, *Acta.Cryst.C, Acta Cryst.*, **C55**, 129(1999).
  - 25) 改訂3版化学便覧基礎編, 日本化学会編, p671(1984)丸善
  - 26) 吳建洲, 陳肇明, 伊藤葵, 新井充, 田村昌三, 安藤隆之, 森崎繁, *火薬学会誌*, **55**, 188(1994).

---

### Ab initio MO study on the thermal stability of 1-phenyl-1H-tetrazoles

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

Ab initio MO calculations of 1-phenyl-1H-tetrazoles were carried out, in order to explain a substituent effects on its high thermal stability and to estimate the thermal stability of the other tetrazoles.

Similar to 1H-tetrazole, five bonds in the tetrazole ring have intermediate lengths between single and double bond lengths. Phenyl and tetrazole rings are not both on one plane showing no interaction. Three indexes adopted as a measure of thermal stability indicate that the more equal the bond lengths of the ring are and that the bigger the stabilization energy by ring formation is, the more thermally stable they are.

It is found out that there is the relationship between the thermal stability and the ring charge. That is, the more negative the ring charge is, the more thermally stable the tetrazole is. Also, there is a good relationship between the thermal stability and the energy level of orbital of which orbital is an anti bonding type with respect to the N3-N4 bond. The higher the energy level is, the more thermally stable the tetrazole is.

(\* 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)