

アルキル置換テトラゾール類の熱安定性予測

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、アルキル置換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、熱分解初期過程の検討を行った。そして実測のSC-DSC熱分解開始温度との相関を調べた結果、以下の知見が得られた。

熱分解はテトラゾール環の開裂から始まり、反応座標の計算によりSC-DSC中では、N3-N4結合の開裂から始まり、その後C5-N1結合が開裂することがわかった。このN3-N4結合の長さとの熱安定性には相関があり、N3-N4結合が短いほど熱安定性が高くなることがわかった。

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、電荷が正に大きくなるほど熱安定性が高くなる傾向が見られた。 π 電子密度と熱安定性の間には相関が見られなかった。これらの結果から熱安定性の高いアルキル置換テトラゾール誘導体を得るためには電子吸引性の置換基を5位につければよいことが示された。

また前報で用いた熱安定性の指数を用いて熱安定性を評価したところテトラゾール環の結合距離が均一化するほど熱安定性が高くなることがわかった。

これらの知見から熱安定性の高く、窒素含有率の高い3種類のテトラゾールを提案した。

1. 緒言

近年、テトラゾールはアジ化ナトリウムに代わるガス発生剤として注目されている¹⁾。この五員環化合物は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。もっとも分子量が小さい1H-テトラゾール(1HT)は窒素含有量が80wt%である。非常に安定であり、SC-DSC(Sealedcell-Differential Scanning Calorimetry)による分解開始温度が約210℃である。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みられない。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、これまでにない分子構造を持つ安定な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。

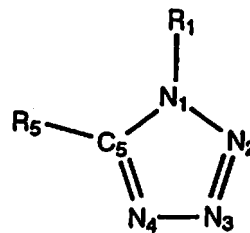


Fig. 1 The structure of 1H-tetrazoles

本研究は種々の置換テトラゾールについて分子軌道計算を行い、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標としている。

熱安定性を左右する大きな要因として結合解離エネルギー、活性化エネルギーなどがあげられる。そのため、熱安定性を予測するためには熱分解過程を解明する必要がある。テトラゾールの熱分解機構に関してはこれまでに数々の研究が行われており、実験的には個々のテトラゾールに対し、最終生成物からさまざまな熱分解機構が提唱されている²⁻⁸⁾。しかしながら、熱安定性に深く関与していると思われる熱分解初期過程に関しては検討がされていない。そこで本報告ではこの解明を行い、熱安定性予測の一助とする。

前報告⁹⁾では熱安定性予測の一環として検討対象を

1999年3月10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

1-フェニルテトラゾール類に限定することによって、主に π 電子の熱安定性に対する影響を検討した。そこで本報告では検討対象をアルキル置換テトラゾールに拡張し、熱安定性と化学構造の関係を同様の方法で探索する。そして得られた知見から熱安定性が高く、かつ窒素含有率の高いテトラゾールの提案を行う。

2. 分子軌道計算

2.1 計算法

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」¹⁰⁾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。これは前報告による。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最安定構造であることを確認した。

結合解離エネルギーを求める際にはUHF/6-31G^{*}、UMP2/6-31G^{*}を用いた。

また遷移状態の探索にはeigenvalue-following optimization法(EF法)を用い、遷移状態の確認には振動解析を行い、振動数にただ一つの虚数解があるのを確認した後、キーワードIRCにより反応系、生成系につながることを確認した。

2.2 熱安定性評価

熱安定性の評価は前報告⁹⁾で用いた3種類の熱安定性の指数のうちBirdの芳香族性の指数¹¹⁻¹³⁾、環形成による安定化エネルギーの2種類を用いた。その他に芳香族性に関係するパラメータとして共鳴エネルギーを用いた。これは共鳴によってどの程度分子が安定化したかを表す指標である。ここでは共鳴していない構造であるケクレ構造時のエネルギーと最適化構造のエネルギーの差を共鳴エネルギーと仮定した。ここでのケクレ構造とは構造式通りの構造、つまり各結合距離が代表的な単結合、二重結合長をした構造である。この代表的な結合長としてKrygowskiら¹⁴⁾の結合長を用いた。そしてテトラゾール環の構造を固定してエネルギーの計算を行った。

熱安定性の目安としてSC-DSCによる分解開始温度(T_{DSC})を選んだ。これは試料が微量であり、分子構造がほぼ同じであることから物理的要因を相対的に無視できると考えたためである。データはすべて呉らによって公表されているものであり¹⁾、昇温速度は10℃/min、30℃~600℃まで加熱している。

3. 結果と考察

3.1 熱分解初期過程の検討

熱安定性を予測するためには熱分解機構を把握しておく必要がある。そこで1HTをモデルに環開裂の機構

を検討した。1HTは気体では2HTの構造をとるため分解が液相と気相のどちらで起こっているかを決定する必要がある。そこで本研究で用いる熱安定性の測定条件であるSC-DSCのセル中の状態を検討した。

文献¹⁵⁾から計算した1HTの熱分解開始温度(約210℃)における飽和蒸気圧は約0.1atmである。セル体積は試料体積を無視すると15 μ lであるため、気化しているテトラゾールは 0.38×10^{-7} molである。これは平均的な試料量(約1mg)の0.27%と極めて少ない。また分子軌道計算(MP2/6-31G^{*})によると2HTは1HTよりも約8kJ/mol安定である。気体すべてが1HT \rightarrow 2HT互変異性化によって発熱を起こすと仮定してもわずかに約 3×10^{-4} Jの発熱量であり、無視できる。

これらのことから熱分解はほぼ100%液体から起こるとみなした。つまり1HT \rightarrow 2HT互変異性化は起こらないと考え、熱分解初期過程を探索するにあたって1HTの分解だけを考えることとした。

まず分解が置換基の脱離からおこるのか、テトラゾール環の開裂からおこるのか検討することにした。熱分解は最も弱い結合の開裂から始まると考えられるため、置換基とテトラゾール環との結合の結合解離エネルギーを求めた。その結果いずれの場合も370kJ/mol以上と比較的大きいため、これらの結合の開裂は分解の初期では起こりにくい。そのため置換基自体の反応性が高く、置換基の分解から反応が始まる場合を除いて、分解はテトラゾール環から始まる。

そこで最初に開裂する結合としてN1-N2、N3-N4、C5-N1の3箇所が考えられる。まずサンダーソン法¹⁶⁾によって結合エネルギーの計算を試みた。その結果、C5-N1結合が約330kJ/molであるのに対し、N1-N2、N3-N4結合は共に約180kJ/molであった。そのためこの計算法の精度を考慮してもC5-N1結合がN1-N2、N3-N4結合に比べてはるかに強く、C5-N1結合の開裂から分解が始まるとは考え難い。そのため最初に開裂する結合としてN1-N2、N3-N4の2つを考える。各々の結合が開裂した構造で遷移状態の探索を行った。

N3-N4結合を伸ばした場合はその後、C5-N1が伸び遷移状態に至った(Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4)。活性化エネルギーはHF/6-31G^{*}で292.4kJ/mol、零点エネルギー補正をすると272.2kJ/molであった。そして室温(298.15K)でのエンタルピー差は275.2kJ/molであった。またMP2/6-31G^{*}では199.9kJ/mol、零点エネルギー補正をして184.8kJ/mol、室温でのエンタルピー差は186.9kJ/molであった。

反応座標を追跡するとN1-N2、N2=N3、N4=C5結合は縮んで行き、N2=N3結合、N4=C5結合は3重結合性を帯びていった。またN1-N2、C5-N1結合は伸び

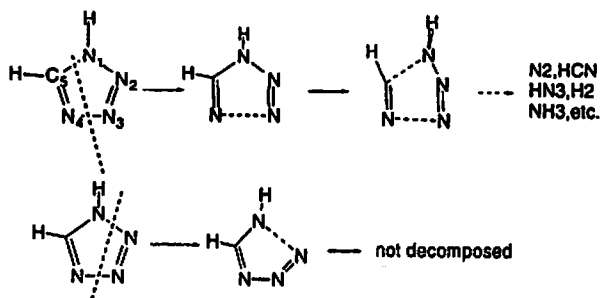


Fig. 2 The initial mechanism of thermal decomposition

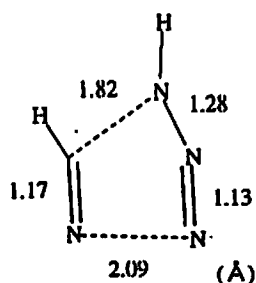


Fig. 3 Structure of transition state

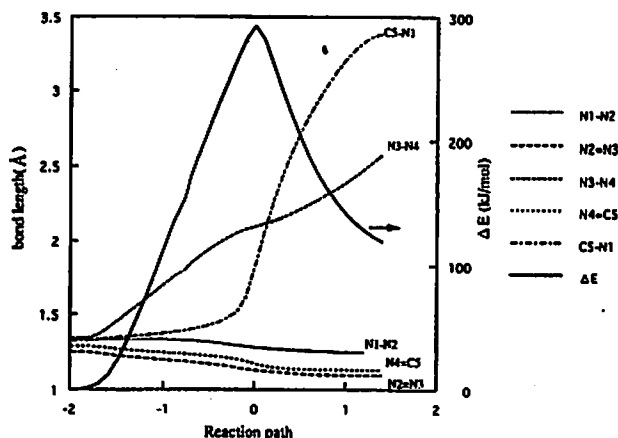


Fig. 4 The behavior of molecule along with the reaction path at low heating rate

て行き、遷移状態を超えるとC5-N1結合はさらに伸びて行き開裂に至った。1位の水素が平面から外れていたが、各々の断片は直線に近づいていったことを考えると、この後HCNとHN3部分由来の化学種であるN2, NH3などを生成すると考えられる。また一部はHN3を生成すると考えられる。これはHCNとHN3に分解する反応の場合、吸熱反応となってしまう、反応が進行しにくいと考えられるためである。高温ではさらにこれらの分子が反応してさまざまな生成物を生じることが予測される。

N1-N2結合が開裂した場合は遷移状態に至ったが、さらに反応経路を進めても直線分子に近づき、分解はしなかった。

以上の結果と呉らの熱分解実験の結果¹¹⁾とあわせて考えるとSC-DSCではN3-N4結合開裂が起こった後、C5-N1結合が開裂すると考えるのが妥当である。

3.2 構造と熱安定性

Table 1に最適化を行ったうち(27種)の5つのテトラゾールについて結合距離などの計算結果をまとめた。1H-テトラゾールの場合¹⁷⁾と同様にいずれのテトラゾールの場合でもHF法では局在化した構造をとっていることがわかる。MP2法では非局在化していることがわかる。置換基によってテトラゾール環を構成する結合の長さは変化するが、それほど大きな変化ではない。HF法の場合で最大約0.02 Å, MP2法0.01 Åである。しかしながら置換基にメチル基を導入することによって二重結合は長く、単結合は短くなっていることから、電子の非局在化の度合いが高まり、芳香族性が増していることが予想される。

3.1の結果より、熱安定性を予測するためにはテトラゾール環の構造や電子状態を調べる必要がある。そこで最初に開裂するN3-N4結合の長さ、言い換えると結合の強さと熱安定性の関係を調べた。その結果、明確ではないがN3-N4結合長と熱安定性の間に相関が見られ、N3-N4結合が短くなる、つまり強くなれば熱安定性も増す傾向が見られた(Table 1)。

3.3 電子密度の解析と熱安定性

Mulliken analysisによって求めた各原子上の電荷と π 電子密度をTable 2に示す。表の上段が電荷であり、下段が π 電子密度である。すべてのテトラゾールについて環の電荷が負になっていることからテトラゾール環自体は電子吸引基であることがいえる。そしてすべてのテトラゾールについてN1が最も電荷がマイナスであり、C5が正である。置換基を変えるとN2, N3, N4の電荷の変化量にくらべてN1, C5の変化量が特にC5の変化量が非常に大きい。これはN1,C5では直接結合する原子が変わるためである。またC5の方が変化量が多い理由としてNよりCの方が電気陰性度が小さいため、相対的に置換基によって電子が引き抜かれやすいからと考えられる。このように電子密度に対する置換基効果は、1位よりも5位の方が現れやすい。

テトラゾールにはFig. 5のような共鳴構造を書くことができる。そこで熱安定性を高めるためには分解の第一段階であるN3-N4開裂を起こしにくくする構造(1)または(4)の寄与が大きくすれば良いと考えられる。そのためにはC5の電荷を正にすればよい。そこで環の電荷と熱安定性の関係を調べた。Fig. 6に示す。例外

Table 1 Optimized structures and the indexes of thermal stability for 1H-tetrazole derivatives

R1	R5	N1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-N1	I [*]	ΔE^{**} (kJ/mol)	Resonance energy	T _{DSC} ^{***} (°C)
		(Å)								
H	H	1.326	1.252	1.342	1.289	1.330	83.8	34.8	59.9	211
		1.347	1.325	1.362	1.324	1.349				
H	CH3	1.329	1.251	1.340	1.294	1.333	85.7	45.4	60.3	252
		1.348	1.323	1.361	1.330	1.352				
CH3	H	1.326	1.254	1.337	1.292	1.329	85.0	48.9		212
		1.350	1.324	1.360	1.328	1.349				
CH3	CH3	1.331	1.252	1.335	1.296	1.333	86.5	54.9	57.4	345
		1.350	1.325	1.358	1.332	1.353				
H	NH2	1.343	1.244	1.344	1.294	1.331	83.1	3.4	71.6	228
		1.353	1.320	1.364	1.327	1.351				
H	1HT	1.322	1.254	1.338	1.290	1.328	86.7			267
		1.347	1.325	1.360	1.332	1.347				

Upper line : Optimized at HF/6-31G^{*}

Lower line : Optimized at MP2/6-31G^{*}

^{*}Bird's aromatic index

^{**}Ring stabilized energy defined in ref. 9

^{***}From ref. 1

Table 2 Electron charge and π electron density at MP2/6-31G^{*} level

R1	R5	total charge (upper) and π -electron density (lower)						T _{DSC} (°C)
		N1	N2	N3	N4	C5	ring	
H	H	-0.442	-0.027	-0.086	-0.267	0.292	-0.531	211
		1.469	1.135	1.116	1.122	0.964	5.806	
H	CH3	-0.484	-0.037	-0.101	-0.316	0.474	-0.464	252
		1.483	1.137	1.122	1.136	0.946	5.824	
CH3	H	-0.277	-0.056	-0.099	-0.280	0.185	-0.527	212
		1.418	1.152	1.124	1.121	0.992	5.806	
CH3	CH3	-0.328	-0.054	-0.106	-0.321	0.467	-0.343	345
		1.429	1.154	1.129	1.136	0.963	5.812	
H	NH2	-0.502	-0.035	-0.102	-0.341	0.650	-0.329	229
		1.514	1.143	1.127	1.118	0.938	5.841	
H	1HT	-0.510	-0.010	-0.079	-0.353	0.520	-0.431	267
		1.453	1.125	1.105	1.138	0.984	5.805	

Upper value : electron charge

Lower value : π electron density

はあるもののHF, MP2共に環の電荷が正になるほど熱安定性は高まっている。これからわかるように熱安定性が高いテトラゾールを得るためには電子を吸引する置換基を置換基効果が表れやすい5位に導入することが好ましいと考えられる。特にメチル基の場合、超共役によってさらに熱安定性が高まると考えられる。

ここでNO₂基のような置換基は置換基自体が反応してしまうと考えられるため例外と予想される。その他にも5位にOH基, SH基がつけられた場合があげられる。これらのテトラゾールは実際にはそれぞれケトン体¹⁸⁾, チオケトン体であり骨格自体が異なるため直接比較はできないと考えられる。

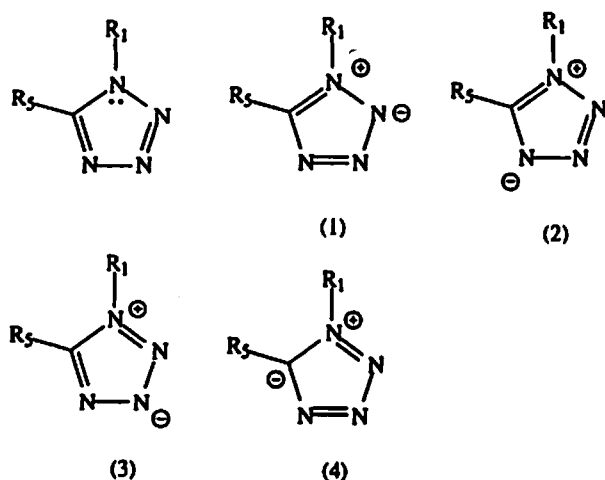


Fig. 5 Resonance structures of alkyl-tetrazoles

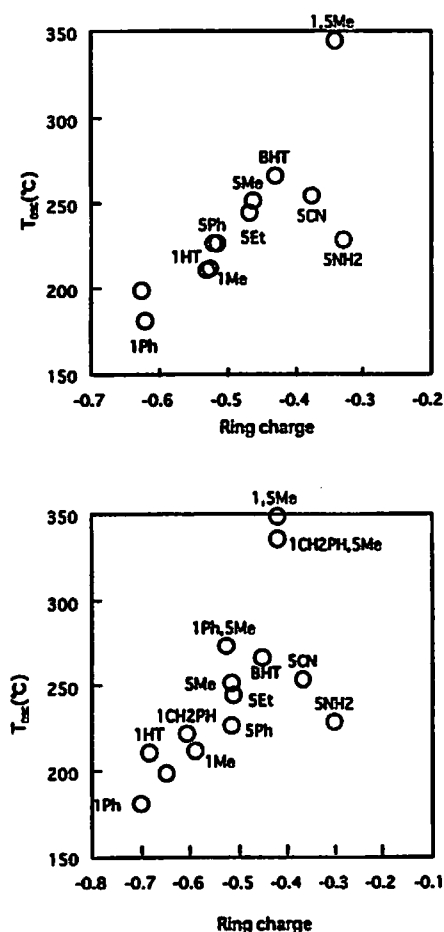


Fig. 6 Relationship between thermal stability and ring charge by Mulliken analysis
Upper : calculated at MP2/6-31G* level
Lower : calculated at HF/6-31G* level

この電荷が正になるほど熱安定性が高くなるという結果は前報告⁹⁾の傾向と反対である。前報告では1位にフェニル基が置換したテトラゾール類のみを扱ったため電荷の変化は全て π 電子密度の変化によるもので

あった。そこでアルキル置換テトラゾール誘導体について π 電子に与える置換基の影響を検討すると5位の場合、メチル基が弱い電子供与基、アミノ基が強い電子供与基として働いている。これはベンゼンに対する置換基効果と同様である。1位に置換した場合、メチル基は反対に弱い電子吸引基として働いている。しかしながら環の電荷全体の変化量の変化量からみると π 電子の変化量は非常に小さい。熱安定性と環の π 電子密度との関係を調べたが、相関が見られなかった。これらの結果から、テトラゾール環に直接置換する置換基が変わると π 電子の変化量より σ 電子の変化量、つまり誘起効果はるかに大きいため、 π 電子の熱安定性に対する効果はあるものの相対的に現れていないと考えられる。

3.3 熱安定性指数と熱安定性の関係

まず共鳴エネルギーを計算したところ、ほぼ全てのテトラゾールにおいて約60kJ/molであり熱安定性との間には相関がみられなかった。この共鳴エネルギーはほぼ π 軌道レベルの変化によるものであり、 π 電子は σ 電子と比較すると熱安定性に対する影響が小さいことがいえる。

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¹⁰⁻¹²⁾は1HTの場合83.8であり、HF/6-31G*で71.5と算出される。

テトラゾール環化合物に検討対象を限定すると、明確ではないものの、熱安定性とBirdの芳香族性の指数の間には相関がみられた。Fig. 7にMP2/6-31G*レベルの結果から算出したBirdの芳香族性の指数とSC-DSCの熱分解開始温度とのプロットを示す。この図にみら

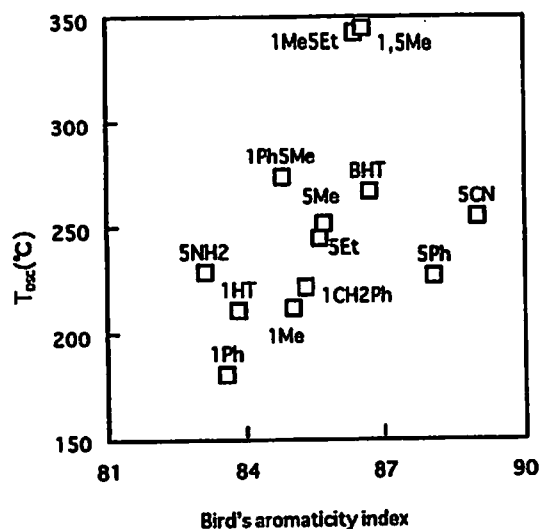
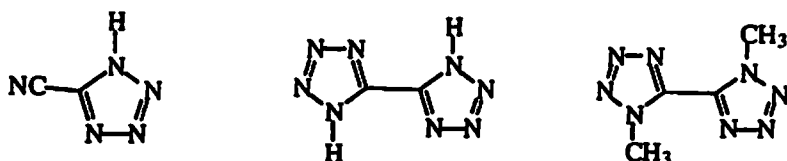


Fig. 7 Relationship between Bird's aromatic index and T_{NSC}



Nitrogen content rate (wt%)	83.3	81.2	67.5
II	89.0	86.7	89.1
Ring charge	-0.38	-0.43	-0.34
T ₅₀₀ (exp.)	255	267	

Fig. 8 The tetraoles expected with both high thermal stability and high energy

れるようにBirdの芳香族性指数が大きいほど熱安定性が高いといえる。この評価法は基本的には σ 電子も含めた共鳴の度合いを表しているものであり、熱安定性に σ 電子が大きく関与していることがわかった。

次に環化による安定化エネルギーと熱安定性について検討した。この安定化エネルギーは主に環形成による安定化の度合いを表しており、この要因が熱安定性に対して支配的なら明確な相関が見られるはずである。基本的には安定化エネルギーが増すほど熱安定性が高くなる傾向が見られた。しかしながら傾向はそれほど明確ではない。そのため環形成による安定化エネルギーは熱安定性に影響を与えるものの、他の要因に比べて影響は小さいといえる。

これらの考察からテトラゾール環の結合次数の均一化が検討した中では最も熱安定性に影響し、結合長、結合次数が均一化するほど熱的に安定になる結論が分子軌道計算により示された。

3.4 熱安定性の高いテトラゾールの提案

これらのことからテトラゾール環を安定にさせるには環の結合距離を均一化させる置換基、電子雲の広がりを大きくする置換基を特に置換基効果の高い5位に導入すればよいといえる。ここで窒素含有率が低くなると基本的にエネルギー物質の特性が失われてしまうため、なるべく窒素含有率が高いほど望ましい。

具体的にはFig. 8に示される3つのテトラゾールを提案した。5-シアノ-テトラゾールを選択したのはシアノ基が電子吸引基であり、かつシアノ基自体の窒素含有率が高いためである。またピテトラゾール類を選択したのはテトラゾール環自体が強い電子吸引基であると同時に窒素含有率が80wt%以上と非常に高いためである。これら2つは予測通りの熱安定性を有していた。また特に1位にメチル基が置換したピテトラゾールの場合、超共役によってさらに熱安定性が高まり、ガス

発生剤としても有望であると思われる。

4. まとめ

1,5-アルキル置換テトラゾールの熱安定性に対する置換基効果を調べるために非経験的分子軌道計算を用いて計算を行った。

熱分解機構を遷移状態を探索することによって検討した結果、分解は環の開裂から始まることがわかった。SC-DSC中では初めにN3-N4結合の開裂が起こり、その後C5-N1結合が開裂し窒素、シアン化水素、アンモニア、アジ化水素などを生じることがわかった。

分子構造の熱安定性に対する影響について検討した結果、分解の第一段階であるN3-N4結合の強さと熱安定性の間には緩やかな相関が認められた。またBirdの提唱する結合次数の均一化を基にした芳香族性の指数との間にも相関が見られた。

電子密度の熱安定性に対する影響を調べた結果、環の電荷が正になるほど熱安定性が高くなることがわかった。この電子密度は置換部位に直接結合する原子の種類に大きく左右され、特に5位に置換する場合、影響が大きい。 π 電子密度との間には相関が見られなかったことから σ 電子の影響が支配的であることがわかった。

これらの知見から熱安定性が高く、かつ窒素含有率の高いテトラゾールとして5-シアノ-テトラゾール、5,5'-ビ-1H-テトラゾール、5,5'-ビ-1-メチル-テトラゾールの3種類のテトラゾールを提案した。

文 献

- 1) J.Z.Wu, H.Yuzawa, T.Matsuzawa, M.Arai and M. Tamura, *Kayaku Gakkaishi*, 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, p1 (1967)
 - 9) 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, 110 (1999)
 - 10) 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.Al-Laham, 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., Pittsburgh PA, 1995.
 - 11) C.W.Bird, Tetrahedron, 41, 1409 (1985)
 - 12) C.W.Bird, Tetrahedron, 42, 89 (1986)
 - 13) C.W.Bird, Tetrahedron, 43, 4725 (1987)
 - 14) T.M.Krygowski, M.Cyranski, Tetrahedron, 52, 10265 (1996)
 - 15) G.J.Kabo, A.A.Kozyro, A.P.Krasulin, V.M.Sevruk and L.S.Ivashkevich, J.Chem.Thermodynamics, 25, 485 (1993)
 - 16) Sanderson, R.T., "Chemical Bonds and Bond Energy", 2nd Ed., Academic Press, New York (1976)
 - 17) 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)
 - 18) Y.Ohno, Y.Akutsu, M.Arai, M.Tamura, T.Matsunaga, M.Iida, Acta.Cryst., C54, 1160 (1998)
-

Ab initio MO study on the thermal stability of alkyl tetrazoles

Yoshio OHNO*, Mitsuru ARAI*, Masamitsu TAMURA*
and Takehiro MATSUNAGA**

In order to estimate the thermal stability of tetrazoles, ab initio MO calculations of alkyl tetrazoles were carried out and the initial process of thermal decomposition were discussed. The relationships between the chemical structures and the thermal stabilities were investigated.

The initial step of the thermal decomposition is the cleavage of the N3-N4 bond, then the C5-N1 bond is cleave. The relationship between the N3-N4 bond length and the thermal stability is recognized, that is, the shorter the bond length is, the more thermally stable the tetrazole is. In addition it turns out, the more positive the ring charge is, the more thermally stable the tetrazole is. The relationship between the π -electron density and the thermal stability is not found.

The indexes adopted as a measure of thermal stability indicate that the more equal the bond lengths of the ring are, the more thermally stable they are.

From these results, three tetrazoles with both high thermal stability and high nitrogen content are proposed.

(*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)