

問題 6 窒素の化合物

20 世紀の終わりまで、窒素原子のみから構成される物質は 2 種（分子とアニオン）と考えられていた。

a) これら 2 種の実験式は何か？

上記で示したものとは異なり、窒素のみを含む無機複合物は 1999 年に Christie らによって初めて合成された。

合成の出発物質は、1 価のプロトンを解離する弱酸である不安定な液体 A である。A は、そのナトリウム塩より（35.36wt%のナトリウムを含む）、過剰のステアリン酸を加えることで遊離された。

b) A の分子式を決定せよ。その分子の二つの共鳴構造を記せ。（すべての共有電子対、非結合電子対を記せ。）

他の出発物質である(B)は、42.44wt%の窒素を含む窒素ハロゲン化物のシス異性体である。

c) このハロゲン化物の実験式を決定せよ。シス異性体のルイス構造を記せ。すべての共有電子対、非共有電子対を記せ。

このハロゲン化窒素化合物は、 -196°C にて SbF_5 （強いルイス酸）と 1:1 の比率で反応した。得られたイオン性物質(B)は 3 種の原子から構成されている。元素分析によれば、9.91wt%のNと 43.06wt%のSbを含んでいた。さらに、一つのカチオンと一つのアニオンが含まれていた。後者の構造は 8 面体であった。

d) イオン性物質(B)の実験式を決定せよ。

e) Bを構成しているカチオンの実験式を決定し、そのルイス構造を記せ。もし、共鳴構造がある場合は、その共鳴構造を記せ。すべての共有電子対、非共有電子対を記せ。分子構造から推測される結合角度を大まかに予想せよ。

Bは水と激しく反応する。0.3223gの化合物より 25.54 cm^3 (0°C 、 101325 Pa) の無色無臭の窒素酸化物（63.65wt%の窒素を含む）が得られる。

f) 加水分解反応で得られた窒素酸化物を同定せよ。そして、そのルイス構造を記せ。もし、共鳴構造がある場合は、その共鳴構造を記せ。すべての共有電子対、非共有電子対を記せ。

g) Bと水の化学反応式を示せ。

Christe らによって報告された実験では、 -196°C の液体フッ酸中で A と B を混合した。 -78°C のアンプル中で混合物を 3 日間攪拌し、最終的に -196°C まで冷却をした。B に含まれているものと同じ 8 面体アニオンおよび N 原子のみから構成された V 字型をしたカチオンを含む化合物 C が得られた。C は 22.90wt%の N を含んでいた。

h) Cの実験式を決定せよ。

i) カチオンCは多くの共鳴構造をもつ。すべての共有電子対、非共有電子対と共に、これらの構造を記せ。分子構造から推測される結合角度を大まかに予想せよ。

j) Cの生成の化学反応式を示せ。どの化合物の生成がプロセスの熱力学的な安定をもたらすか？

C のカチオンはとても強い酸化剤である。水を酸化し、2 種の元素のガスが得られる。得られた水溶液は B の加水分解で得られる化合物と同じ化合物を含む。

k) Cの加水分解の反応式を示せ。

2004 年には、さらなるステップが検討された。窒素含有率が 91.24wt%のイオン性化合物であるEが合成された。Eの合成の最初のステップは、過剰なAのナトリウム塩 (-20°C のアセトニトリル中) と典型元素の塩化物との反応によるD化合物と塩化ナトリウムの生成である。このとき、ガスは発生しない。第二のステップとして、 -64°C の液体 SO_2 中でのDとCの反応により生成物としてEを得る。Eのカチオンとアニオンの比率は 1:1 であり、Cと同じカチオンを含む。DとEは同じアニオン錯体を含み、その中心原子は 8 面体配位である。

l) 2 種の原子を含むEの実験式を決定せよ。

m) Dの実験式を決定せよ。そして、用いられた典型元素を同定せよ。

E は、非常に高い発熱性を示す (いわゆる高エネルギー密度物質) ので、将来の宇宙旅行の燃料としての可能性があると考えられている。さらに、E の分解物は無毒であり、大気を汚染しないという利点もある。

n) 空気中でのEの分解生成物は何か？