

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（中性分子と陰イオン）と考えられていた。

a) これら 2 種の実験式は何か？

上記以外の窒素原子のみからなる化学種を含む最初の無機化合物は、1999 年に **Christe** らによって合成された。

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（**35.36** 質量%のナトリウムを含む）より、大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。また、その分子の二つの共鳴構造を書け。（すべての共有電子対、非結合電子対を示せ。）

もう 1 つの出発物質である **B** は、**42.44** 質量%の窒素を含む窒素ハロゲン化物のシス異性体から調製された。

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書け。すべての共有電子対、非共有電子対を示せ。

このハロゲン化窒素化合物は、**-196°C** において **SbF₅**（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た。元素分析によれば、**9.91** 質量%の **N** と **43.06** 質量%の **Sb** を含んでいた。また、一つの陽イオンと一つの陰イオンが含まれていた。後者の構造は八面体であった。

d) イオン性物質 **B** の実験式を決定せよ。

e) **B** を構成している陽イオンの実験式を決定し、そのルイス構造を書け。もし共鳴構造がある場合は、それらを書け。すべての共有電子対、非共有電子対を示せ。寄与する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。**0.3223 g** の化合物からは、**25.54 cm³** (**0°C**、**101325 Pa**) の無色無臭の窒素酸化物（**63.65** 質量%の窒素を含む）が生じた。

f) 加水分解で得られた窒素酸化物を同定せよ。また、そのルイス構造を記せ。もし共鳴構造がある場合は、それらを書け。すべての共有電子対、非共有電子対を示せ。

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 の液体フッ化水素中で 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、最終的に再び -196°C まで冷却した。その結果、B と同じ 8 面体陰イオン、および N 原子のみからなる V 字型陽イオンを含む化合物 C が得られた。C は 22.90 質量%の N を含んでいた。

h) C の実験式を決定せよ。

i) C の陽イオンは多くの共鳴構造をもつ。すべての共有電子対、非共有電子対を示しつつ、これらの構造を書け。寄与する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。この過程を熱力学的に有利にしているのはどの化合物の生成か？

C の陽イオンは非常に強い酸化剤である。水を酸化し、2 種の単体ガスを発生させる。得られた水溶液は、B の加水分解で得られるの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踏み出された。窒素含有率が 91.24 質量%のイオン性化合物 E が合成されたのである！E の合成の最初のステップは、ある典型元素の塩化物と、過剰な A のナトリウム塩 (-20°C のアセトニトリル中) との反応であり、化合物 D と NaCl が生成した。このとき、ガスは発生しなかった。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 E を得た。E の陽イオンと陰イオンの比率は 1:1 であり、C と同じ陽イオンを含む。D と E は同じ陰イオン錯体を含み、その中心原子は 8 面体配位である。

l) E の実験式を決定せよ。E は 2 種の原子を含む。

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 (訳注:原文では **endothemic**=吸熱であるが、文脈から誤植と思われる) を示す (いわゆる高エネルギー密度物質) ため、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？