

Задача:

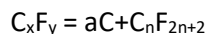
Перфторуглероды (вещество состоит только из углерода и фтора) – диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве искусственной крови (перенос кислорода). Их полезные свойства полностью зависят от строения.

Исследуется структура перфторуглерода (А) – бесцветной легколетучей жидкости (т. кип. 80,5С). А имеет плотность паров меньшую, чем дибромпентан, но большую, чем дихлорпентан. При нагревании 1,55 г жидкости А до высокой температуры она разлагается, образуя 0,438 г сажи (100% углерод) и 265 мл паров смеси газообразных предельных фторуглеродов (н.у.).

- 1) Установите молекулярную формулу и предложите структуру вещества А.
- 2) Какими сходствами и/или различиями (не менее трёх позиций) в проявлении химических свойств обладают А и его нефторированный аналог? Ответ подтвердите соответствующими химическими реакциями.

Решение:

- 1) Запишем уравнение термического распада А в виде:



где смесь перфторалканов обозначена усреднённой формулой C_nF_{2n+2} (n – не обязательно целое число). Определим молярную массу данной смеси газов и число n :

$$m(C_nF_{2n+2}) = m(A) - m(C) = 1,55 - 0,438 = 1,112 (г)$$

$$n(C_nF_{2n+2}) = V(C_nF_{2n+2}) / V_m = 0,265 / 22,4 = 0,01183 (моль)$$

$$M(C_nF_{2n+2}) = m(C_nF_{2n+2}) / n(C_nF_{2n+2}) = 1,112 / 0,01183 = 94 (г / моль)$$

$$12n + 19(2n + 2) = 94$$

$$n = 1,12$$

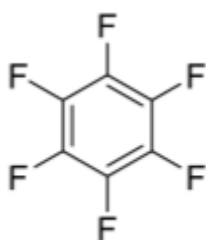
Тогда найдём химическое количество С и F в А и затем их соотношение:

$$n(C)_A = \frac{m(C)}{M(C)} + n(C)_{C_nF_{2n+2}} = \frac{0,438}{12} + 1,12 \cdot 0,01183 = 0,050 (\text{моль})$$

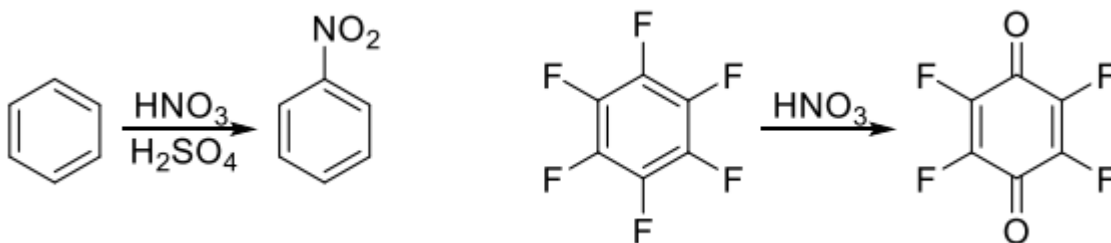
$$n(F)_A = n(F)_{C_nF_{2n+2}} = (2 \cdot 1,12 + 2) \cdot 0,01183 = 0,050 (\text{моль})$$

$$n(C)_A : n(F)_A = 1:1 \Rightarrow A - (CF)_n$$

По условию плотность паров А больше, чем дихлорпентана ($C_5H_{10}Cl_2$) и меньше, чем дибромпентана ($C_5H_{10}Br_2$). Это значит, что молярная масса А находится в промежутке значений молярных масс данных веществ, т.е. от 141 до 230 г/моль. Такому условию удовлетворяют формулы $(CF)_n$ с $n = 5, 6, 7$, однако число атомов фтора нечетным быть не может и поэтому А – C_6F_6 , вероятнее всего, гексафторбензол. Структурная формула:



2) Нефторированный аналог C_6F_6 – бензол, оба представляют собой довольно устойчивые соединения за счёт наличия ароматической структуры. Например, для обеих структур не характерны реакции присоединения, окисление возможно лишь в жёстких условиях. Отличия в свойствах связаны с сильным электроноакцепторным влиянием атомов F. Так, гексафторбензол не способен участвовать в электрофильном ароматическом замещении ($SEAr$) в отличие от бензола, т.к. отрыв катиона F + невозможен. Например, в реакции с азотной кислотой бензол образует нитробензол, а гексафторбензол окисляется с образованием перфторхинона:



С другой стороны, именно наличие большого числа электроноакцепторных заместителей в гексафторбензоле обеспечивает его участие в реакциях нуклеофильного ароматического замещения ($SNAr$), в которые незамещенный бензол не вступает:

