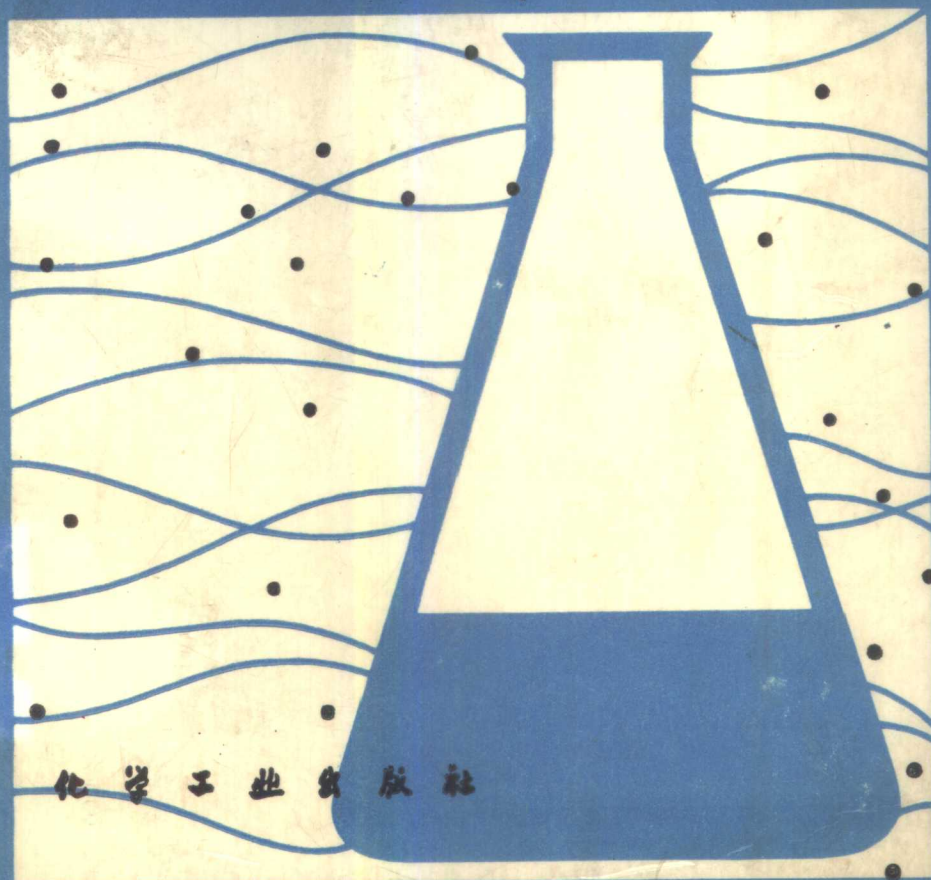


YHDRX

有机化学中的 溶剂效应

[联邦德国] C. 赖卡特 编著



化学工业出版社

内 容 提 要

本书阐述了溶剂与溶质分子间的相互作用、并以此为依据对溶剂进行了分类,论述了溶剂对反应的化学平衡、反应速率及溶质光谱性质的影响,提供了溶剂极性的经验参数,附录中以图表形式提供了常用选择溶剂的指导原则。

C. RICHARDT
SOLVENT EFFECTS

IN ORGANIC CHEMISTRY

Verlag Chemie Weinheim, New York, 1979

有机化学中的溶剂效应

唐培堃 谢周 陈之基 林吉文 译
林吉文 校

责任编辑:江莹

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京怀柔燕东印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1166^{1/32}印张14字数383千字印数1—3170

1987年12月北京第1版1987年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3950定价4.00元

序

有机化学家通常以具有活泼共价键且较难挥发的化合物为其研究对象，因而气相反应往往被作为一种不适宜的反应手段。虽然气相反应机理的描述要简单得多，但已知有数以千计的反应都是在溶液中进行的，而所研究的气相反应却并不多。在略具惰性的溶剂存在下进行的反应，往往不可避免地遇到两个主要的障碍：一方面，液相反应比气相反应与较多的参数有关，由于有关液相中分子聚集状态的研究迄今尚很不充分，因而许多实验结果常常只能定性地加以解释；另一方面，分子间的相互作用在溶液中比在气相中要强得多，变化也多，这些事实又将以多种多样的方式影响溶质的性质及其反应活性。因此，化学家在试图进行某一化学反应时，总是不仅要考虑正确的反应物配比，合适的反应器和适宜的反应温度，而且选择适当的溶剂也是使该设想中的反应取得成功的最重要因素之一。

人们认识溶剂对于化学反应活性的影响已逾百年，现在大多数化学家都熟知溶剂可能强烈地影响反应速率和平衡。目前，姑且不论为数浩繁的混合溶剂，就是可供使用的常见溶剂也约有三百种。因此，化学家选择溶剂常有困难，他们除了凭自己的直觉作出判断之外，还需要一些一般的规则和指导性的原则。

本书系以原先的平装本《有机化学中的溶剂效应》(Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie)⁽¹⁾为基础，虽采用同样的编排，但经完全重写，内容广为扩充，并使之达到当代的新水平。本书面向化工领域，大专院校以及研究结构的化学工作者，尤其面向那些研究化学的高年级学生。对于他们来说，一方面需要正确的选择溶剂的客观标准，另一方面还希望从所观察到的溶剂效应中得出有关反应机理的种种结论。

为了合理地进行小规模实验工作，需要有关溶剂效应的物理与化学原理方面的知识，因而本书将首先论及被溶解分子与溶剂分子间的相互作用，继而由其得出溶剂的分类，然后再详述溶剂对化学平衡、反应速率和溶质光谱性质的影响，最后提供溶剂极性的经验参数，并在附录中以一系列图表提供常用的选择溶剂的指导准则。

溶剂体系及人们研究过的与其有关的溶剂效应，数量极大，全面地予以充分阐述，则足可写成数卷。例如，1976年第85卷的美国化学文摘每周都摘引约十一篇在标题中出现“关于……的溶剂效应”词句的论文。本书仅选择若干重要的和虽不甚重要但范围较为明确的内容，从可供有机化学家实际应用的观点进行撰写，而并不单纯从理论的角度进行阐述。

在文献的选择上，本书主要考虑到近期的综述文章，尤其注重从教学的观点援引原始文献而不拘泥于发表的先后、重要性或完整性。因而本书不仅具有专著的特点，而且在一定程度上还具有教科书的特色。为了帮助读者使用所引用的文献，对于综述文章均提供完整的标题。1977年12月以前的文献均经查阅，并有少数论文取自1978年。书中符号的使用系参照1971年伦敦英国皇家学会符号委员会所建议的符号^[2]。

我深切感谢联邦德国马尔堡的 Karl Dimroth 教授，是他最先鼓励我对有机化学中的溶剂效应产生兴趣。美国伊利诺斯州厄巴纳的 W. H. Pirkle 教授，瑞士苏黎士的 D. Seebach 教授，英国赫尔的 J. Shorter 教授和许多其他同事都曾为我提供资料和提出有益的建议，在此谨表谢忱。我还感谢那些享有版权的作者和出版者准许我转载他们的资料（图表所有权见 398 页）。马尔堡的 Edeline Wentrup-Byrne 博士悉心翻译和修改我的英文手稿，对此亦表谢意。没有我的夫人 Maria 的耐心协助，本书的著述也是无法完成的。

Christian Reichardt

1978年夏于马尔堡

“好吧！亲爱的读者们，我们已经按此方式充分地分析了科学界和自然界的四大要素（即火、水、气和土），这些问题就不拟再行论述了。让我们热烈地讨论另一个问题吧！我们有必要研究甚至可以认为是化学本身最精华部分的第五个要素。化学家最喜欢给它以过分的评价，并十分得意地予以颂扬，尤其将科学上所产生的惊人的作用都归功于它，这无疑是颇有道理的。化学家将这一要素称为溶剂（溶媒）。”

引自 Hermannus Boerhaave (1668~1738)

化学中的溶解规则，《化学原理》(1733)^(1,2)

目 录

第一章 绪论	1
第二章 溶质-溶剂的相互作用	4
2.1 溶液	4
2.2 分子间力	9
2.2.1 离子-偶极力	9
2.2.2 偶极-偶极力	10
2.2.3 偶极-诱导偶极力	11
2.2.4 瞬时偶极-诱导偶极力	12
2.2.5 氢键结合	13
2.2.6 电子对给予体-电子对接受体相互作用 (EPD-EPA 相互作用)	15
2.2.7 憎溶剂相互作用	22
2.3 溶剂化作用	23
2.4 选择性溶剂化作用	29
2.5 胶束溶剂化作用 (增溶溶解作用)	33
2.6 电离作用和离解作用	35
第三章 溶剂的分类	45
3.1 按溶剂的化学结构分类	45
3.2 按溶剂的物理常数分类	48
3.3 按溶剂的酸-碱性能分类	53
3.3.1 Brønsted-Lowry 酸碱理论	53
3.3.2 路易斯酸碱理论	58
3.4 按专一性溶质-溶剂相互作用分类	60
第四章 溶剂效应对均相化学平衡状态的影响	64
4.1 概述	64
4.2 溶剂效应对酸碱平衡的影响	66
4.2.1 溶液中的 Brønsted 酸和碱	66

4.2.2 气相中的酸性和碱性	70
4.3 溶剂效应对互变异构平衡的影响	74
4.3.1 溶剂效应对酮-烯醇平衡的影响	74
4.3.2 溶剂效应对其他互变异构平衡的影响	80
4.4 溶剂效应对其他平衡的影响	87
第五章 溶剂效应对均相化学反应速率的影响	95
5.1 概述	95
5.2 溶剂效应对反应速率影响的定性理论	102
5.2.1 Hughes-Ingold规则	102
5.2.2 偶极型过渡态反应的溶剂效应	112
5.2.3 同极型过渡态反应的溶剂效应	122
5.2.4 游离基型过渡态反应的溶剂效应	134
5.2.5 Hughes-Ingold规则的局限性	150
5.3 溶剂效应对反应速率影响的定量理论	153
5.3.1 概述	153
5.3.2 中性、非极性分子之间的反应	155
5.3.3 中性、偶极性分子之间的反应	160
5.3.4 中性分子与离子之间的反应	170
5.3.5 离子之间的反应	173
5.4 专一溶剂化作用对反应速率的影响	175
5.4.1 专一阴离子溶剂化作用对 S_N 反应的反应速率的影响	176
5.4.2 质子性和非质子极性溶剂效应对 S_N 反应的反应速率的影响	180
5.4.3 质子性和非质子极性溶剂效应对反应速率影响的定量识别——溶剂活度系数法	189
5.4.4 非质子极性溶剂中碱催化反应的加速作用	195
5.4.5 专一阳离子溶剂化作用对 S_N 反应的反应速率影响	198
5.4.6 溶剂对两可阴离子反应活性的影响	204
5.4.7 溶剂效应对有机反应机理和立体化学的影响	209
5.4.8 憎溶剂相互作用对反应速率和机理的影响	218
5.4.9 溶剂笼蔽效应	221
5.4.10 外压和溶剂效应对反应速率的影响	226

5.4.11 溶剂同位素效应	231
第六章 有机化合物吸收光谱的溶剂效应	234
6.1 概述	234
6.2 紫外/可见光谱的溶剂效应	235
6.2.1 溶剂化显色染料	235
6.2.2 紫外/可见吸收光谱的溶剂效应理论	242
6.2.3 紫外/可见吸收光谱的专一性溶剂效应	248
6.2.4 荧光光谱的溶剂效应	251
6.2.5 旋光色散光谱和圆二色性光谱的溶剂效应	254
6.3 红外光谱的溶剂效应	255
6.4 电子自旋共振谱的溶剂效应	261
6.5 核磁共振谱的溶剂效应	266
6.5.1 核磁共振化学位移的非专一性溶剂效应	266
6.5.2 核磁共振化学位移的专一性溶剂效应	272
6.5.3 自旋-自旋耦合常数的溶剂效应	276
第七章 溶剂极性的经验参数	278
7.1 线性自由能关系	278
7.2 从化学平衡测定的溶剂极性经验参数	284
7.3 从动力学测定的溶剂极性经验参数	286
7.4 从波谱测定的溶剂极性经验参数	294
7.5 从其他方法测定的溶剂极性经验参数	312
7.6 溶剂极性参数的相互关系和应用	315
7.7 多参数法	320
附 录	328
A. 有机溶剂的性质、提纯和使用	328
A.1 物理性质	328
A.2 有机溶剂的提纯	328
A.3 测波谱用的溶剂	329
A.4 作反应介质用的溶剂	330
A.5 重结晶用的溶剂	331
A.6 提取和分配用的溶剂	332
A.7 吸附色层分离用的溶剂	332

A.8 非水介质中酸碱滴定用的溶剂	333
A.9 电化学用的溶剂	334
A.10 有机溶剂的毒性	335
附 表	337
参考文献	363
图表所有权	363
主题索引(汉英对照)	369

第一章 绪 论

人们关于溶液知识的发展在一定程度上反映了化学本身的发展^[3]。在所有已知物中,水最早被视为溶剂。远在古代希腊的炼金术士时期就对溶液和溶解的本质有所推测。炼金术士把一切化学性质活泼的液体都称为“圣水”,按此意义,“水”一词被用来表示一切液体或者被溶解物。

炼金术士致力于寻求一种普遍适用的溶剂,如 Paracelsus (1493~1541年)所称的“万能熔剂(Alkahest)”或“万能溶剂(Menstruum universale)”,这表明溶剂和溶解过程的重要性。十五世纪至十八世纪,化学师虽热衷于这一探索,而事实上并未发现有什么“万能熔剂”,可是他们所进行的许多实验却发现了许多新的溶剂、新的反应和新的化合物*。从这些经验产生了一条最早的化学规则,即“相似相溶”规则。但是当时溶液和溶解的词义系指生成液体产物的所有操作,而且在概念上将物理性溶解(如盐或糖溶于水)与底物发生化学变化的溶解(如金属溶于酸)加以区别却经历了一段很长的过程。于是,在所谓医药化学时期(古医化学时期)人们曾认为物质溶解时基本上就丧失了其本来的性质。Van Helmont(1577~1644年)最先强烈地对这种论点表示异议,他认为溶解了的物质并没有消失,虽然成了液态,也仍然处于溶液中,并可重新再生^[4]。这一初步设想在 van't Hoff(1852~1911年)^[5]的渗透压理论和 Arrhenius(1859~1927年)^[6]的电离理论中,发展到了顶峰。

1862年 Berthelot 和 P'ean de Saint-Gilles 研究了乙酸和乙醇

* 虽然有一次,一位著名学者 J. B. Van Helmont (1577~1644年)宣称已经在一个小药瓶中制出这种“万能熔剂”,而他仍然与万能熔剂论的信徒们一起同样受到同辈人的讥笑,人们质问他究竟在何种容器中储存了这种普遍适用的溶剂。

的酯化作用，最先记述了溶剂对化学反应速率的影响^[7,8]：“……加入与反应无关的中性溶剂会干扰并减缓酯化作用”^[9]。Menschutkin经过充分地研究三烷基胺和烷基卤的反应之后，于1890年总结出下列的结论，一个在介质中进行的反应是与介质分不开的^[10]。Menschutkin还发现：在液体之间进行反应时，其中一种组分可以成为不利于反应的溶剂。例如，在制备乙酰苯胺时，把苯胺加到过量的乙酸中（或是相反）对反应的影响并非无关紧要，因为在这一实例中，苯胺是一种不利于反应的介质。Menschutkin所说的溶剂的影响，主要是指其化学性质的影响，而非其物理性质的影响。

溶剂对化学平衡的影响发现于1896年，与此同时还发现1,3-二羰基化合物的酮-烯醇互变异构*（Claisen^[14]研究过乙酰基二苯甲酰基甲烷和三苯甲酰基甲烷；Wislicenius^[15]研究过甲酰基苯基乙酸甲酯和甲酰基苯基乙酸乙酯；Knorr^[16]研究过二苯甲酰基丁二酸乙酯和二乙酰基丁二酸乙酯）以及伯硝基、仲硝基化合物的硝基-异硝基互变异构（Hantzsch^[17]研究过苯基硝基甲烷）。Claisen写到：

“有些化合物能够以 —C(OH)=C—CO— 的形式或者以 —CO—CH—CO— 形式存在，何种形式更为稳定取决于取代基的性质与温度，而且还取决于为使化合物溶解所用的溶剂的性质”^[14]。Wislicenius曾研究过甲酰基苯基乙酸乙酯在八种溶剂中的酮-烯醇平衡，并得出如下的结论：在乙醇溶液中酮式居优势，在三氯甲烷或者苯中则烯醇式居优势。他指出共存的两种互变异构体的最终比例，必定取决于溶剂的性质和它的离解能力，于是他提出介电常数可能是这种“能力”大小的一种量变。Stobbe最先对这些结果加以综述^[18]，他根据溶剂使互变异构化合物发生异构化的能力，将溶剂分为两

* 1884年Zincke在Marburg^[11]最先观察到互变异构平衡。他惊奇地发现1,4-萘醌和苯肼的反应与1-萘酚和苯基重氮盐的偶合反应，其所得到的产物相同。底物可以或者以苯胺或者以羰基偶氮化合物进行反应的这种现象取决于反应的环境，Zincke^[12]曾将这种现象称为*Ortsisomerie*。后来Laar^[13]采用互变异构的名称，但是意义和现在公认的有所区别。关于互变异构概念的发展过程，参阅Ingold的论述^[13]。

类。他的分类法在某种程度上反映了现代关于质子性和非质子性溶剂的划分。后来, Dimroth^[19](用三唑衍生物, 例如 5-氨基-4-甲酯基-1-苯基-1, 2, 3-三唑)和Meyer^[20](用乙酰乙酸乙酯)对于结构异构平衡和互变异构平衡的溶剂效应进行了详细的研究。

人们早就知道相(气相或液相)有可能影响紫外可见吸收光谱, 并且溶剂能改变吸收谱带的位置、强度和形状*。后来, Hantzsch^[22]把这种现象称为溶剂化显色**。1878年Kundt根据对溶剂效应与溶剂性质之间关系的研究, 提出了一条后来以他的名字命名的规则。该规则指出: 色散作用的增强(即折射率的增加)与最大吸收峰向长波方向的位移有关^[23]。他所提出的这条规则是以叶绿素、品红、苯胺绿、菁、靛茜和蛋黄等六种染料溶于十二种不同的溶剂中的紫外可见吸收光谱为依据的。Kundt规则的正确性虽有局限, (例如, 在4-羟基偶氮苯^[24]和丙酮^[25]的场合), 但它仍使人们认识到溶剂对于被溶解物分子的影响是由于电场作用的结果。而这些电场本身又是来自上述分子的偶极性质^[25]。Scheibe等人^[25]在一篇重要的论文中指出: 溶剂对于反应速率、平衡状态以及吸收光谱的影响, 彼此间的关系具有相似性, 这些相似性与溶剂总的溶剂化能力有关。

* 关于溶剂对紫外可见吸收光谱影响的早期研究工作, 已由 Sheppard^[21]进行过综述。

** 应当注意我们现在通用的溶剂化显色现象的意义, 与 Hantzsch 所提出的意义不同(见第6.2节)。

第二章 溶质-溶剂的相互作用

2.1 溶 液

就狭义而言,溶液是由一种以上的物质依不同比例组成的均匀的液相,其中一种物质称为溶剂,其余的物质称为溶质,溶剂本身可以是混合物^[1]。通常把量多的组分叫溶剂,量少的组分叫溶质。当溶质的摩尔分数之和小于1时,称该溶液为稀溶液*。当溶质的活度系数 γ 接近于1($\gamma=1$)^[1]时,该溶液可视为理想溶液。

不要单纯宏观地把溶剂看成是一种以密度介电常数、折射率等物理常数表示特性的连续介质,而应把它看成是由单个相互作用的溶剂分子所组成的不连续的介质。根据溶剂分子相互作用的强弱,有的溶剂具有显著的内部结构(例如,水),而有的溶剂分子间相互作用却很弱(例如,烃类)。在溶剂及溶液中各质点之间的相互作用,一方面用气体动力学理论的定律来处理嫌太大;而另一方面,如用固体物理的定律来处理则又嫌太小。因此,溶剂既不是一种使被溶解物在其中扩散以达到紊乱而又均匀分布的惰性介质;也不是象晶格那样具有某种规则结构的介质。然而,晶体中分子长距离有序的排列略为相应于液体中分子局部有序的排列。于是气体和晶体两种可能的模型都不能不加限制地应用于溶液。在这两种模型之间,尽管还有广阔的范围可供想象并可经实验拟定出许多变异的模型,但设想为液体提出一种普遍适用的模型无疑将十分困难。由于相互作用的复杂性,液体结构与气体和固体结构相比,在所有聚集状态中知道得最少。因此,用实验和理论研究液体的结构,是物理化学中最为艰巨的任务^[2~7]。

* 表示溶液性质的符号带有上标 ∞ 时,表示其为无限稀溶液的性质。

甚至最重要的溶剂——水，其内部精细结构的研究也仍然是目前探索的一个课题^[8~16, 15a]。人们提出过许多不同的模型（例如，Franck 和 Wen^[16]的“摆动群模型”）用来描述水的结构。但是，所有这些模型均未能圆满地描述水的物理-化学性质和解释水的异常特性^[11]。图2-1是以水为例，它使人清楚地了解溶剂内部结构的复杂性。

液态水是由有序结合的整齐晶格区与水分子以氢键缔合的无序排列区所组成；各区域均为单体的水所渗透并散布着许多无序的空穴、空格和笼子。有各种链状体、小缔合体，还有各种受束缚的、自由的以及被捕获的水分子^[9]。

原则上有机溶剂（例如质子性溶剂）应当具有类似的复杂结构。虽然已充分研究过水^[17]，可是有机溶剂内部结构的研究还仅仅是开始。

有机化学家久已知道的 Ruggli-Ziegler 稀释原理，是从溶剂仅仅提供一种惰性的反应介质这一想法提出来的。根据这一原理，就各种环化反应而言，以某种惰性溶剂高度稀释，将有利于使所希望发生的分子内反应超过不希望发生的分子间反应^[18]。

另一方面，人们设想溶剂和溶质相互间有种种作用力，由此曾导出百年的老原理，即“相似相溶”原理。这里“相似”一词不应过于狭义地予以解释。有许多情形，只需分子中有相似的官能团。如果有化学相似性，双组分溶液就往往会有相似于其中一种纯组分的结构（例如，乙醇-水混合物^[19]）。这条经验规则的正确性是有限度的，因为有许多例子，在化学上不相似的化合物也能形成溶液。例如，甲醇和苯、水和 *N, N*-二甲基甲酰胺、苯胺和乙醚或聚苯乙烯和三氯甲烷，它们在室温下均可完全混溶。另一方面，尽管两种组分相似，也可能出现不溶性。例如，聚乙烯醇不溶于乙醇、醋酸纤维素不溶于乙酸乙酯、聚丙烯腈不溶于丙烯腈^[20]。在完全相溶与完全不溶这两种极端情况之间还有各种各样的可能性，即两种物质的混溶达到一定的限度。水和乙醚的体系即为其例。纯乙醚在 25℃ 可溶解 1.5% (wt) 的水，而水溶解乙醚可达 6% (wt)。若两种溶剂中有

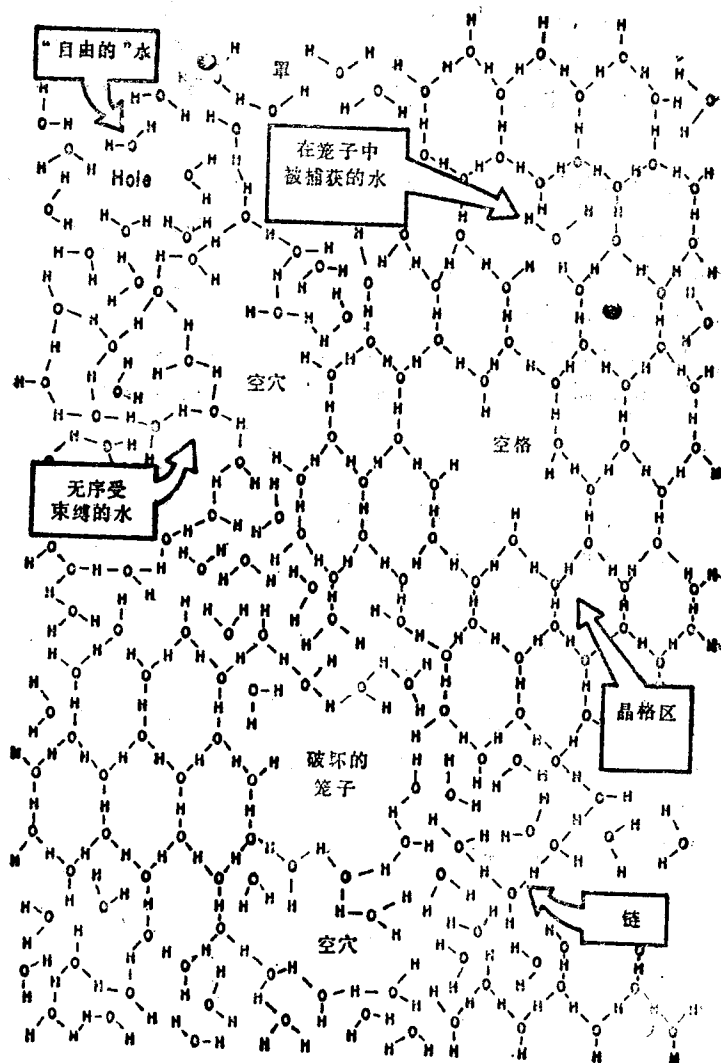


图 2-1 液态水三维结构的二维简图⁽⁹⁾

一种充分过量,就可得到一种均匀的溶液。当比例超过溶解度的极限,则出现两相。

决定相互溶解性质的并非“相似相溶”规则,而是溶剂和溶质分子间的相互作用。只有当溶液中的分子间引力 K_{AB} 超过纯化合物的引力 K_{AA} 和 K_{BB} 时,某化合物 A 才能溶解于某溶剂 B 中^[21]。

溶剂和溶质分子间的相互作用力之和可能与 A 、 B 的所谓极性*有关。若用相互作用 $A \cdots A$ 或 $B \cdots B$ 的强与弱分别表示极性化合物与非极性化合物,则可分为四种情形定性地预言溶解度的高低(表2-1)。

表 2-1 溶解度和极性^[22]

溶质 A	溶剂 B	相 互 作 用			A 在 B 中的溶解度
		$A \cdots A$	$B \cdots B$	$A \cdots B$	
非极性	非极性	弱	弱	弱	可以高 ^{a)}
非极性	极性	弱	强	弱	可能低 ^{b)}
极性	非极性	强	弱	弱	可能低 ^{c)}
极性	极性	强	强	强	可以高 ^{a)}

a) 溶质或溶剂变化不太大。

b) $B \cdots B$ 难以分开。

c) $A \cdots A$ 难以分开。

表2-2的溶解度数据以实验验证了这些简单的推断。

乙烷和甲烷在非极性的四氯化碳中溶解度较大,而氯甲烷和二甲基则在极性的丙酮中溶解度较大。图 2-2 为有机溶剂互溶性的某些有代表性的实例。

许多非电解质在有机溶剂中的溶解度,常可用Hildebrand和Scott^[4,24]的经验溶解度参数 δ [参见式 (2-1)] 进行估算。

* 更详细的溶剂极性定义, 参见第3.2节和第7.1节。

表 2-2 甲烷、乙烷、氯甲烷和二甲醚在四氯化碳
(非极性溶剂)和丙酮(极性溶剂)中的溶解度^[22]

溶 质	溶质极性	于25℃的溶解度	
		在CCl ₄ 中, mol/L	在CH ₃ COCH ₃ 中 mol/L
CH ₄	非极性	0.029	0.925
CH ₃ CH ₃	非极性	0.22	0.13
CH ₃ Cl	极性	1.7	2.8
CH ₃ OCH ₃	极性	1.9	2.2

$$\delta = \left(\frac{E}{V_m} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{\Delta U}{V_m} \right)^{1/2} \quad (2-1)$$

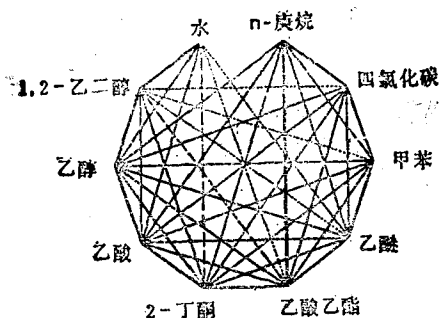


图 2-2 有机溶剂的互溶性^[23]

——表示可按任意比例互溶；
 ----表示有限互溶；
表示互溶性小；
 溶剂间无线条表示不能互溶

式中： E 为每单位体积的摩尔内聚能； V_m 为溶剂的摩尔体积。

摩尔内聚能为一摩尔溶剂中与总的分子间相互作用有关的能量。换言之， E 为相同温度下溶剂相对于其理想蒸气的能量。在低于正常沸点的温度下，摩尔内聚能 E 和溶剂的汽化能 ΔU 大致相等。业已发现对于一定的非电解质而言，优良的溶剂其 δ 值通常都接近于溶质的 δ

值^[20,24,25]。两种溶剂若其中一种溶剂的 δ 值高于溶质的 δ 值，另一种溶剂的 δ 值低于溶质的 δ 值，则此两种溶剂的混合物常比两种溶剂中的一种单独使用要好^[24]。另见第3.2节。