

## 5. 溶剂效应

Solvent Effects

(4 学时)

### 前章回顾

#### (4. 结构与活性的线性自由能关系)

##### 4.1 取代基的电子效应

诱导效应；共轭效应；

##### 4.2 Hammett 方程: $\lg k_V/k_0 = \rho\sigma$ or $\lg k_V/k_0 = \rho\sigma$

Hammett 方程: 取代基常数 (Substituent constants,  $\sigma$ ); 反应常数  $\rho$

##### 4.3 Hammett 方程的偏离与修正

□ 机理改变引起偏离; 反应途径的改变; 决速步骤的改变

□ 增强共轭:  $\lg k_V/k_H = \rho^+\sigma^+$  (or  $\rho^-\sigma^-$ ) Brown-Okamoto 方程

□ 变化的共轭作用:  $\lg k_V/k_H = \rho|\sigma + r(\sigma^+ - \sigma^-)|$

##### 4.4 Taft 方程: $\lg k_V^B/k_H^B - \lg k_V^A/k_H^A = \rho^*\sigma^*$

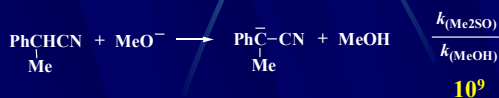
2019/9/30 Taft-Ingold 方程:  $\lg k_V/k_{Me} = \rho^*\sigma^* (+\rho_s E_s)$  2

### 5.1 有关溶液的基本概念

溶剂和溶质分子之间的复杂相互作用是非常重要的。它使溶质分子的反应活性、自由能等发生变化。很多反应在气相中很难发生, 而在溶液中反应速率又很大程度取决于溶剂, 例如:



有质子转移的反应, 溶剂效应更为显著:



反应速率有如此大的变化, 溶剂的作用是不可忽视的。

2019/9/30

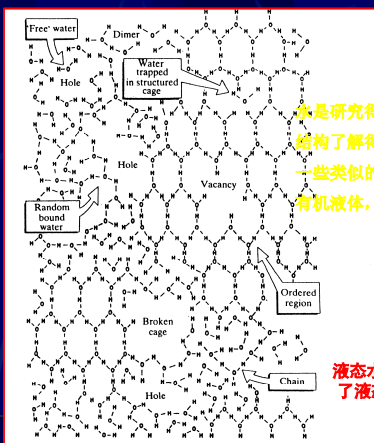
3

### 液体的结构

为了探讨反应的溶剂效应, 首先需要对于液体的结构有所了解。较之于气态和结晶状态, 液态是最复杂的。因为气体分子可以应用统计热力学, 晶体可以用X射线晶体结构或者粉末衍射进行研究。液体中分子一方面快速运动, 同时分子间又保持相当的粘滞性, 无规则、迅速变化的液体结构需要用统计的方法才能研究, 并且只有对非常简单的液体才可能得到较为满意的结果 (当液体分子可以形成氢键, 如质子性液体 (protic liquid), 情况就更为复杂)。

2019/9/30

4



水是研究得较为详细的液体, 对它的结构了解得也较多, 醇的结构也具有有一些类似的规律, 但对于绝大多数的有机液体, 对其结构的了解甚少。

液态水的结构示意图; 图中表示了液态水结构中的不同区域。

5

液体中分子间的相互作用包括:

静电作用 (electrostatic interaction)

氢键 (hydrogen binding)

分子轨道相互作用, 如电荷转移络合物 (charge transfer complex; 或称为授-受体相互作用)。

这些力通过负的焓变使得体系的自由能减小。分子的自由运动的程度大, 溶剂的熵值大。液体的标准熵和它们的缔合 (association) 程度密切相关。

2019/9/30

6

**一些液体的标准熵值**

Liquid	cal/K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	16.71
EtOH	38.2
MeCN	34.4
AcOH	38.2
MeNO <sub>2</sub>	40.9
CICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	49.7
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	53.3
CS <sub>2</sub>	56.6

水具有最小的熵值，表明液体水具有最高的有序度。水的强分子间作用力是由于羟基的高电荷极化所引起的，这种极化作用导致了大的偶极-偶极和强的氢键作用。相反，低极性的二硫化碳液体的分子间作用力弱，分子具有较大的自由度。

2019/9/30 7

**溶剂化(Solvation)**

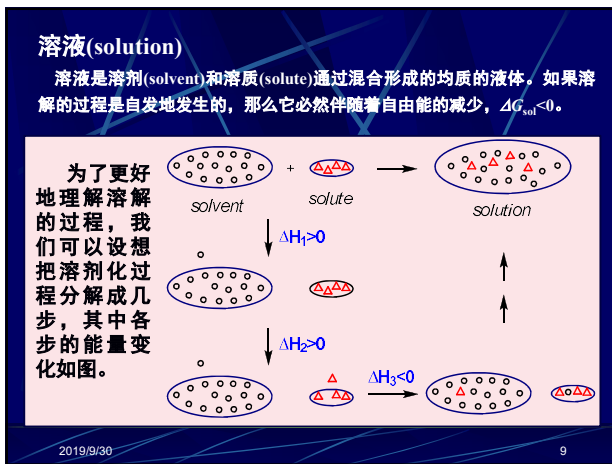
溶剂化是用来描述溶剂-溶质总的相互作用，是理解溶剂效应的关键

分子间的作用力（溶剂与溶质）是溶剂化的原因。

溶剂化能 = (溶剂-溶质) - (溶剂-溶剂)

可衡量溶质-溶剂之间作用力的大小。

2019/9/30 8

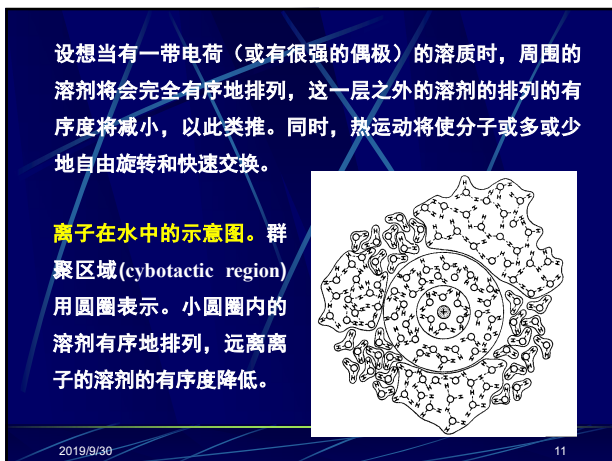


**对于  $\Delta G_{sol}$  的贡献**

(a) 在溶剂中产生一个cavity或space (减少溶剂-溶剂相互作用)	+
(b) 将一溶质分子从大块的溶质中分开 (减少溶质-溶质的作用力)	+
(c) 将溶质分子插入cavity的焓变 (产生溶质-溶剂的相互作用力，即溶剂化)	-
(d) 混合溶质和溶剂的焓变	-

(a), (b)两项均使得自由能增加，它们和溶剂、溶质各自的蒸气热有关。这两项必须被(c)项平衡。如果溶剂和溶质化学性质类似，则(a), (b)的作用力大小与(c)相当，那么溶解度就大。

2019/9/30 10



**5.2 影响液体性质的因素**

影响液体性质的主要因素：分子间的作用

**1) 极性(polarity)**

表示非定向 (non-specific) 的吸引和排斥力，具有静电作用的性质。在离子的或者极性的溶质和溶剂之间，具有这种相互作用的溶剂称为极性溶剂，溶剂能够溶剂化和稳定电荷的能力称为极性 (polarity)。

溶剂的偶极矩并不能反映它的溶剂化能力，因为溶剂化作用与溶剂、溶质的形状、大小(即立体因素)密切相关。

例如，DMSO可以使正离子溶剂化而不能使负子最大程度地溶剂化。

**2) 可极化性(polarizability)**

这种作用是溶质、溶剂接近以后，通过各自的电场相互诱导形成的临时的偶极矩所产生的相互吸引。它是衡量一个分子内的电子云分布受外界电场作用下的变化，它用于评价非专一性相互作用 (London, Dispersion Forces) (伦敦力，色散力)。色散力较弱，只有在非极性溶剂中当其他的溶剂化力较小时才会变得重要。

2019/9/30 12

### 3) 氢键 (hydrogen bonding)

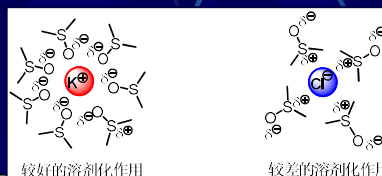
### 4) 供体-受体相互作用 (donor-acceptor interaction)

5) 离子成对 (ion pairs): 在极性较低的溶剂中, 离子在很大程度上缔合成对, 因为离子的反应活性受其附近电荷相反离子的影响很大, 所以离子对现象对于理解许多有机反应是十分重要的。通常情况下离子对会减弱其中离子的反应活性, 因此, 设法削弱离子成对是增加离子反应活性的方法。

2019/9/30

13

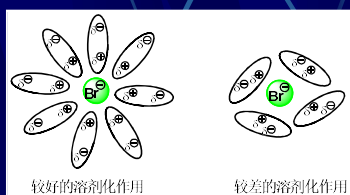
溶剂的极性与溶剂分子的偶极矩有关, 但是偶极矩并不能完全反映它的溶剂化能力, 因为溶剂化作用还和溶剂以及溶质分子的形状、大小密切相关。例如, 典型的非质子性极性溶剂DMSO可以有效地使正离子溶剂化, 但是由于立体因素它溶剂化负离子的能力很弱, 从而导致DMSO中的负离子具有很高的活性: 比如亲核性。



2019/9/30

14

偶极矩与分子长轴一致的分子能很好地溶解离子, 因为可以有数个溶剂分子同时接近离子; 而当偶极矩沿着短轴时, 溶剂化作用就不是十分有效, 因为难以使几个溶剂分子同时接近离子。



2019/9/30

15

## 5.3 溶剂的分类

按溶质-溶剂相互作用分类:

### a. 质子溶剂:

有供给H<sup>+</sup>的功能, 大的偶极矩和能形成氢键, 如水、醇、未完全取代的酰胺、羧酸

### b. 极性非质子溶剂

有大的偶极矩、可作为氢键受体, 没有酸性质子, 如二甲亚砜、腈、N,N-二取代酰胺、酮

### c. 非极性非质子溶剂

很小的偶极矩、没有氢键受/给体性质, 如烃、卤代烃、酯

2019/9/30

16

Solvent Polarity Chart

Relative Polarity	Compound Formula	Group	Representative Solvent Compounds
Nonpolar	R - H	Alkanes	Petroleum ethers, ligroin, hexanes
	Ar - H	Aromatics	Toluene, benzene
	R - O - R	Ethers	Diethyl ether
	R - X	Alkyl halides	Tetrachloromethane, chloroform
Polar	R - COOR	Esters	Ethyl acetate
	R - CO - R	Aldehydes and ketones	Acetone, methyl ethyl ketone
	R - NH <sub>2</sub>	Amines	Pyridine, triethylamine
	R - OH	Alcohols	Methanol, ethanol, isopropanol, butanol
	R - COHN <sub>2</sub>	Amides	Dimethylformamide
	R - COOH	Carboxylic acids	Ethanoic acid
	H - OH	Water	Water

2019/9/30

17

其他分类法:

a. 按溶剂的化学结构分类: 分子态液体、原子态液体、离子态液体

b. 按物理常数分类, 熔点、蒸汽压、介电常数、密度等

c. 按溶剂的酸碱性质分类

i) Brønsted酸碱理论: 根据H<sup>+</sup>的授受能力

ii) Lewis酸碱理论: 根据e<sup>-</sup>的授受能力

2019/9/30

18

## 5.4 反应速率和平衡的溶剂效应

### 1. 平衡的溶剂效应

溶剂降低平衡中溶质分子的位能，一定程度影响反应的自由能( $\Delta G$ )，结果影响平衡常数。通常平衡向溶剂化更稳定的一边移动：



### 2. 速率的溶剂效应

过渡态如果有比反应物更大程度的溶剂化，随着溶液的溶剂化作用增强，反应速率增大

2019/9/30

19

## Hughes-Ingold溶剂化规则：

仅考虑溶剂化作用中最重要的一项（溶剂-溶质间的作用）极性相互作用，表述为：

- 如果反应物活化步骤伴随**电荷的增加**，那么溶剂极性增加，速率被**极大加快**；
- 如果反应物活化步骤伴随**电荷的减少**，那么溶剂极性增加，速率被**极大降低**；
- 如果反应物活化步骤伴随**电荷的分散**，那么溶剂极性增加，速率**略有降低**；

2019/9/30

20

反应的动力学溶剂效应，可通过其电荷改变类型来判定，电荷改变是指反应物到过渡态的变化。

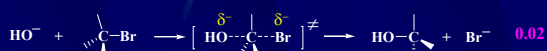
### 类型1：电荷分离



### 类型2：电荷中和



### 类型3：电荷分散



2019/9/30

21

## 5.5 衡量溶剂化能力的各种参数(empirical indexes of solvation)

### 1. Scales based on physical properties

dielectric constant (介电常数,  $\epsilon$ )

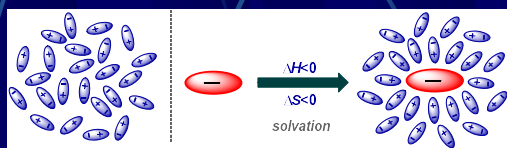
### 偶极矩：

分子的偶极矩表示的是分子内部电荷的分离情况，它是正、负电荷中心间的距离 $r$ 和电荷中心所带电量 $q$ 的乘积， $\mu = r \times q$ （单位是德拜D，1D =  $3.35 \times 10^{-18}$  库仑·米）。偶极矩是一个矢量，方向规定为从负电荷中心指向正电荷中心。

2019/9/30

22

偶极矩在评价溶剂分子带有电荷或者偶极矩的溶质分子周围聚集状况时很重要。溶剂和溶质分子间相互作用的大小取决于溶剂和溶质分子偶极矩、分子的形状及大小。形成**溶剂化层**将伴随着放热 ( $\Delta H < 0$ )、有序程度增加 ( $\Delta S < 0$ )。



2019/9/30

23

## 介电常数(permittivity)：

一种介质在外加电场时会产生感应电荷而削弱外加的电场，这种削弱外加电场的的能力可以用介电常数 $\epsilon$ 来衡量。通过测定溶剂对带相反电荷电极板间的电场的的影响（即电极板的电容量），可得到该溶剂的介电常数，它和真空的介电常数的**比值**即为常用的相对介电常数(relative permittivity)，或简称介电常数。

介电常数是一个宏观的参数，它反映出溶剂屏蔽静电作用的能力。介电常数越大，说明这个溶剂越能够有效地屏蔽离子和偶极子两端的吸引和排斥作用，溶剂化作用越大。有大的分子偶极矩、分子可极化性，有氢键授/受体性质的溶剂具有大的介电常数。

2019/9/30

24

溶剂	可极化率 ( $\text{cm}^3 \times 10^{24}$ )	偶极矩 $m$ (Debye)	介电常数 $\epsilon$
<i>n</i> -Hexane	11.87	0.085	1.88
$\text{CCl}_4$	10.49	0	2.24
Benzene	10.39	0	2.28
$\text{Et}_2\text{O}$	8.92	1.15	4.34
1,4-Dioxane	8.60	0.45	2.21
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.48	1.60	8.9
$\text{CHCl}_3$	8.23	1.04	4.8
THF	7.92	1.75	7.58
Acetone	6.41	2.69	20.70
DMF	7.90	3.86	36.70
DMSO	7.99	3.9	46.68
MeCN	4.41	3.44	37.5
AcOH	5.16	1.68	6.15
$\text{H}_2\text{O}$	1.48	1.84	78.5
MeOH	3.26	2.87	32.7
EtOH	5.13	1.66	24.55

2019/9/30

25

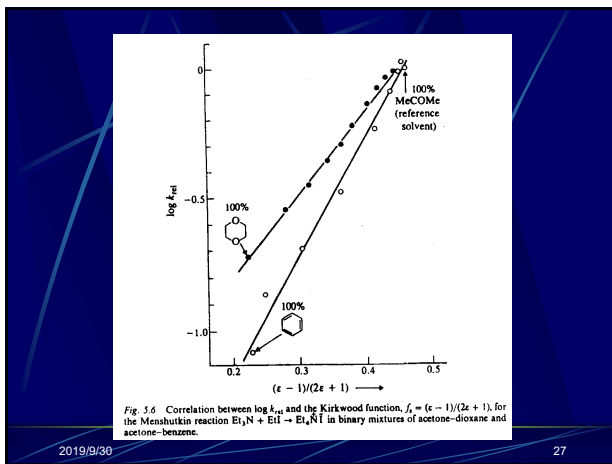
然而，介电常数仅能大致、定性地描述溶剂化作用。有人尝试探索其与反应速率的线性关系，如Kirkwood函数，或用一些特定的化学反应的线性关系来衡量溶剂的性质。其中，Grunwald和Winstein最早用卤化物的溶剂化反应作为标准反应建立了溶剂参数  $Y$ ，并进一步类似的方法研究其他的反应 (Grunwald-Winstein equation)。

Kirkwood function:  $f_{\epsilon} = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$

Solvent	$\epsilon$	$f_{\epsilon}$	$k_{rel}$
Hexane	2	0.20	1
Carbon tetrachloride	2.2	0.22	31
Chlorobenzene	5.6	0.38	1200
Acetonitrile	37.5	0.480	12000
Dimethylsulphoxide	46.7	0.484	50000

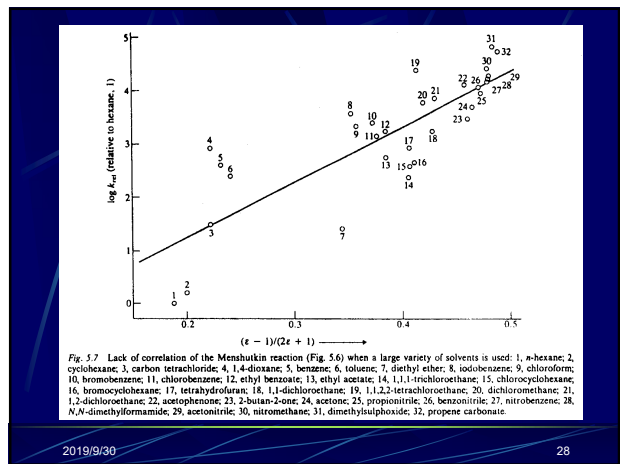
2019/9/30

26



2019/9/30

27



2019/9/30

28

## 2. Scales based on solvent-sensitive reaction rates

$$\text{Me}_3\text{C}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{SOH}} \left[ \overset{\delta^+}{\text{Me}_3\text{C}} \cdots \overset{\delta^-}{\text{Cl}} \right]^\ddagger \longrightarrow \text{Me}_3\text{C}-\text{OS} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$$

$$\log k/k_0 = m_s Y$$

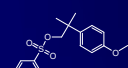
Grunwald-Winstein方程

$k_0$ —标准溶剂(乙醇/水 v/v 80:20, 25°C)中的速率;

$m_s$ —反映该反应对溶剂变化敏感性的常数, 如:

*tert*-butyl chloride,  $m_s = 1.000$ ;

*p*-methoxyneophyl tosylate  $m_s = 0.5$



2019/9/30

29

## 各种卤化物电离的 $m_s$ 值

卤化物	$m_s$
PhCH(Me)Br	1.20
Me <sub>3</sub> CCl	1.00
Me <sub>3</sub> CBr	0.94
EtMe <sub>2</sub> CBr	0.90
CH <sub>2</sub> =CHCH(Me)Cl	0.89
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	0.34
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br	0.33

更难形成正离子 ↓

2019/9/30

30

Table 5.7  
Solvation scales for  
excitation:  $E_T$  values and  
 $\log k$  (neophyl) (Eq. (5.15)).

Solvent	$E_T$	$\log k$ (neophyl)
Water	3.493	-1.180
Formic acid	2.051	-0.929
$CF_3CH_2OH$	1.045	
$HCONH_2$	0.604	
$MeOH/H_2O, 80:20$	0.381	
$EtOH/H_2O, 80:20$	0.000	-2.505
$n-Hex, NPhCOO$	-0.39	
$MeCO_2Me/H_2O, 80:20$	-0.613	
1,4-Dioxane/ $H_2O, 80:20$	-0.833	
$MeOH$	-1.090	-2.796
$Me_2CO$	-1.675	-2.772
$EtOH$	-2.033	-3.004
$MeCHOHMe$	-2.73	
$Me_2COH$	-3.26	
$Me_2SO$		-3.738
$MeCN$		-3.921
$HCONMe_2$	-3.5	-4.298
$Pyridine$		-4.670
$MeCO_2Me$		-5.067
$MeCOOEt$		-5.947
Tetrahydrofuran		-6.073
$EtOEt$		-7.000

### 3. Scales based on spectroscopic properties

#### 溶剂化显色:

一些化合物的跃迁能(transition energies, 具有最大吸收的光的能量), 对介质十分敏感, 这种现象称为溶剂化显色(solvatochromism), 这是由于基态和激发态电子结构和电荷分布的改变所引起的。如果在激发态变得更为极化, 则相对于基态在极性溶剂中被更好地溶剂化, 因而其能量就会降低, 这样随着溶剂极性的增加, 吸收的光波长就会变长, 就会出现所谓的红移(red-shift)的现象。相反, 如果基态的极性大于激发态, 则随着介质极性的增大, 基态能量降低, 更难以跃迁(需更大的能量), 这时最大吸收就会出现在较短的波长(称为蓝移, blue-shift)。

#### 基于吸收谱的溶剂化参数: $E_T(30)$

$E_T(30)$ 染料-2,4,6-三苯基-N-(2,6-二苯基酚氧负离子)-吡啶鎓盐  
Dye - 2,4,6-triphenyl-N-(2,6-diphenylphenolate)-pyrylium

*Anal. Chem.* 1963, 661, 1; *ibid.* 1971, 752, 64.

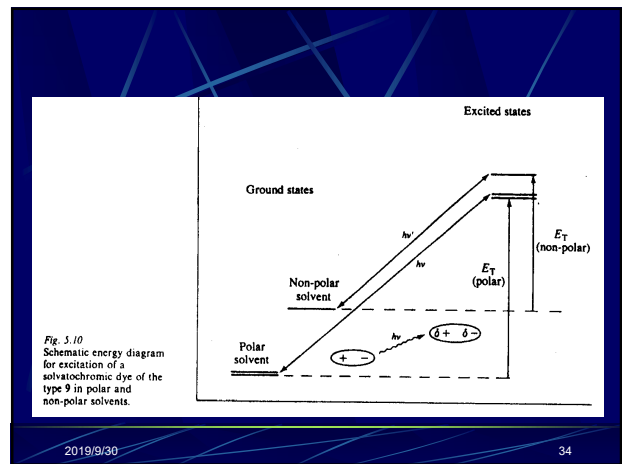


表 A-1 重要有机溶剂及其物理常数<sup>a)</sup>  
(按溶剂极性经验参数 $E_T(30)$ 值递减的顺序排列<sup>b)</sup>)

溶 剂	$f_p^{(3)}$ °C	$b_p^{(3)}$ °C	$\epsilon^{(3)}$ (于25°C)	$\mu \cdot 10^{18}$ Cm	$n_D^{20}$	$E_T(30)^{b)}$ kcal/mol
1. 水	0.0	100.0	78.99	6.07	1.3330	65.1
2. 甲酸	2.6	210.5	111.0(20°)	11.24	1.4475	56.6
3. 1,2-乙二醇	-13	197.3	37.7	7.01	1.4518	56.3
4. 甲醇	-97.7	64.7	32.70	5.67	1.3284	55.5
5. N-甲基甲酰胺	-31.8	180~185	182.4	12.68	1.4319	54.1
6. 二乙二醇	-6.5	244.8	31.65(20°)	7.71	1.4476	53.8
7. 三乙二醇	-4.3	288.0	23.68(20°)	9.97	1.4561	53.5
8. 2-甲氧基乙醇	-88.1	124.6	16.93	6.81	1.4021	52.3
9. N-甲基乙酰胺	30.6	206.7	191.3(32°)	14.65	1.4286(28°)	52.0
10. 乙醇	-114.1	78.3	24.55	5.77	1.3614	51.9
11. 2-氨基乙醇	10.5	171.0	37.72	7.57	1.4539	51.8
12. 乙酸	16.7	117.9	6.15(20°)	5.60	1.3719	51.2 <sup>1)</sup>
13. 苯甲醇	-15.3	205.5	13.1(20°)	5.54	1.4404	50.8

From [德]C 赖卡特, 有机化学中的溶剂效应, 化学工业出版社, 北京: 1987.

## 本章内容

- 有关溶液的基本概念  
液体的结构: 溶液
- 影响液体性质的因素  
影响液体性质的主要因素: 分子间的力; 离子成对
- 溶剂分类
- 反应速率和平衡的溶剂效应  
Hughes-Ingold溶剂化规则  
溶剂效应在机理研究中的应用
- 衡量溶剂化能力的各种参数  
基于物理性质: 偶极矩和可极化性; 介电常数 $\epsilon$ ;  $f$ 参数  
基于溶剂敏感反应: Grunwald-Winstein方程  
基于光谱方法:  $E_T(30)$ 参数

### 课后思考题:

1. 甲酸在水中和在甲醇中 $pK_a$ 之差为-5.7:

$$\Delta pK_a = pK_a(H_2O) - pK_a(MeOH)$$

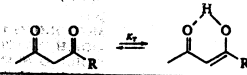
而苯铵离子 $PhNH_3^+$ 的这个值仅为-0.4, 试解释这一差别。

2. Hammett用一系列取代的苯甲酸 $ArCOOH$ 在水中的电离平衡为标准, 建立了 $\sigma$ 常数, 即人为定义 $ArCOOH$ 在水中电离平衡的反应常数 $\rho$ 值为1. 在乙醇中, 发现 $ArCOOH$ 电离平衡的反应常数 $\rho$ 为1.96. 试给予合理解释。

2019/9/30

37

✓ The tautomeric equilibrium of some  $\beta$ -dicarbonyl compounds shown below is strongly affected by solvent. Suggest factors that contribute to the observed trends. [C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag: Chemie, Weinheim, 1979.]



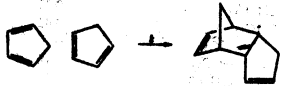
Solvent	R = OEt		R = Me	
	$K_T$	% Enol	$K_T$	% Enol
Gas phase	0.74	42.6	11.7	92.1
n-Hexane	0.64	39	19	95
Carbon tetrachloride	0.39	28	24	96
Diethyl ether	0.29	22	19	95
Carbon disulfide	0.23	20	16	94
Benzene	0.19	16	8.1	89
1,2-Dioxane	0.12	11	4.6	82
Ethanol	0.11	10	4.6	82
Chloroform	0.081	7.5	5.7	87
Pure solute	0.081	7.5	4.3	81
Methanol	0.062	5.8	2.8	74
Acetonitrile	0.052	4.9	1.6	62
Dimethylsulphoxide	0.023	2.2	1.6	62
Acetic acid	0.019	1.9	2.0	67

2019/9/30

38

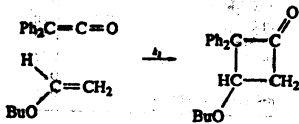
3 Effects of solvent on rate constants of some cycloadditions (Chapter 14) are given below. Comment upon the probable nature of the transition states in each case.

(a) Diels-Alder:



$k_{rel}$ : gas phase, 1; neat liquid, 0.8; benzene, 1.0;  $CCl_4$ , 1.1; nitrobenzene, 1.9; ethanol, 2.4.

(b) (2 + 2) cycloaddition:

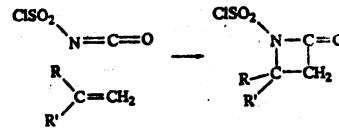


2019/9/30

39

Solvent:	$C_6H_{12}$	PhCl	MeCOMe	PhCN	$Me_2CN$
$k_{2,rel}$ :	1	13	43	63	163

(c) (2 + 2) cycloaddition:



Solvent:	$C_6H_{14}$	$(C_2H_5)_2O$	$CHCl_3$	$CH_2Cl_2$	$PhNO_2$	$MeNO_2$
$k_{2,rel}$ :	1	31	250	1700	5000	18800

[See Chapter 14.]

2019/9/30

40

4 Predict the effect on the rate accompanying a change to a more polar solvent for the following reactions (N.B. the appropriate mechanism must be taken into account in all cases):

- $Et_3S^+ Br^- \rightarrow Et_3S + EtBr$ .
- $n-Pr_3N + MeI \rightarrow n-Pr_3NMeI^+$ .
- $Me_3N + Me_2S^+ \rightarrow Me_3N^+ + Me_2S$ .
- $OH^- + Et_4N^+ \rightarrow H_2O + CH_2=CH_2 + Et_3N$ .
- $CH_2=CH_2 + ArSCl \rightarrow ArSCH_2CH_2Cl$ .
- $Me_3N + Et_4N^+ \rightarrow Me_3NH^+ + CH_2=CH_2 + Et_3N$ .

@阅读:

参考书: 第5章

2019/9/30

41