

关于高等有机化学 溶剂效应

1、介电常数 (ϵ) :

也叫**电容率**或**相对电容率**，是表示电介质或绝缘材料电性能的一个重要参数。

- 具有永久偶极或诱导偶极的溶剂分子被充电的电容器板强制形成一个有序排列，即极化作用，极化作用越大，介电常数越大。

- 介电常数表示溶剂分子本身分离出电荷的能力，或溶剂使它偶极定向的能力。
- 有机溶剂的介电常数 ϵ 在2~190之间， ϵ 越大，溶剂极性越强。
- 介电常数主要影响溶剂中离子的溶剂化作用和离子体的离解作用。

2、溶剂分类：

- 按介电常数：

- 极性溶剂 ($\epsilon > 15$) 如 H_2O 、 CH_3OH 等

- 非极性溶剂 ($\epsilon < 15$) 如己烷、乙醚等

- 按是否含有氢键给予体

- 质子溶剂：含有质子给予体，如 H_2O 、 NH_3 、 ROH 等

- 非质子溶剂：不含有质子给予体，如丙酮、二氯甲烷等

- 一般按两者结合分类。

室温下常见溶剂的介电常数

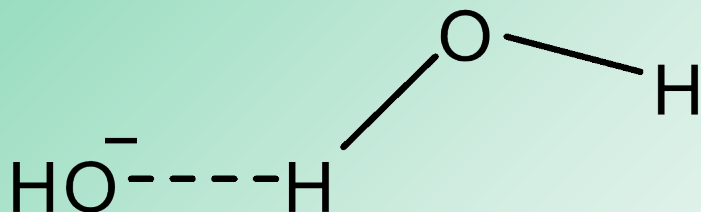
质子溶剂		ϵ	非质子溶剂	ϵ
极性溶剂	水	78.39	丙酮	26.7
	甲醇	32.70	硝基苯	34.85
	乙醇	24.55	DMF	37.8
	丙醇	20.33	DMSO	46.7
	液氨	22	HMPA	21.6
	甲酸	58.8		
非极性溶剂	乙酸	6.15	己烷	1.88
	三氯乙酸	8.6	二氧六环	2.01
	叔丁醇	12.5	乙醚	4.34
	辛醇	12.34	苯	2.23
	苯酚	9.78	三氯甲烷	4.81
			乙二醇二乙醚	7.2
			THF	7.58
			1,2-二氯乙烷	10.36

2、溶剂性质

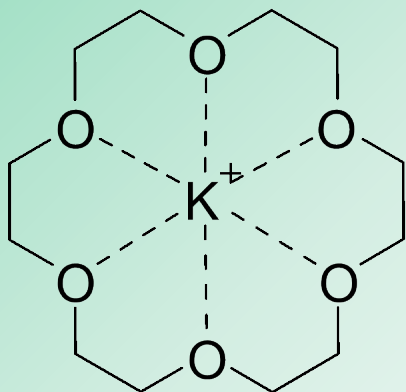
- 极性溶剂具有一定的极性，如 H_2O 、 CH_3OH
- 质子溶剂具有形成氢键的特性，如 H_2O 。

3、两个新概念

- ① **负离子溶剂化剂**(anion solvators):即**质子溶剂**；
由于氢键结合力而能与某些**负离子**作用。被溶剂化的负离子的电荷密度（电荷与体积之比）愈高，溶剂化趋势就愈显著。如 H_2O 、 CH_3OH 等。



② **正离子溶剂化剂(cation solvators)**: 指介电常数大, 偶极矩也大的**极性非质子溶剂**。由于其存在未共用电子对, 而表现为良好的电子给体性质, 能和某些正离子作用。如丙酮、DMF等。



4.溶剂化作用

每一个被溶解的分子或离子被一层或几层溶剂分子或松或紧地包围的现象，叫做**溶剂化作用**，它包括溶剂与溶质之间所有专一性和非专一性相互作用的总和。

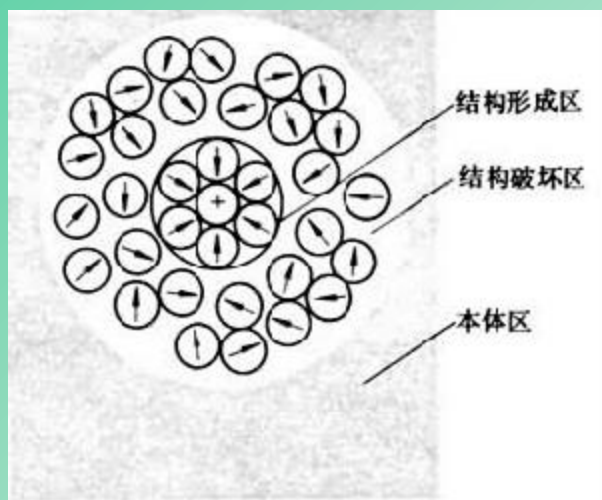


图1 邻近离子的水的结构
→ 水分子的取向

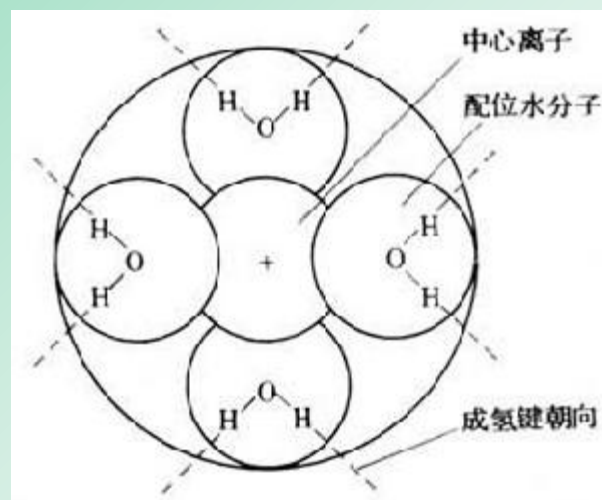
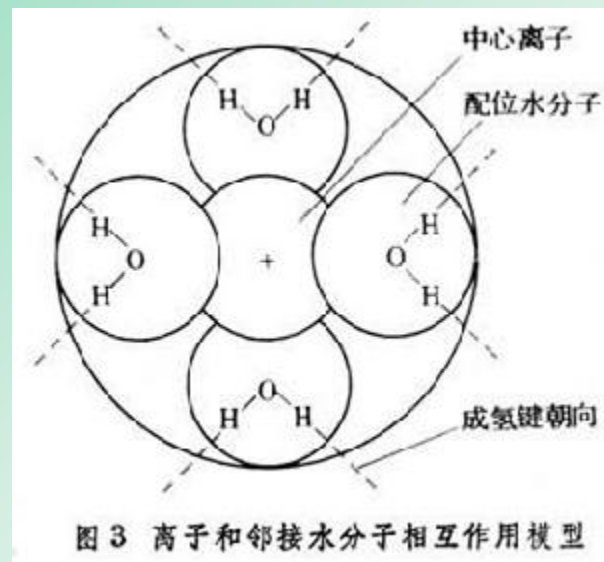
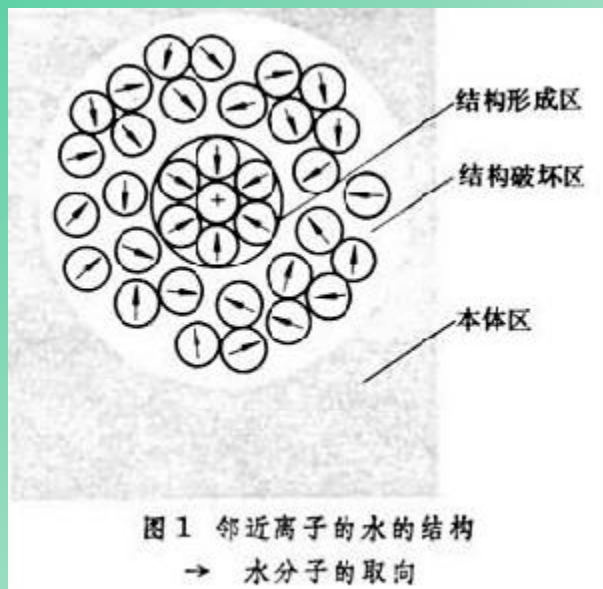


图3 离子和邻接水分子相互作用模型



5、溶剂化效应的类型：①静电溶剂化效应 ②特殊溶剂化效应



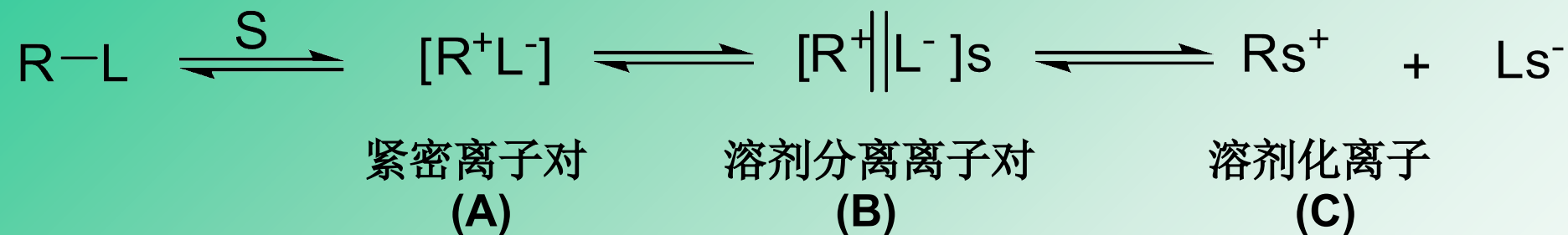
6. 静电溶剂化效应（靠溶剂的静电作用力）

溶剂化静电理论：用溶剂极性确定相对的溶剂化能力及其对反应的影响。



(1) 溶剂极性对溶质离子化过程的影响；

溶质(R-L)在溶剂S中离子化过程：



溶剂化程度与溶剂和离子的性质有关：

当 $m < 15$ ，如(A)所示：共价键被诱导极化，仅发生电荷分离，如乙酸($m = 6.15$)；

当 $m = 15 \sim 40$ ，如(B)所示：溶剂进入与之间，二者未完全分开；部分变成自由的溶剂化离子,如甲醇、乙醇。

当 $m > 40$ ，如(C)所示：克服正，负离子间静电引力，成为自由的溶剂化离子，如水。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/047042016006006060>