

第一章 气体与溶剂

— 合成反应的介质、催化剂、反应物、产物

张文华

苏州大学材料与化学化工学部

Email: whzhang@suda.edu.cn

第二章 气体与溶剂

溶剂

溶剂的分类

性质（物理/化学）

用途

（拉平及区分、活性氧簇、超酸、超临界流体）

反应溶剂的选择

特殊溶剂

分离/纯化/回收

安全性

溶剂

当一个物质溶解于另一物质就形成了溶液，在溶液中，所有的组分在分子水平均匀分布。溶质 (solute) - 溶剂 (solvent) 形成单一相，所有溶质称为溶剂化物 (solvate) 。

沙+水 (×)

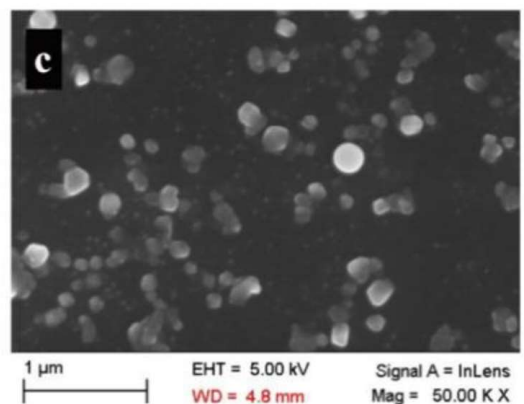
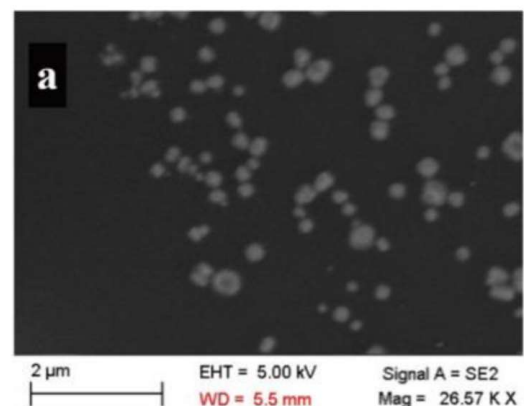
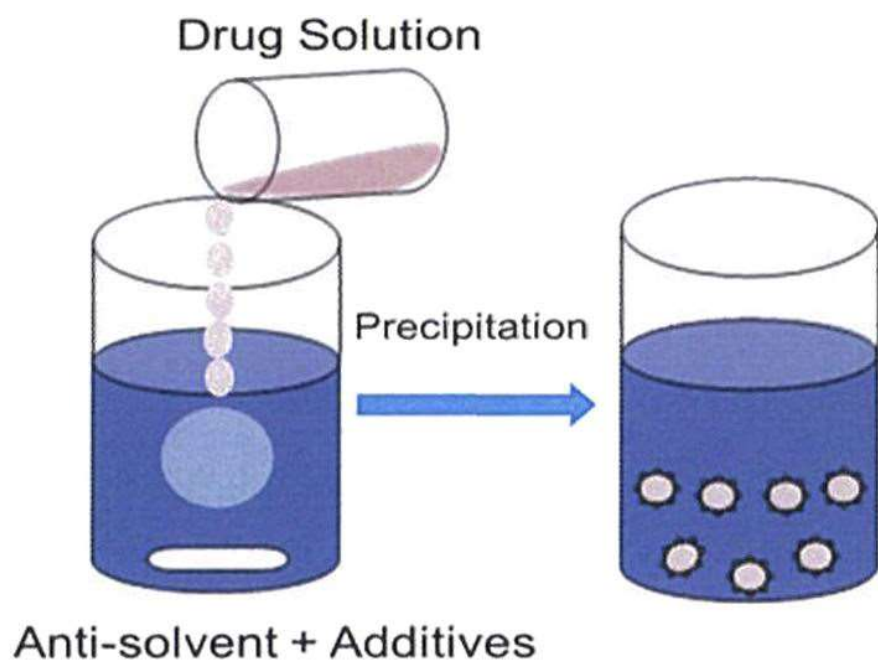
可溶纳米粒子 (suspension)

乳液/反乳液 (emulsion
reverse emulsion)



反溶剂沉淀法制备药物纳米颗粒

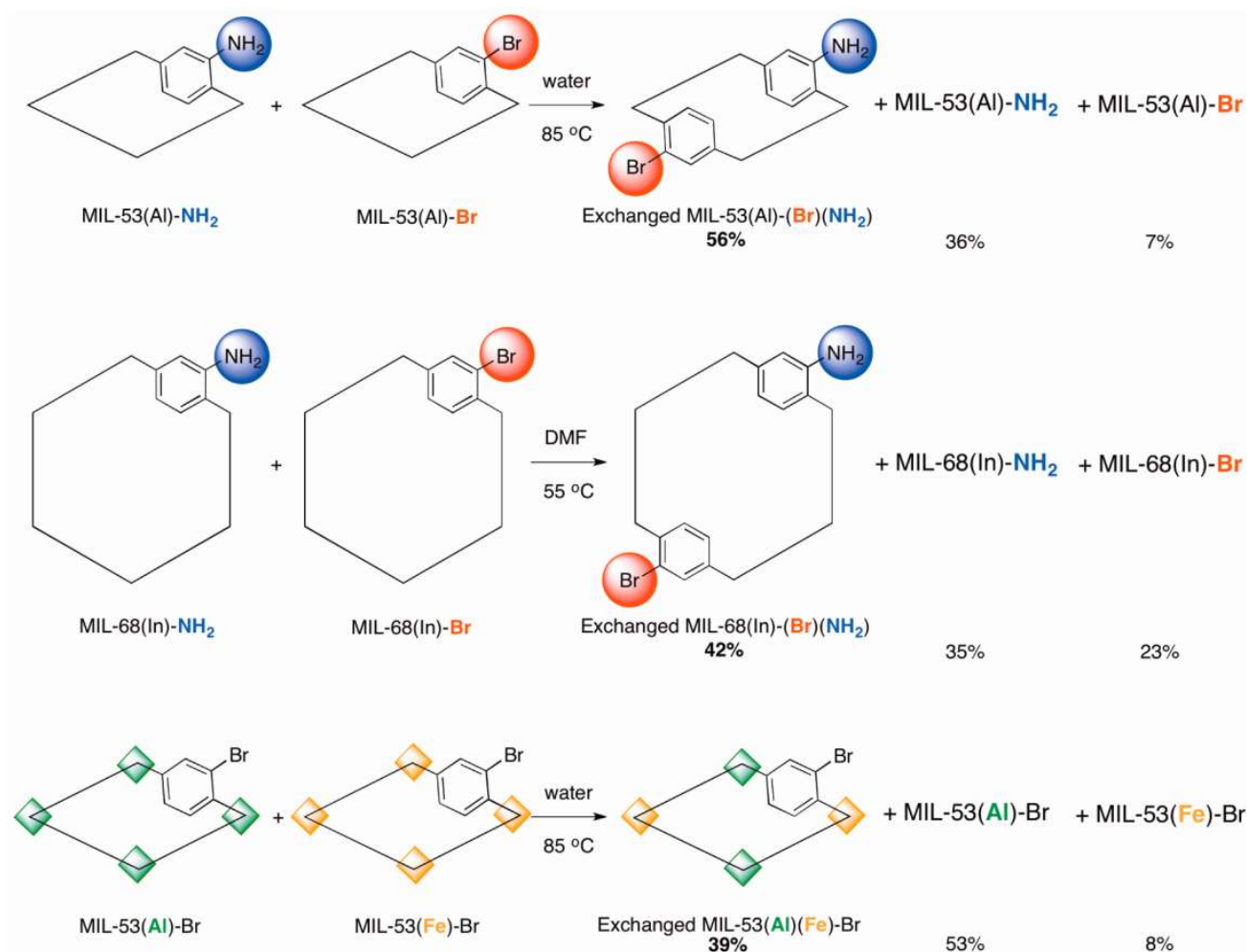
DOI: 10.3390/pharmaceutics14040819



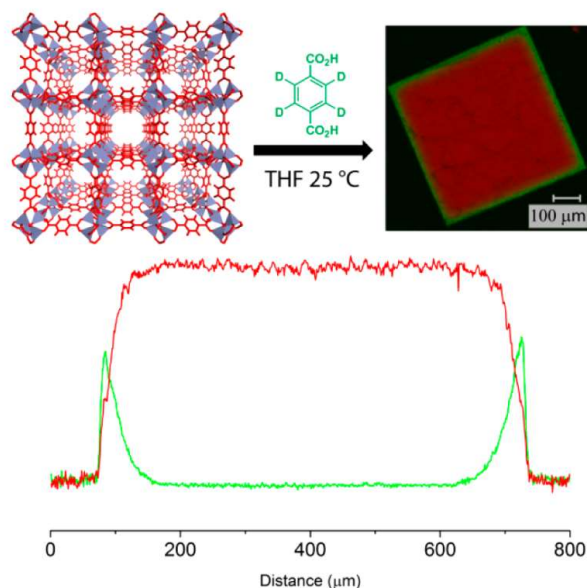
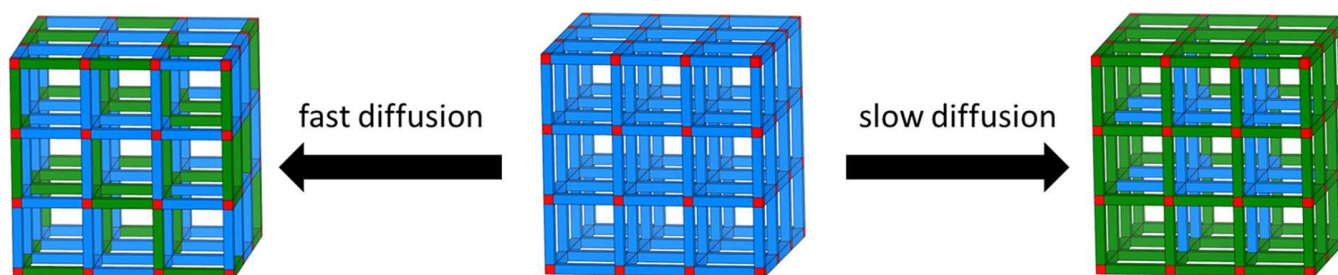
为何需要溶剂？

- 1) 将溶质带入同一相，**加快**反应进程；
- 2) 某些溶剂可参与/影响反应过程及结果（酸碱性、配位性、弱作用力）；
- 3) 向反应物转移热量（回流）；
- 4) 用于反应的后处理（重结晶、柱层析）
- 5) 其他

加快反应进程 DOI: 10.1021/ja3079219



加快反应进程 DOI: 10.1021/jacs.7b08349



利用扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)可以获得纳米颗粒的大小。利用原子力场显微镜(AFM)可以获得薄片状颗粒的厚度。此处使用的方法是拉曼光谱测量颗粒表面被取代的深度($\sim 80 \mu\text{m}$)。

溶剂的主要类型

质子溶剂 (H_2O , 乙醇) 和**质子惰性溶剂**(丙酮, 甲苯, **非质子溶剂**), **固态高温溶剂** (离子液体, 熔融盐类)。少量特殊不含质子的溶剂 (CCl_4 , CS_2 , Br_2 , BrF_3 等)

其他分类：根据极性 (极性非极性溶剂) , 成分 (无机溶剂有机溶剂) 等。

溶剂属性的判断依据

表 2.9

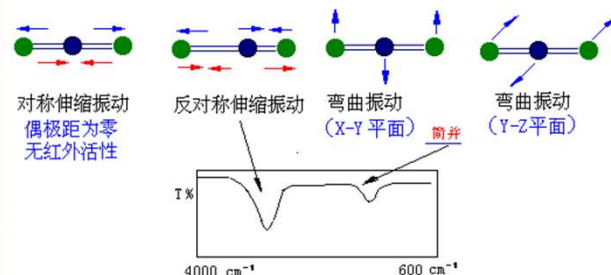
某些质子溶剂的性质

溶剂	介电常数	偶极矩/D	b. p./°C	f. p./°C	密度/g · mL ⁻¹	pK _s
H ₂ SO ₄	101	—	~270	10.4	1.8267	3.6
HF	84(0°C)	1.83	19.5	-83.4	1.002(0°C)	9.7 11.7
H ₂ O	78.5	1.84	100	0	0.9970	14.0
HNO ₃	50±10(14°C)	2.16	82.6	-41.6	1.504	1.7(-41°C)
CH ₃ OH	32.6	1.70	65.0	—	0.7914	16.7
C ₂ H ₅ OH	24.3	1.69	78.3	—	0.7895	19
NH ₃	23(-33.4°C)	1.49	-33.4	-77.7	0.6900(-40°C)	29.8
HCl	11.3(188.1K)	—	-85.1	-114.2	—	—
HBr	7.33(187.1K)	—	-66.8	-86.9	—	—
HAc	6.194(18°C)	0.83	117.7	16.635	1.04365	14.45
HI	3.57(-45°C)	—	-35.4	-50.8	—	—

X 对称分子：没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性。如：N₂、O₂、Cl₂ 等。

非对称分子：有偶极矩，红外活性。

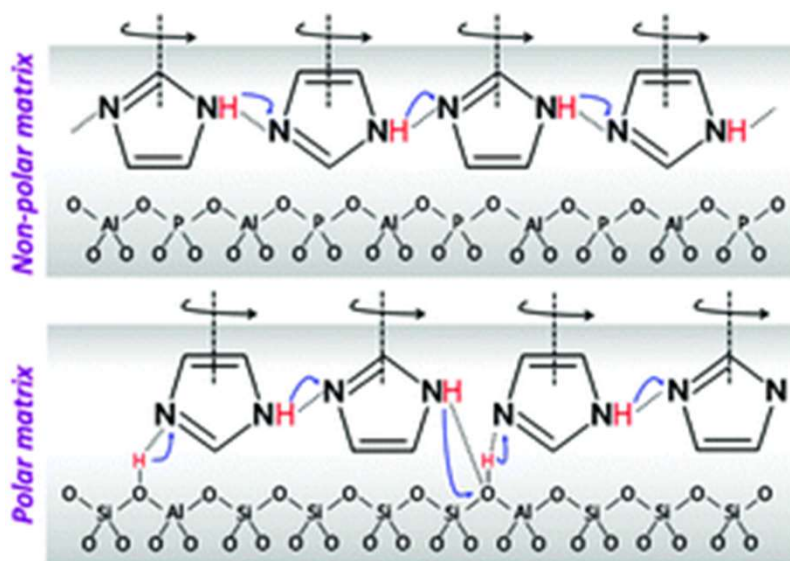
对于偶极矩和分子光谱性质的关系，好多公开的描述不太准确。主要原因可能是对分子对称性的认识不够深入。如分子有轴对称，中心对称，面对称。而不能笼统说“对称分子”和“不对称分子”。例如根据上面的描述CO₂的偶极矩为0，但是有红外活性。



质子溶剂 (Brönsted-Lowry酸)

- 能接受或提供质子的溶剂。质子溶剂通过自电离(自递)形成一个溶剂化的质子和一个去质子的阴离子。

如：水，液氨，液体氟化氢，硫酸，超酸“溶剂”。



DOI: 10.1021/ar300291s

溶剂化效应

溶剂使化学反应加快或改变化学平衡的方向，溶质的酸碱性及强度与溶剂有很大关系。

- A 高介电常数的溶剂才考虑酸碱性；**
- B 溶质和溶剂都有酸碱性，溶质和溶剂相互作用形成一个平衡；**
- C 作用弱，显示出溶质的差异和区分；**
- D 作用强，基本上反应完全，显示拉平效应。**

溶剂的酸碱性: pKa

	Functional group	Example	pKa	Conjugate base	
Stronger acid	Hydrochloric acid	HCl	-7	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$	Weaker base
	Carboxylic acid	<chem>CC(=O)O</chem>	5	<chem>CC(=O)[O-]</chem>	
	Phenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>	10	<chem>[O-]c1ccccc1</chem>	
	Alcohol	<chem>CCO</chem>	16	<chem>CC[O-]</chem>	
	Ketone	<chem>CC(=O)C</chem>	19	<chem>CC(=O)[CH2-]</chem>	
	Alkyne	<chem>CC#C</chem>	25	<chem>CC#[C-]</chem>	
	Alkene	<chem>C=CC</chem>	44	<chem>C=C[CH2-]</chem>	
Weaker acid	Alkane	<chem>CCC</chem>	51	<chem>CCC[CH2-]</chem>	Stronger base

溶剂效应(1): 拉平效应和区分效应

拉平效应: 把几种酸拉平到质子化溶剂的水平

区分效应: 使酸度拉开, 区分出酸或碱的强弱



在拉平溶剂水中浓度不大时, 各种酸的电离反应完全, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 一样。

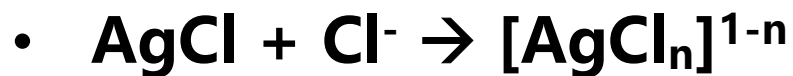
溶剂效应(1): 拉平效应和区分效应

在区分溶剂醋酸中，由于醋酸酸性比水大，使各种酸的电离反应不完全，各种酸的醋酸溶液 $[H_2Ac^+]$ 不同，显示出酸性强弱



惰性溶剂没有明显的酸碱性，没有拉平效应，是好的区分溶剂。

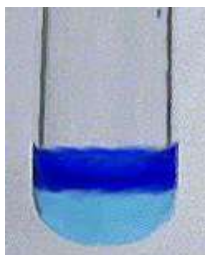
溶剂效应(2): 配位效应



氯化物熔盐中有很高的 $[\text{Cl}^-]$

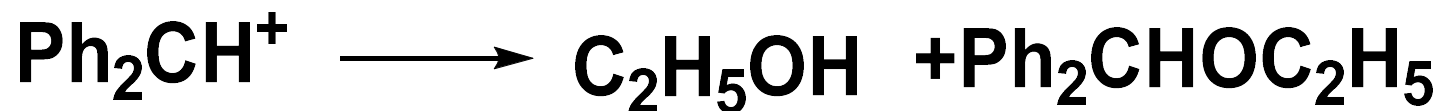
(LiCl 35mol/L, 浓 HCl 12mol/L) , 金属离子可形成高配位数的离子

- $\text{CoCl}_2 \rightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-}$
- $\text{FeCl}_2 \rightarrow [\text{FeCl}_4]^{2-}$
- $\text{TiCl}_3 \rightarrow [\text{TiCl}_6]^{3-}$
- 比如 CuCl_2 在水中的颜色与下列配位平衡有关:
$$\text{Cu}(\text{OH})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$$



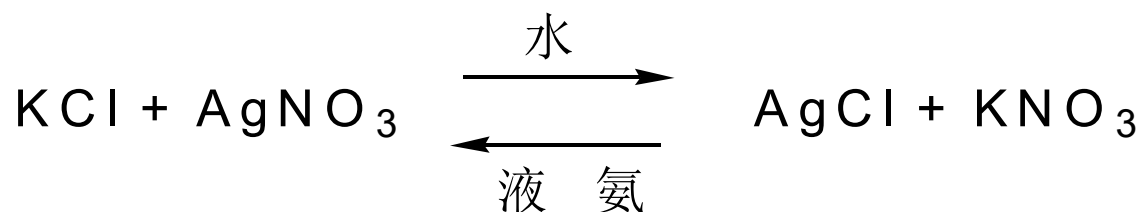
溶剂效应(3): 溶剂对反应速度的影响

二苯甲基氯醇解，无水时反应缓慢，少量水使反应加快，水使氯离子溶剂化，使反应加快。



溶剂效应(4): 溶剂的沉淀溶解效应

溶剂中的沉淀反应：物质在不同溶剂中的溶解度的**差别**可以影响反应进行的方向。



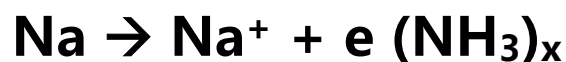
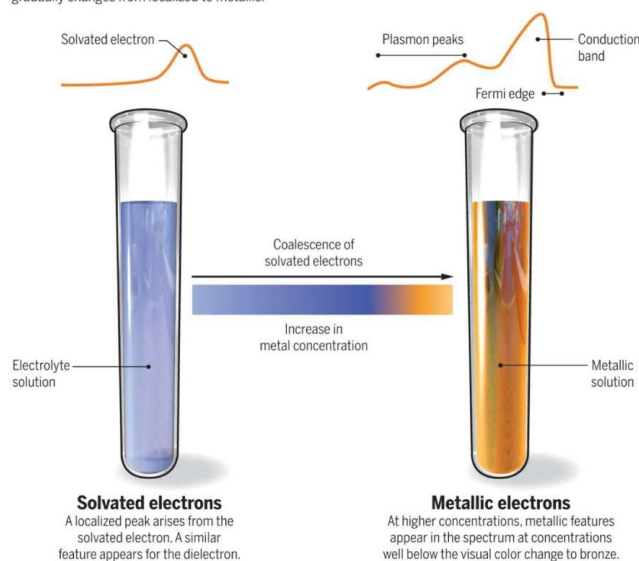
溶剂效应(5): 溶剂与金属的反应

溶剂与金属的作用：氨与碱金属；熔盐与过渡或后过渡金属的作用等。

金属钠在液氨中，产生溶剂化电子，蓝色溶液，除去溶剂可回收Na。

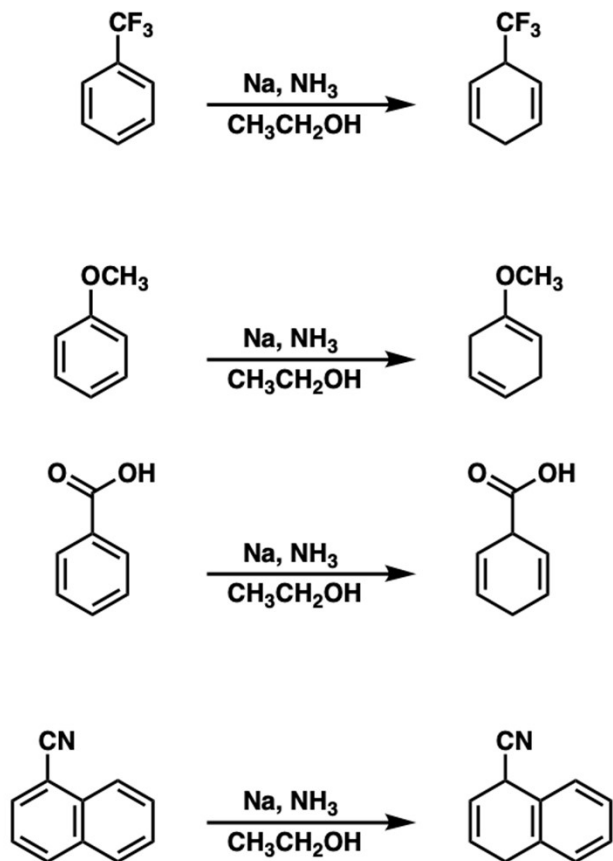
A fascinating color change

Alkali metal-ammonia solutions change from blue to bronze as the concentration of the metal is increased. This color change marks the shift of the solution from electrolyte to metallic. The photoelectron spectroscopy experiments by Buttersack *et al.* across the concentration range show how the electron gradually changes from localized to metallic.



DOI: 10.1126/science.abb9717

金属溶剂化与Birch还原反应



当钠等碱金属溶解在液氨中时，它们会产生丰富多彩的颜色变化，几个世纪以来一直让化学家们感到困惑。

金属释放电子，使溶液具有深蓝色的颜色。Sir Humphry Davy 在1808年首次观测到，随着更多的金属溶解，它最终变成了有铜色光泽的溶液。

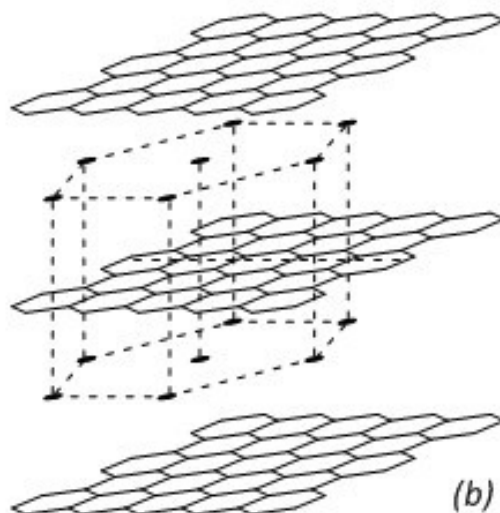
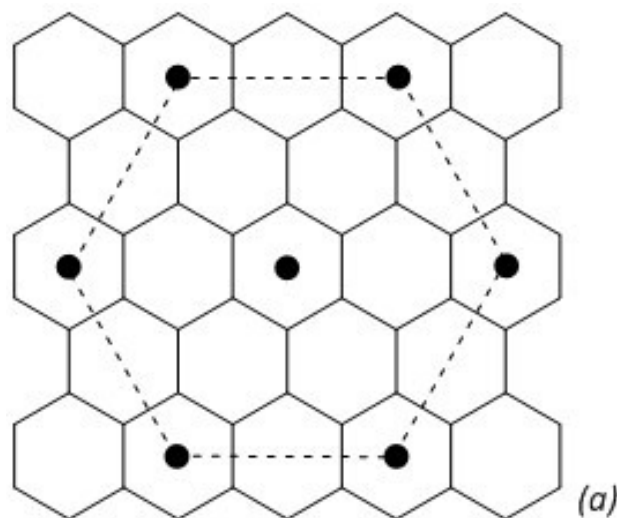
蓝色溶液的溶剂化电子作为一种强大的还原剂，可用于Birch还原反应，将芳烃转化为环己二烯。



Sir Humphry Davy (born December 17, 1778, died May 29, 1829)

金属的液氨溶液的性质

溶液浓度增加时，金属离子与电子结合，恢复金属的性质。



Potassium Graphite $\text{KC}_8/\text{KC}_{24}/\text{KC}_{48}$...

发生还原反应的三种类型：

1. 没有键分裂的电子加合



(碱金属过氧化物的制备方法)

氧负离子： O^{2-}

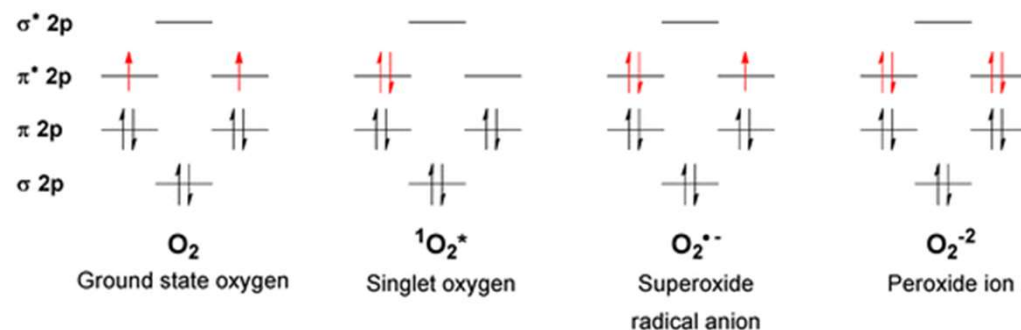
过氧根： O_2^{2-}

超氧根： $\text{O}_2^{\cdot-}$

氢氧根： OH^-

羟基自由基： $\cdot\text{OH}$

单线态氧： $^1\text{O}_2$



活性氧(Reactive Oxygen Species; ROS)

ROS是高度不稳定的分子，是身体正常新陈代谢的副产物。人体也可由于暴露于环境中的毒素，如烟草烟雾和紫外线（UV）光后产生自由基。自由基的寿命极短，但在这段时间内会损害DNA导致突变，增加患心脏病和癌症等风险。

不同类型的自由基可以利用捕获剂将其转化为稳定的自由基，然后利用电子顺磁共振(EPR)根据光谱峰形的不同，确认该自由基的存在。

检测自由基	捕获剂	溶剂	常用捕获剂浓度
羟基自由基	DMPO	水	100 mM
超氧自由基	DMPO	甲醇	25 mM
超氧自由基	BMPO	水	25 mM
单线态氧	TEMP	实验溶剂	20 mM

氧负离子: O^{2-}

过氧根: O_2^{2-}

超氧根: $\text{O}_2^{\cdot-}$

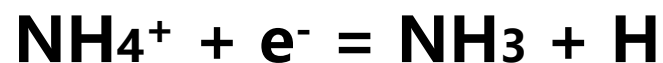
氢氧根: OH^-

羟基自由基: $\cdot\text{OH}$

单线态氧: $^1\text{O}_2$

发生还原反应的三种类型：

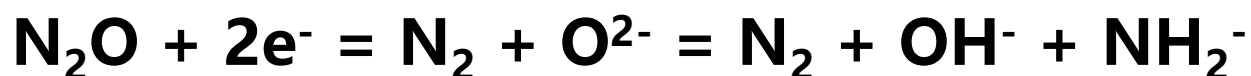
2. 加合一个电子，键分裂



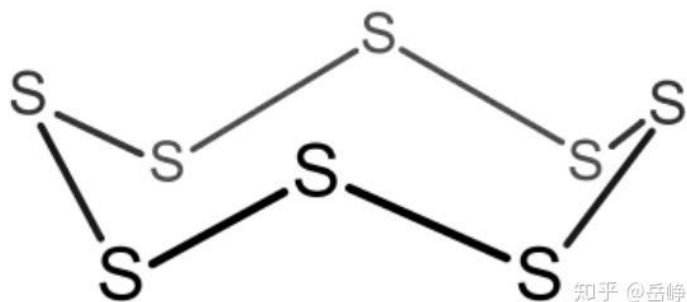
能够提供活泼氢原子的物质如醇、弱酸、某些氢化物等属于此类反应。

发生还原反应的三种类型：

3. 加合两个或更多的电子，键分裂



元素的单质 S_8 、Se也发生类似反应，转化成多硫化物、多硒化物。



硫磺不溶于水，微溶于乙醇、醚，易溶于二硫化碳。

氨的氧化还原反应

还原性: $2 \text{NH}_3 + 3 \text{CuO} \rightarrow 3 \text{Cu} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

氧化性: $2 \text{Na} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$

小结: 液氨可作为溶剂，也可参与反应。有机化合物在氨中溶解度较大，离子型化合物溶解度较小。液氨中可以得到比水中更强的碱和更弱的酸。液氨适合做许多还原反应的溶剂。

非水溶剂在无机合成中的应用

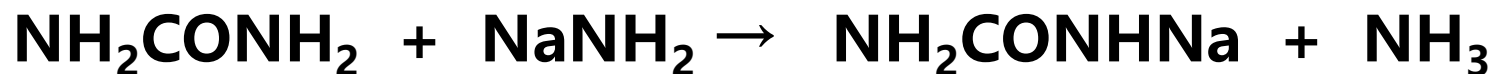
- 水溶液中难以生成化合物的制备
- 无水盐的制备
- 异常氧化态特殊配位化合物的制备
- 控制制备反应的速度
- 提高制备反应的产率
- 常见的无机非水溶剂有液态氨、硫酸、液态氟化氢、液态二氧化硫、三氟化溴等。

非水溶剂在无机合成中的应用

- 在非水溶剂中也会有在水中所发生的各类反应，如**酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应**等，但由于它们的物理化学性质与水都有差异，因而决定了各自的适用范围和作为一种溶剂的某些反应规律可能与水溶剂有所不同。

非水溶剂在无机合成中的应用

- 可以利用非水溶液中的中和反应来制备一些在水中不能制备和分离的物质。如尿素钠盐 (NH_2CONHNa) 遇水分解，因而不能在水中制备和分离。可用液氨作为溶剂，由尿素与氨基钠反应来制取：



- AgCl 的共价成分比 BaCl_2 大，极性比 BaCl_2 小，所以在水中和在液氨中如下反应方向不同。



非水溶剂在无机合成中的应用

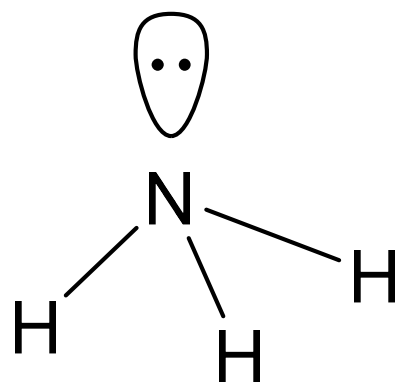
- 有氨解反应，如



- SnI_4 遇水立即水解，在水中不能制备和分离，若用无水乙酸作为溶剂，即可制得 SnI_4



质子溶剂—液氨



氨分子的结构

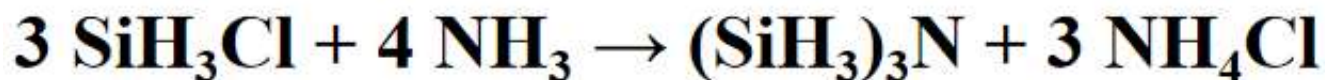
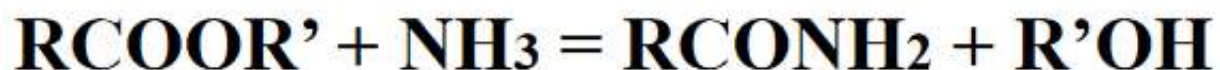
- 自电离，但程度比水低得多



- $K_{\text{ion}} = 1.9 \times 10^{-33}$ (- 50°C)
- $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (水的自耦电离，常温)
- 低温时有良好的流动性和高的热膨胀系数，是一种研究广泛的非水溶剂

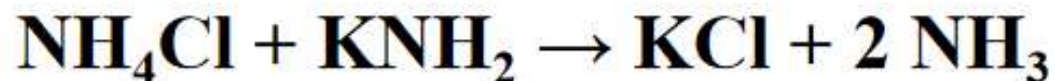
液氨的化学反应

(1) 氨解作用

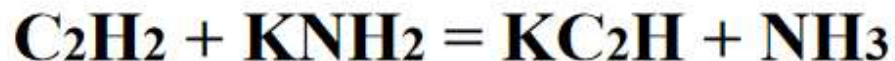
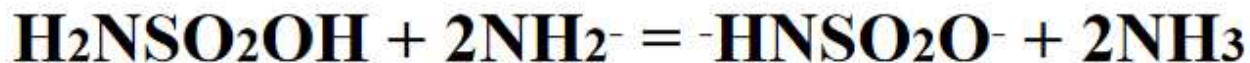
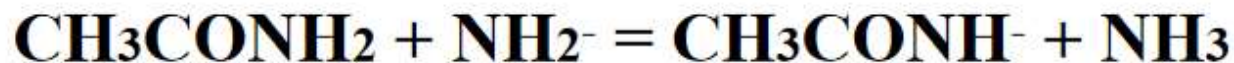


液氨的化学反应

(2) 液氨中的复分解反应：

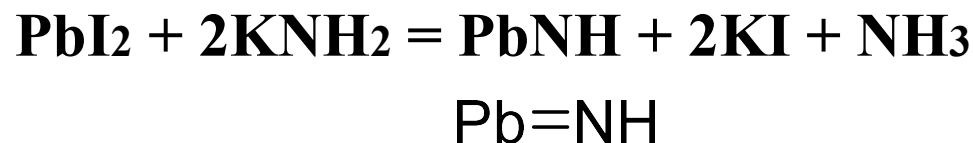
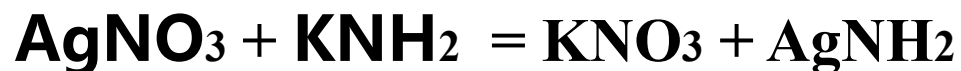


表明了氨基钾很强的碱性



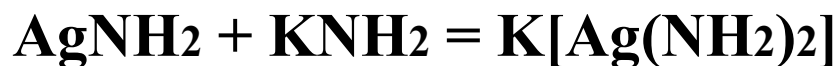
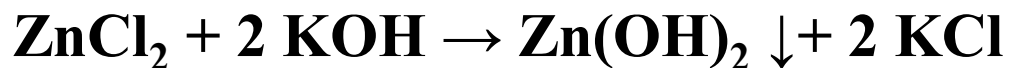
液氨的化学反应

(3) KNH_2 的强碱性可以与 KOH 进行类比，它也可以从液氨溶液中沉淀出金属氨基化合物。如：



液氨的化学反应

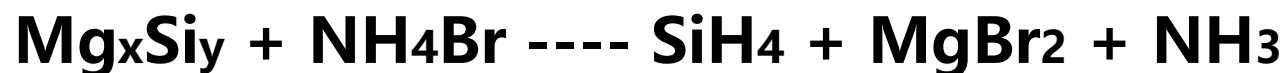
(4) 液氨中的两性反应:



液氨的化学反应

(5) 铵盐在液氨中的溶解

用于合成各种氢化物，如 SiH_4 ， AsH_4 ， GeH_4 等



质子溶剂—液体氟化氢

物质在液态氟化氢中的溶解度

- 同周期从上至下，盐的溶解度增加；
- 阳离子的电荷较低者溶解度较大；
- NbF_5 、 TaF_5 、 SbF_5 属于 F^- 受体，溶解度较大。
- 有机共价化合物溶解度非常大，电导高，依靠氢键形成了溶剂化合物。

相似相溶（结构）

尺寸效应：大小越匹配溶解度越小
例如好多大的阳离子的氯化物溶解度较高，可以用大的阴离子进行沉淀。

表 2.12

一些氟化物在液体氟化氢中的溶解度

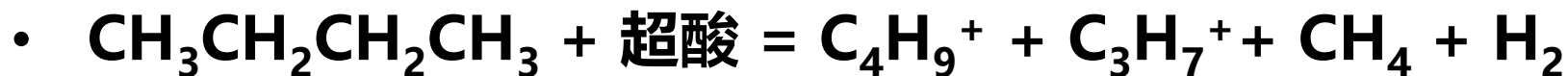
g/100g HF

氟化物	溶解度	氟化物	溶解度
LiF	10.3	BeF_2	0.015
NaF	30.4	MgF_2	0.025
KF	36.5 (8°C)	CaF_2	0.87
RbF	110.0 (20°C)	SrF_2	14.83
CsF	199.0 (10°C)	BaF_2	5.60
NH_4F	32.6 (17°C)	CuF_2	0.010
AgF	83.2 (19°C)	AgF_2	0.048
TlF	580.0	PbF_2	2.62
AlF_3	<0.002	NiF_2	0.037
CeF_3	0.043	FeF_2	0.006
TlF_3	0.081	CrF_2	0.036
SbF_3	0.536	HgF_2	0.54
BiF_3	0.010	NbF_5	6.8
CeF_4	0.1	TaF_5	15.2
ThF_4	<0.006	SbF_5	完全混溶

除已作说明的外，均为 12°C 时的溶解度。

质子溶剂——“超酸” 溶剂

1966年圣诞节，美国Case Western Reserve大学，G. A. Olah(欧拉，Nobel 1994)教授实验室人员，当 SbF_3 加到氟磺酸中，得到的 $\text{SbF}_5 \cdot \text{HSO}_3\text{F}$ 可以溶解蜡烛。现在人们习惯地将酸强度超过100% H_2SO_4 的酸或酸性介质叫做超酸(或超强酸, superacid)，把 $\text{SbF}_5 \cdot \text{HSO}_3\text{F}$ 称作魔酸 (Magic acid) 。这种超酸可使链烷烃质子化！



质子溶剂——“超酸” 溶剂

液体超酸	H_0
$H_2SO_4(100\%)$	-10.6
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	-14.1
$SbF_5 \cdot SO_3H$	-18
$HF \cdot SbF_5(1:1)$	<-20

哈密特酸度函数(H_0)越小酸性越强。小于 $H_2SO_4(100\%)$ 通常为超酸。

(注：超酸的酸性比强酸如 HNO_3 、 H_2SO_4 的浓水溶液大 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍)

酸性比100%硫酸更强的酸，具有极高的质子活性，使溶质质子化。但对极弱的碱如 N_2 , H_2 , O_2 , CO 不起作用

超酸用途：

- a. 非电解质成为电解质，能使很弱的碱质子化（正碳离子）
- b. 超酸中，解离出多卤素阳离子 I^{2+} 、 I^{3+} 、 Br^{2+} 等
- c. 良好的催化剂（DOI: 10.1021/ja507119n）

超酸的主要类型:

- a. **布朗斯特超酸**: 如**HF**、 HClO_4 、 HSO_3Cl 和 HSO_3CF_3 等, 室温下为液体, 本身为酸性极强的溶剂。
- b. **路易斯超酸**: SbF_5 、 AsF_5 、 TaF_5 和 NbF_5 等, 其中 SbF_5 是目前已知最强的路易斯酸, 可用于制备正碳离子和魔酸等共轭超酸。

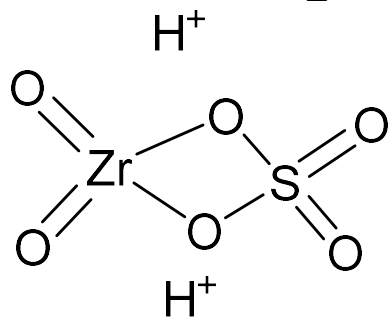
$\text{SbF}_5 + \text{HF} \rightarrow \text{SbF}_6 + \text{H}^+$ (H_0 值 = -28; 比纯硫酸要强 2×10^{19} 倍。)

原因: a) SbF_6 稳定; b) Sb^{5+} 对 F^- 电荷的吸引。

超酸的主要类型:

c. **共轭布朗斯特——路易斯超酸**: 包括一些由布朗斯特和路易斯酸组成的体系。如: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 (\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_3$; $\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$; HSO_3F 等。

d. **固体超酸**: 硫酸处理的氧化物 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 路易斯酸处理的 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 等。

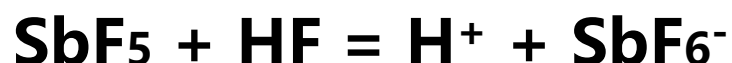


(DOI: 10.1021/ja507119n)

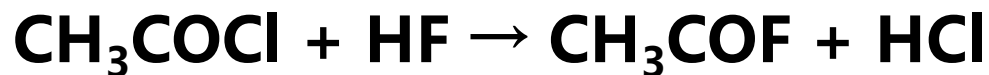
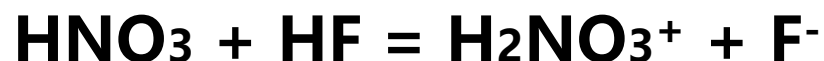
超酸不管类型如何，形成的原因均一样，即解除对H⁺的束缚！

液态氟化氢的化学反应

(1) 酸溶质-氟离子接受体: 氟磺酸和 HClO_4 略强于HF, 最强的酸似乎如下:



(2) 溶剂分解反应



液态氟化氢的化学反应

(3) 质子化反应

(4) 复分解反应 $\text{AgF} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HF}$

(5) 两性反应

$\text{HF} + \text{AlF}_3 = \text{HAlF}_4$ 在 NaF 的协助下进行。

AlF_3 (酸) + NaF (碱) = NaAlF_4

$\text{NaAlF}_4 + \text{BF}_3$ (酸) = $\text{AlF}_3 \downarrow + \text{NaBF}_4$

质子溶剂—硫酸

- **纯硫酸的制备方法：**在需要纯化的硫酸中加入少量稀的**发烟硫酸**，直到其冰点达到10.371 °C。

因其强酸性和高沸点导致分离难题。

- 分子间有强氢键，对电解质来说是一个优良的溶剂，硫酸中也存在着自质子迁移平衡：



- 许多硫酸盐可以从硫酸中回收。低温下，从硫酸中析出的硫酸盐很多属于**结晶**合物，如 $\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 等。

质子溶剂—硫酸

在硫酸中发生的化学反应有质子化，溶剂分解，氧化或脱水反应。

(1) 质子化：很少有物质能在硫酸中表现出强酸性。

质子化的通式： $\text{MOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$

硝酸、HCl的行为比较复杂：

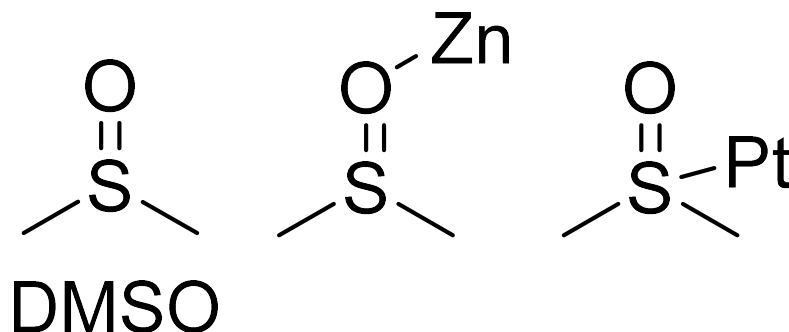
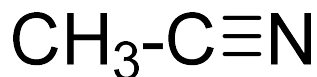


一些有机羧酸的质子化成分 RCOOH_2^+ 失水转变为 RCO^+ ，继续分解后转变为 R^+ 释放CO。与 HNO_3 类似。

(2) 溶剂分解，氧化或脱水反应（略）

质子惰性溶剂

- **惰性溶剂：**环己烷，四氯化碳
- **偶极质子惰性溶剂：**乙腈，二甲亚砜（DMSO），又称配位试剂，极性高，但电离程度弱，碱性试剂，对阳离子和酸性中心配位能力强。



质子惰性溶剂

- **两性溶剂：**极性强、可以自电离。一般较活泼，能与痕量水作用。又如 BrF_3 可以氧化氧化物、碳酸盐、硝酸盐、碘酸盐和一些卤化物。假设其中存在如下平衡： $2\text{BrF}_3 = [\text{BrF}_2^+] + [\text{BrF}_4^-]$
 SbF_5 等物质溶解在其中后，转化为 $[\text{BrF}_2^+][\text{SbF}_6^-]$
- **无机分子溶剂：** SO_2 和 N_2O_4 不含氢，不接受质子，几乎不自电离

固态高温溶剂 高温使用

(1) **金属**：高温高压合成中经常使用金属作为溶剂，如合成金刚石的过程中，将镍、铁或镍-锰-铁合金作为溶剂。常温常用的有Na-Hg溶剂做还原剂。

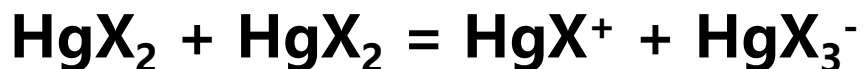
(2) **熔盐**：以离子键为主的化合物，如NaCl, KBr。融化后，配位数降低，晶体的长程有序性转化为短程有序。以共价键为主的化合物，如HgCl₂。

熔盐

A. 离子型溶剂

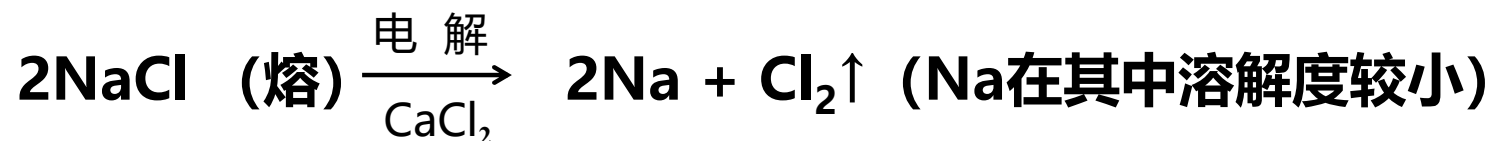
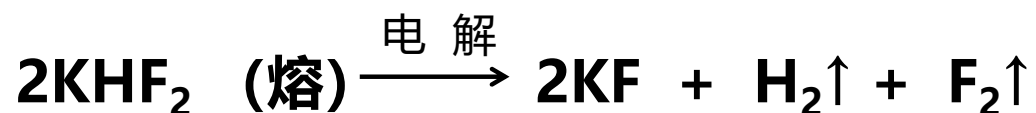
KF, NaF碱金属卤化物, 很好的电解质, 能与 溶质组成低共熔点物质

B. 共价键为主, 也可电离, 如 HgX_2



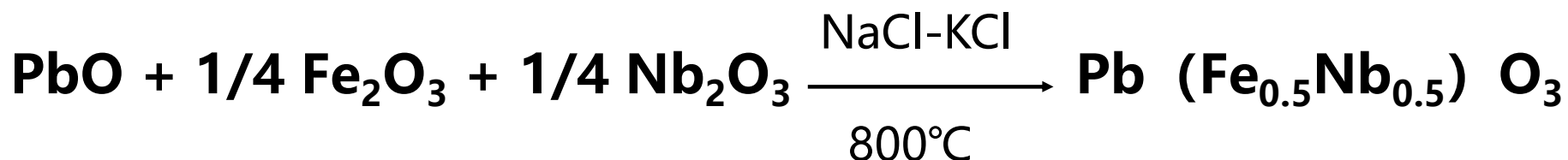
熔盐

- 许多熔盐性质稳定，甚至能抵抗强氧化剂如F₂ 和强还原剂如Na的化学作用，因此F₂ 和Na分别用熔盐电解法制取。



熔盐

- 以1:1的NaCl—KCl熔盐为溶剂，作为反应物PbO、Fe₂O₃、Nb₂O₅的反应介质，800℃时可生成铌铁酸铅压电陶瓷粉末：



反应完成后，冷却，用热水洗涤除溶剂，即得纯净产品。

- 在3:1的KCl-CuCl₂熔体中，F₂可使其中的Cu(II)氧化为罕见的Cu(III)
$$2\text{CuCl}_2 + 6\text{KCl} + 6\text{F}_2 \rightarrow 2\text{K}_3\text{CuF}_6 + 5\text{Cl}_2$$

溶剂的选择

- 应综合考虑反应物、产物、溶剂的性质

1) 使反应物充分溶解

A “相似者相溶” 组成、结构相似互溶性好

B 规则溶液理论，溶解度参数相同或接近互溶性好（不考虑化学反应和溶剂化效应）

对于 $A + B \rightarrow C$ 的反应，只要反应物稍微溶解，反应即可顺利进行。

其可用化学平衡来解释。

例如 CaCO_3 与 HCl 的反应，虽然 CaCO_3 无法完全溶解，但是反应仍然能很快完成。

另外一些固相反应没有溶剂也可进行。

溶剂的选择

2) 产物不能和溶剂作用

- 产物 Cl_2 、 F_2 ，不能有水，需熔盐
- $\text{RX} + \text{Mg} \rightarrow \text{RMgX}$
- 乙醚溶剂，排除水、氧、 CO_2

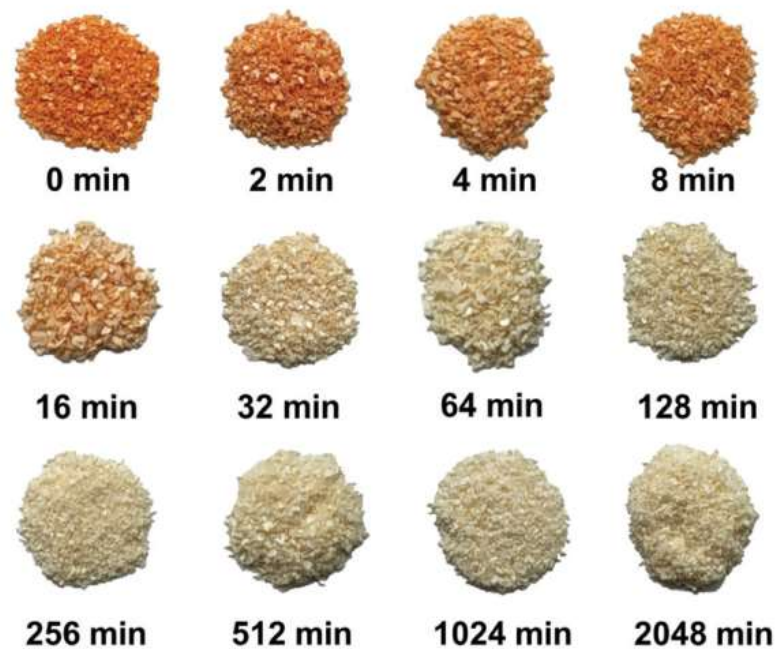
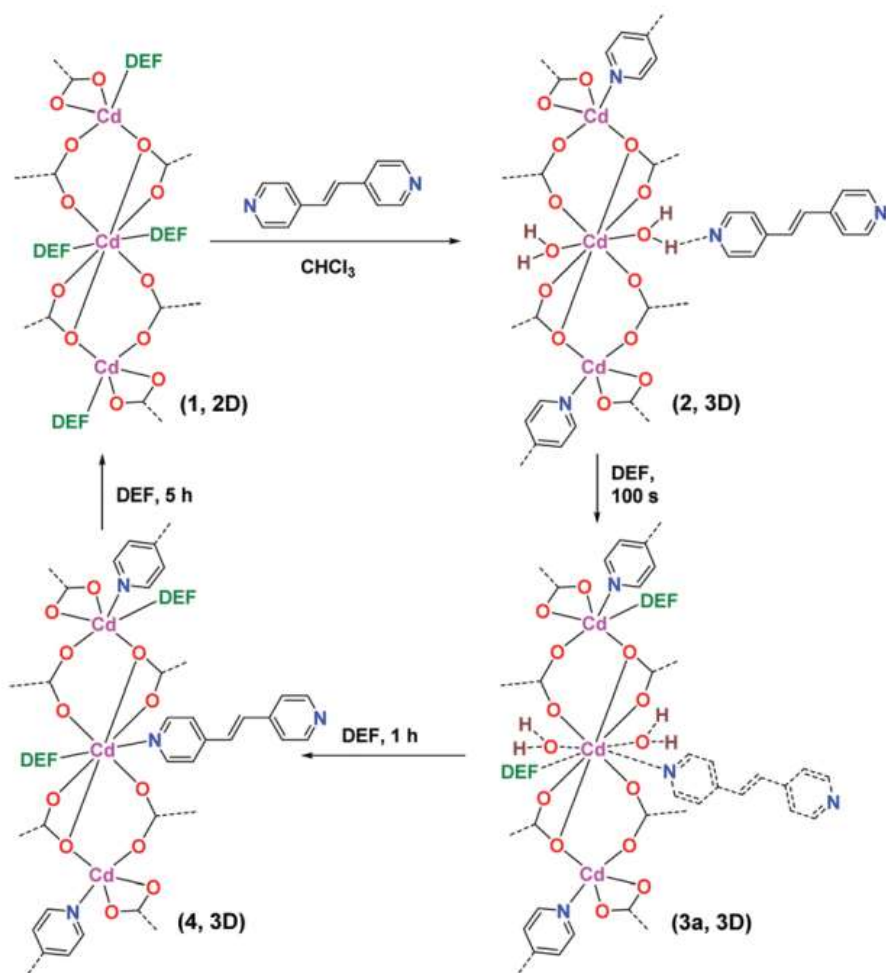
3) 副反应少，有时需用惰性气氛 N_2 , He

4) 产物易分离：沉淀结晶易分离

5) 考虑溶剂化效应：使反应加快或改变化学平衡的方向

还要考虑纯度、粘度、挥发性、是否易于回收、价格、**安全性等**。

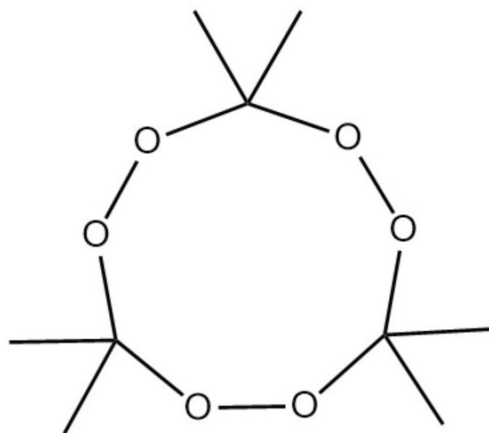
溶剂的选择



DOI: 10.1039/D0CC02420A

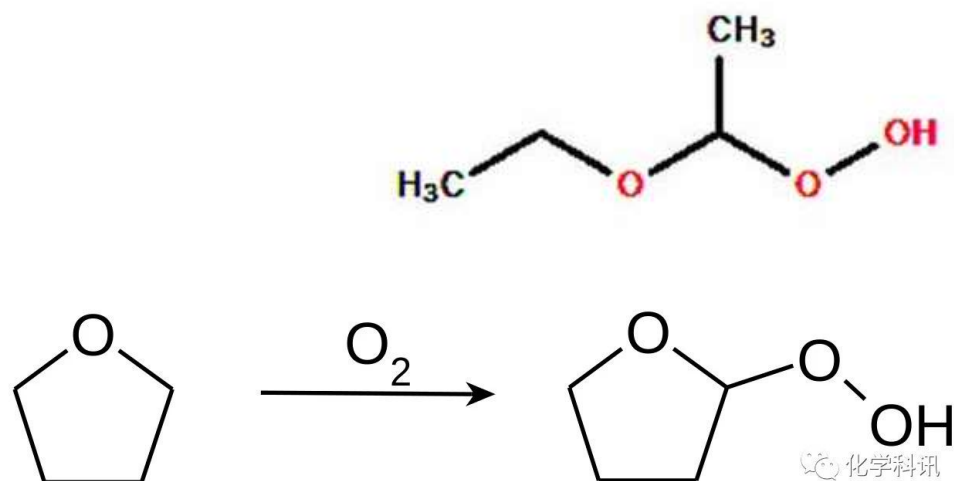
溶剂的选择

三过氧化三丙酮 (Triacetone triperoxide, 简称TATP)，又称“熵炸药”，是一种有机化合物。可由丙酮与双氧水混合得到。



溶剂的选择

除了三过氧化三丙酮，醚类（如乙醚、异丙醚、四氢呋喃等）也易氧化形成过氧化物，有一定的安全隐患。使用长时间保存的醚类前咨询老师。



溶剂的选择（沸点）

沸点决定溶剂挥发的快慢；

反应利用溶剂传热，沸点决定反应的最高温度；

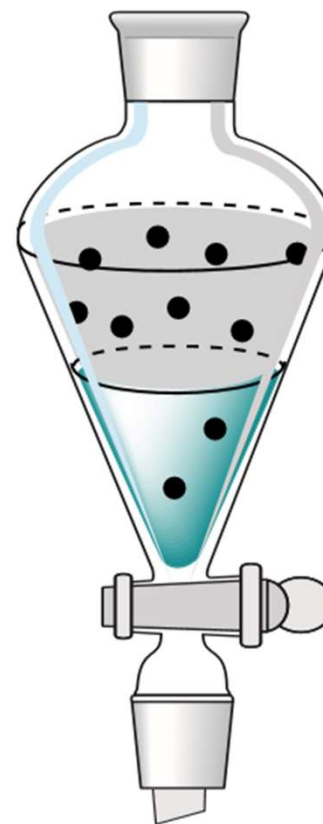
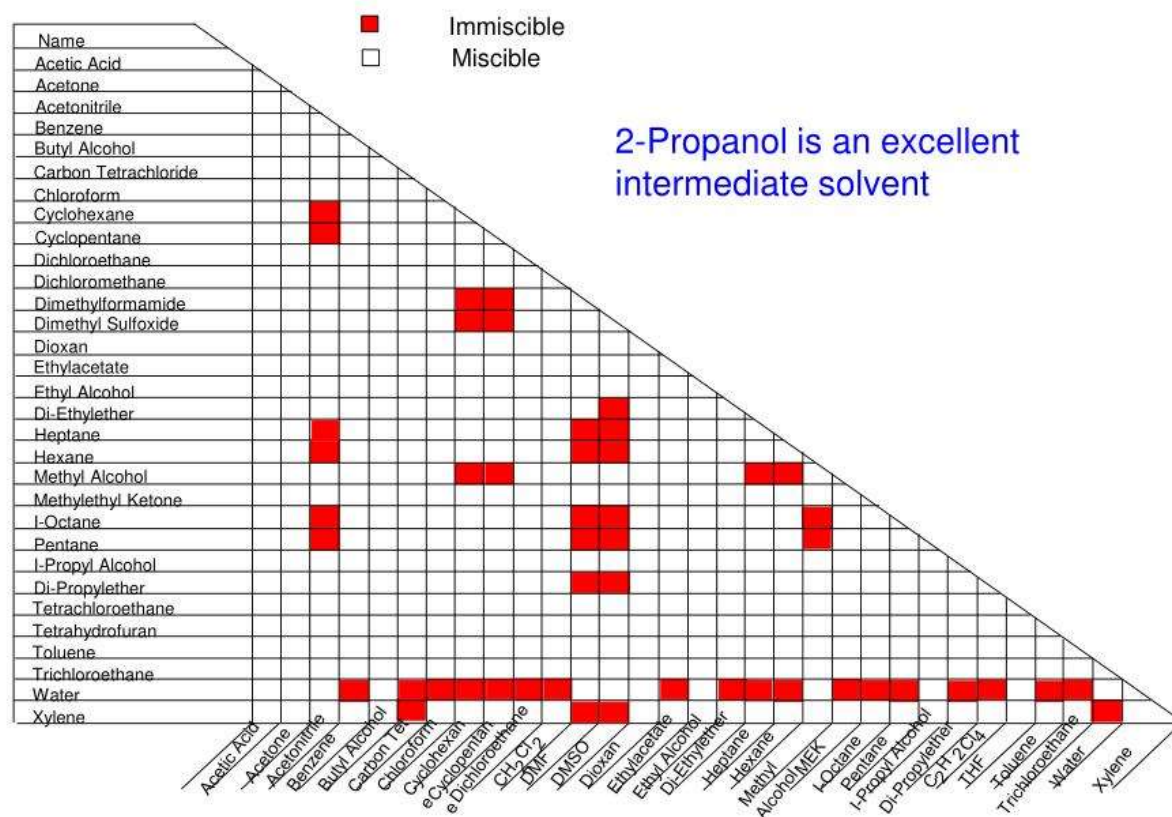
低沸点 $< 100^{\circ}\text{C}$

中沸点 $100-150^{\circ}\text{C}$

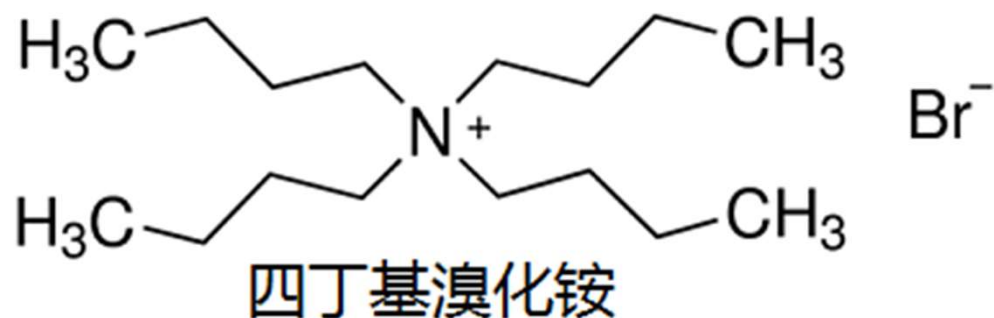
高沸点 $> 150^{\circ}\text{C}$

溶剂的选择（密度与互溶性）

Solvent Miscibility



特殊的溶剂：相转移剂

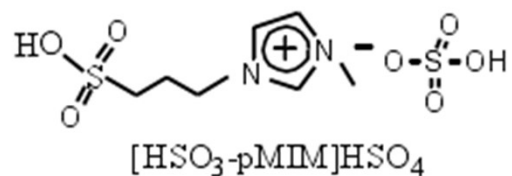


可以溶于水及有机溶剂

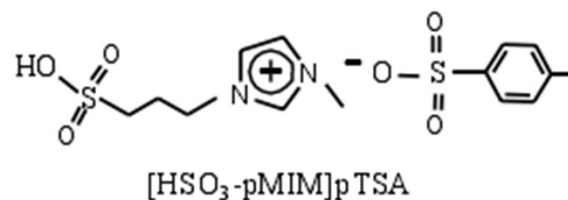
可用着相转移试剂

低温下固体，加热变液体

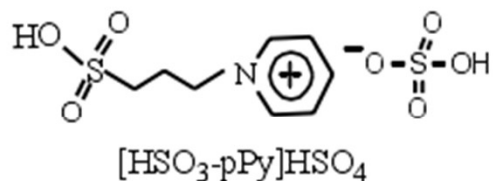
特殊的溶剂：离子液体



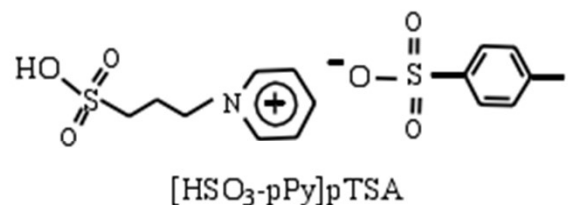
I



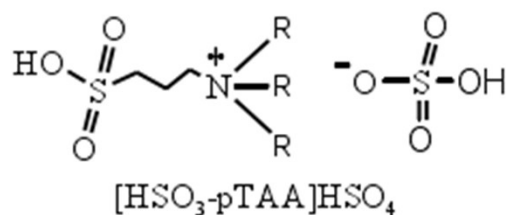
II



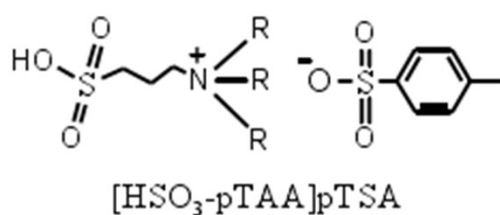
III



IV



V



VI

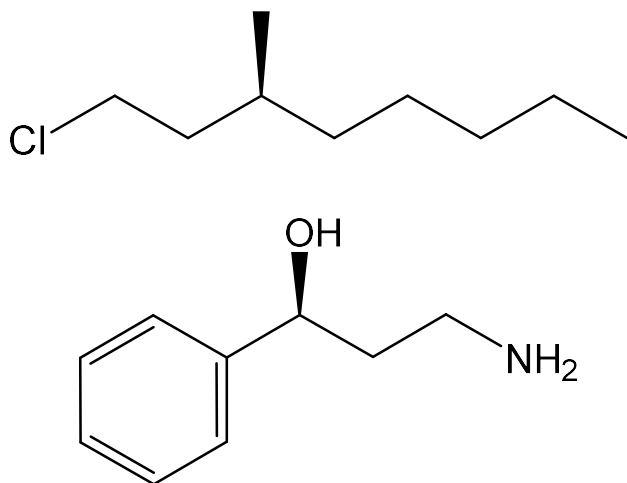
一、离子液体无味、不燃，其蒸汽压较低，因此可用在高真空体系中，同时可减少因挥发而产生的环境污染问题；

二、离子液体对有机和无机物都有良好的溶解性能，可使反应在均相条件下进行，同时可减少设备体积；

三、可操作温度范围宽（-40 ~ 300℃），具有良好的热稳定性和化学稳定性，易与其它物质分离，可以循环利用；

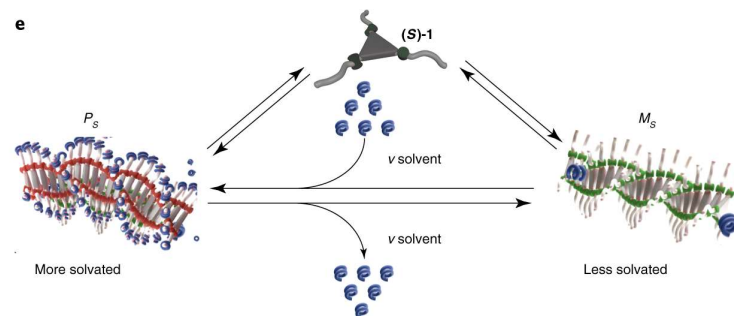
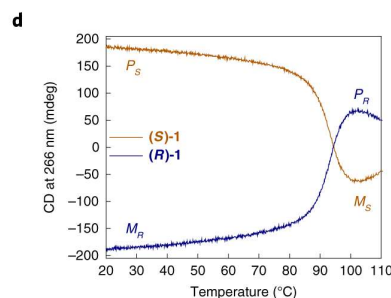
四、表现出 Lewis、Franklin 酸的酸性，且酸强度可调。

特殊的溶剂：手性溶剂



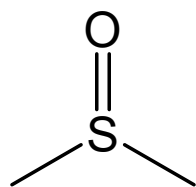
科顿效应 (Cotton Effect)。是当直线偏振光透过旋光性物质时产生偏转的现象。由于旋光性物质能使左旋与右旋圆偏振光的传输速度改变，形成不同折射率，故此左、右旋偏振光透过旋光性物质后形成偏转角，即发生偏转现象。

科顿效应分正、负两种，可由**圆二色谱**的符号或根据旋光色散曲线的峰位来确定：当圆二色性谱带的符号为正值或者正的旋光色散峰在较长波长方向时，称为正的科顿的效应；当圆二色性谱带的符号为负值或者正的旋光色散峰在较短波长方向时，称为负的科顿效应。



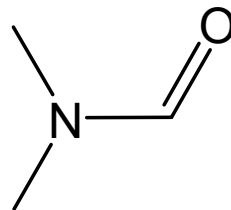
Nat. Chem. 2021, **13**, 200–207

特殊的溶剂：高沸点溶剂



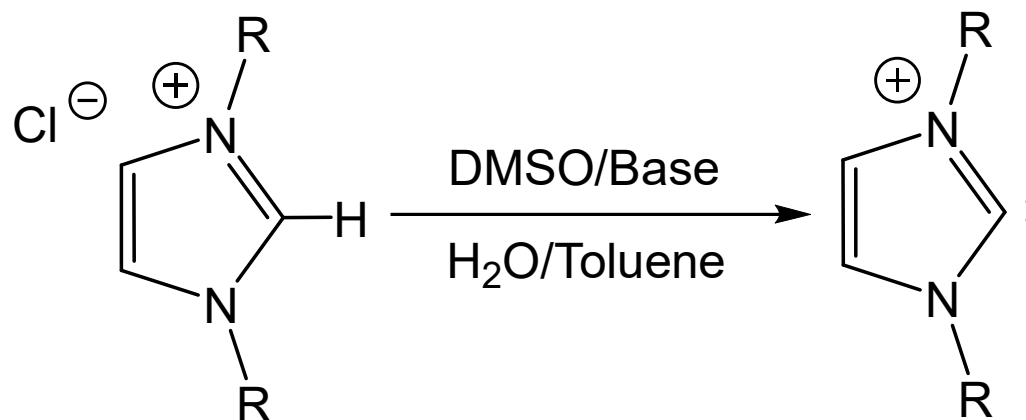
DMSO

bp 189°C

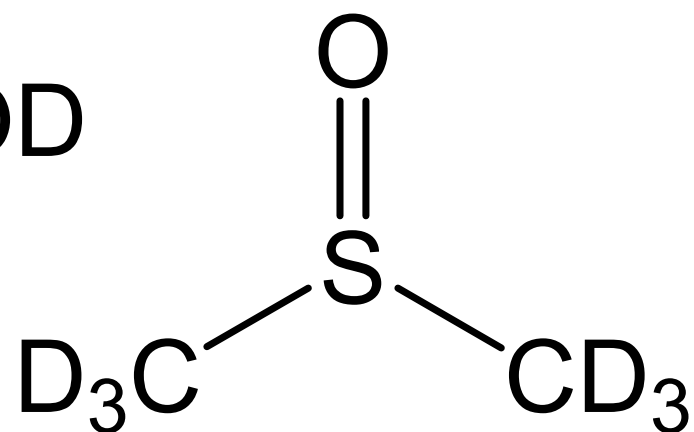
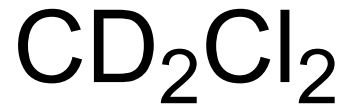
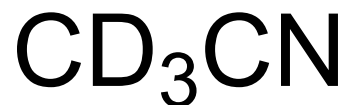
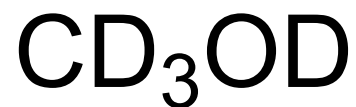
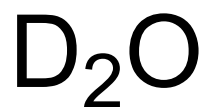


DMF

bp 153°C



特殊的溶剂：氘代溶剂



超临界流体

- 一般而言，处在临界温度（ T_c ）和临界压力（ P_c ）之上的流体，被称作超临界流体。超临界流体不但具有与液体相近的溶解能力和传热系数，而且具有与气体相近的粘度系数和扩散系数。除此之外，在超临界附近，压力的微小变化可以导致密度的巨大变化，而密度又与粘度、介电常数、扩散系数和溶解能力相关，因此，可以通过调节超临界流体的压力来改变它的物化性质。

超临界水

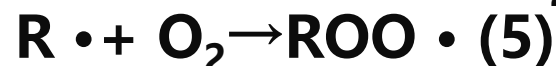
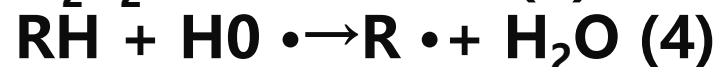
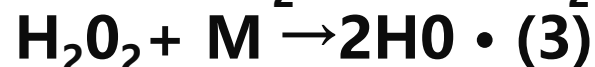
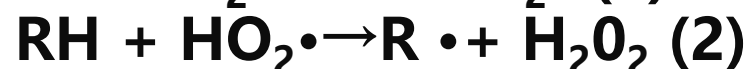
水在临界点 ($T_c=374.2^{\circ}\text{C}$, $P_c=22.1\text{MPa}$) 附近, 水的性质发生显著的变化, 称为**超临界水** (SCW, SCH_2O) 和**近临界水** (NCW), 它们**对有机物及许多气体**显示出非常好的溶解能力, 通过调节温度和压力, SCW和NCW的密度, 介电常数、离子积、粘度等物理性质可以连续改变, 从而达到控制反应速率, 提高选择性的目的。

超临界流体

1) 超临界水的氧化反应

超临界水氧化(supercritical Water Oxidation, 简称SCWO)技术。超临界水氧化技术的氧化反应路径和反应机理是人们关注的问题。Akiya等人认为, 在SCWO 过程中, 与高温燃烧的机理类似, **主要是自由基氧化机理。**

如下所示



超临界流体

过氧化物通常分解生成分子较小的化合物，这种断裂迅速进行直至生成甲酸或乙酸为止，甲酸和乙酸继续被氧化，最终转化为 CO_2 和水。M 为反应体系中的碰撞基团，主要为水。在SCWO 过程中，由于水分子的参与，使得过程中有反应活性很高的自由基中间体产生，它们通常对总的反应动力学影响较大。

超临界流体

2)超临界水的水解反应

人们对有机化合物在超(亚)临界水中的水解, 做了较多的研究。超(临)临界水中的水解反应是非常重要的有机化学反应。反应一般在水临界点附近的亚临界区和超临界区进行, 水既作为反应介质同时又参与反应。水解名义上是酸 / 碱催化, 但是在纯超(亚)临界水中, 从实验数据得出, 实际上是水自电离出的H起主要的催化作用。由于水具有提供氢的能力, 因此对于水解产物的分布有很大的影响。在自由基化学的链终止反应中, 具有加氢的作用, 因此, 在碳氢化合物或者聚酯的水解中, 能够改变其选择性, 形成大分子量的产物。

溶剂—使用注意事项

乙醚、酒精、丙酮、二硫化碳、苯等有机溶剂易燃，实验室不得存放过多，**切不可倒入下水道**，以免集聚引起火灾；**苯、四氯化碳、乙醚(沸点34.6°C)、硝基苯**等蒸汽经常久吸会使人嗅觉减弱，必须高度警惕；有机溶剂能穿过皮肤进入人体，应避免直接与皮肤接触。

溶剂—毒性分类

一类溶剂：应避免。致癌物；备受怀疑的致癌物；环境危害物：苯， CCl_4

二类溶剂：设定残余量，限量使用。非基因性动物致癌物；可能导致不可逆中毒，比如神经性中毒，畸形；可能导致其他可逆性中毒

CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$], CH_3NO_2 , CH_3COOH , 吡啶, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CN

三类溶剂：低毒。对人体有潜在毒性，可以接触，但不超过50mg/day。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COCH_3 , DMSO [$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$], $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

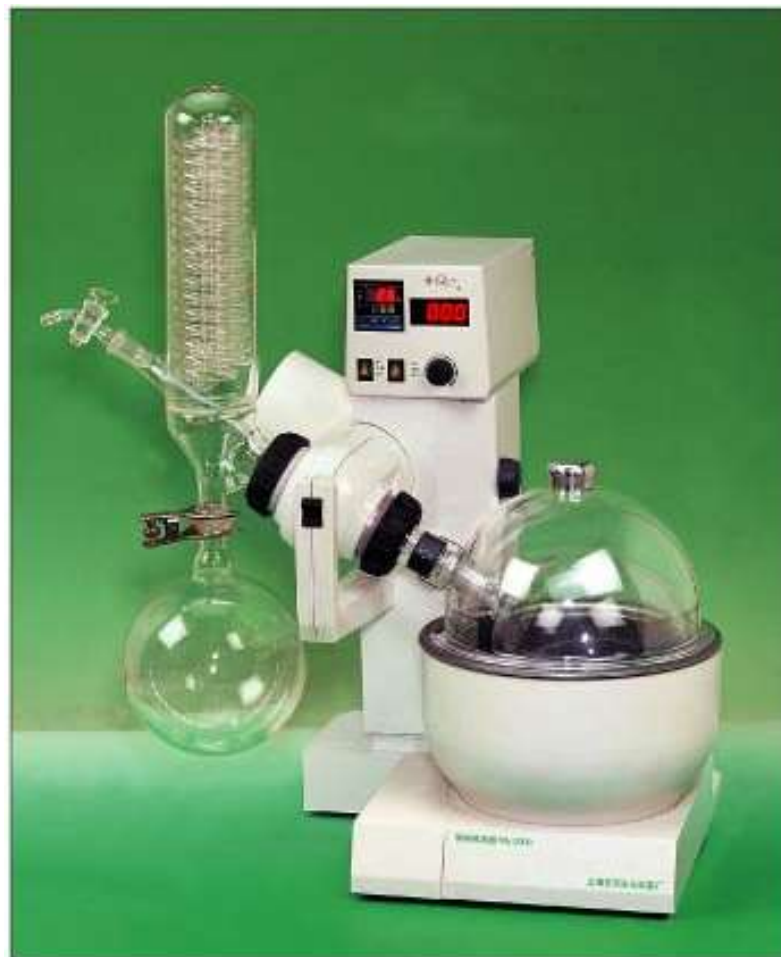
溶剂的干燥



分子筛/**Na/NaH/CaH₂**



溶剂的回收-旋转蒸发仪（丙酮/乙醇）



本节作业 (2024-03-12)

- (1) 合成反应选择溶剂时应考虑哪些因素?依据哪些原则?
- (2) 举例说明什么叫溶剂的拉平效应及区分效应?
- (3) 什么是超酸? 举1-2例超酸并说明其形成过程。