

SOLVENTS IN ORGANIC CHEMISTRY

V. V. MOSKVA

The role of solvents in organic reactions is considered. Solvents are active participants in chemical processes and influence the direction, the rate of reactions and product yield.

Рассмотрено влияние растворителей на протекание реакций в органической химии. Растворители являются активными участниками химического процесса, определяя направление реакции, ее скорость и выход продуктов реакции.

РАСТВОРИТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. В. МОСКВА

Казанский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее большинство реакций в органической химии осуществляется в жидкой фазе, преимущественно в растворах. Даже в тех случаях, когда растворитель формально не вводится в реакционную среду, есть все основания говорить, что процесс протекает в присутствии растворителя, роль которого выполняют один из исходных реагентов (в начальный период) или продукты реакции по мере их накопления. Так что взаимодействие основных участников химических реакций (субстрат и реагент) всегда протекает в присутствии третьего реагента (растворителя).

Исторически применение растворителей уходит во времена алхимии, и первым веществом, признанным в качестве растворителя, была вода. Длительный процесс поиска универсального растворителя (растворяющего все вещества), хотя и не увенчался полным успехом, привел к открытию многих новых растворителей, новых реакций, а также известного химического правила — подобное растворяется в подобном. Первоначально химики-органики рассматривали растворитель как инертную среду, смягчающую процесс взаимодействия реагентов, особенно в случае экзотермических реакций. Лишь в конце прошлого столетия, начиная с классических работ Н.А. Меншуткина (1890 год), показано, что реакции нельзя отделять от среды, в которой они проводятся. Уже само образование раствора является прежде всего химическим процессом. Растворитель выступает в роли активного участника химического процесса, оказывая существенное влияние на скорость, селективность, а иногда и направление реакции. И вот уже целое столетие проблема влияния растворителя (эффект среды) на течение химической реакции является основным содержанием исследований в физической органической химии. Накопленный к настоящему времени конкретный экспериментальный материал и его научная трактовка позволяют рассматривать растворитель как средство управления химическим процессом. Выбор растворителя для конкретной реакции имеет строгое научное обоснование.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ И РАСТВОРИТЕЛЕМ

Раствор — это однофазная (гомогенная) система переменного состава, образованная не менее чем двумя независимыми компонентами (растворитель

и растворенное вещество). Гомогенная система характеризуется отсутствием поверхностей раздела между отдельными частями раствора, одинаковым составом и свойствами по всему объему раствора. При проведении химических реакций раствор представляет собой многокомпонентную систему (субстрат, реагент, растворитель, продукты основной и побочных реакций), состав которой меняется по ходу реакции. Возникающие межмолекулярные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем могут как ускорять, так и замедлять процесс химического взаимодействия. В конденсированной фазе (в отличие от реакций в газовой фазе) подвижность молекул ограничена.

До обсуждения вопросов, связанных с вмешательством растворителя в процесс химического взаимодействия, кратко рассмотрим сущность химической реакции и основные факторы, влияющие на ее протекание. Химической реакцией считают любое изменение вещества, при котором разрываются или образуются связи между атомами. Химическую реакцию рассматривают и как процесс перераспределения валентных электронов. Для того чтобы реакция произошла спонтанно, необходимо, чтобы свободная энергия продуктов была меньше свободной энергии реагентов (ΔG должно быть отрицательно). Реакции всегда протекают при условии высвобождения свободной энергии, молекулы стремятся к состоянию с наименьшей возможной потенциальной энергией. Свободная энергия складывается из двух компонентов: энтальпии H и энтропии S , связанных уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энтальпии можно рассчитать суммируя энергии всех разрывающихся связей и вычитая из этой суммы энергии всех образующихся связей, учитывая все изменения в энергии резонанса, напряжения или сольватации. Изменение энтропии совершенно иное, оно относится к разупорядочиванию системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия. В реагирующих системах энтальпия спонтанно уменьшается, тогда как энтропия спонтанно растет. Влияние энтропии на большинство реакций мало, и определяющим фактором становится изменение энтальпии. Энтропийный фактор становится существенным, если в процессе реакции образуются газообразные продукты или увеличивается число молекул. Значение энтропии увеличивается с ростом температуры, что вытекает из приведенного выше уравнения, в котором энтропийный член прямо пропорционален абсолютной температуре, тогда как энтальпия от нее не зависит.

Между растворенным веществом и растворителем устанавливаются межмолекулярные взаимодействия с участием разных по природе сил, объединенных общим понятием “сольватация” (термин введен И.А. Каблуковым в 1891 году). Различают две группы межмолекулярных сил: 1) силы, обуслов-

ленные электростатическим (неспецифическим) взаимодействием. Сюда относятся ориентационные, индукционные и дисперсионные силы; 2) силы, обусловленные химическим (специфическим) взаимодействием, в результате которого образуются комплексы различной степени прочности: донорно-акцепторные с переносом заряда или водородной связью. Эти взаимодействия относятся к типу кислотно-основных с характерными для них закономерностями. Такого типа взаимодействия растворителя с веществом называют специфической сольватацией.

Вклад в общую сольватацию ее физической (общей для всех систем) и химической (специфической, свойственной данной системе) составляющих является неоднозначным. В одних случаях преобладает первая составляющая, а второй можно пренебречь. При наличии сильных химических взаимодействий между растворенными частицами и молекулами растворителя можно пренебречь физической составляющей сольватации. Из всей массы различных эффектов, входящих в понятие сольватации, часто наиболее важными оказываются слабые специфические взаимодействия — водородные связи между растворителем и реагентами.

При сольватации вокруг каждой находящейся в растворе молекулы или иона образуется оболочка из прочно связанных молекул растворителя. При этом различают понятия первичной и вторичной сольватации. Первичная сольватная оболочка состоит из молекул растворителя, настолько прочно связанных с частицей растворенного вещества (“прилипших” к ней), что они совместно совершают движение в растворе. Вторичная сольватная оболочка обусловлена электростатическим взаимодействием молекул растворителя с первично сольватированной частицей. Эта оболочка в движении частицы не участвует. Сольватацию в случаях, когда растворителем служит вода, называют гидратацией. В качестве примера на рис. 1 (по [1]) в очень упрощенном виде представлена картина взаимодействия между ионами и растворителем, молекулы которого обладают постоянным дипольным моментом.

Сольватация растворенной частицы сопровождается изменением электронного строения как этой частицы, так и молекул растворителя, а также приводит к изменению энтальпии и энтропии. При переходе молекулы в раствор и последующей сольватации ее энергия Гиббса понижается. Чем больше теплота (энтальпия) взаимодействия растворенного вещества с растворителем, тем больше при прочих равных условиях растворимость вещества в данном растворителе. Некоторые сольваты характеризуются довольно высокой прочностью (энтальпии сольватации могут приближаться к энергиям связей — 100–400 кДж/моль). Такие сольваты могут быть выделены (гидраты, алкоголяты, эфиры или аммиакаты преимущественно неорганических субстратов).

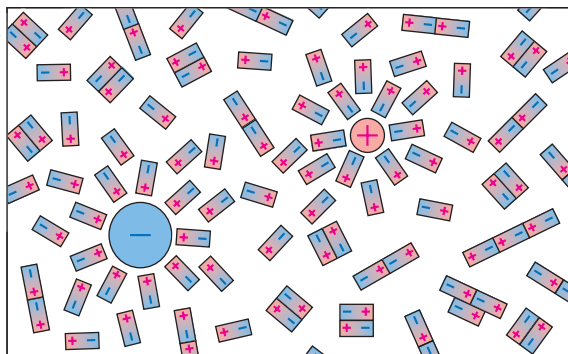


Рис. 1. Сольватация ионов в растворителе, состоящем из биполярных молекул. На самом деле биполярные молекулы несут частичные заряды δ^+ и δ^-

В некоторых случаях взаимодействия между растворителем и растворенным веществом настолько сильны, что они облегчают гетеролитический распад молекулы на ионы. Последние вначале находятся в единой сольватной оболочке — в клетке из молекул растворителя. Две частицы, ранее находившиеся в растворе раздельно, могут оказаться в одной клетке в результате диффузии. В такой клетке и протекает химическая реакция между веществами в растворе. Время пребывания частиц в клетке 10^{-8} – 10^{-11} с. Если за это время реакция не осуществляется, то частицы успевают выйти из клетки в объем растворителя.

Сольватации подвергаются не только исходные соединения, но и промежуточные и конечные продукты химических реакций, протекающих в растворах. Сольватация существенным образом сказывается на реакционной способности частиц. Для того чтобы произошла реакция, необходима энергия, разрушающая сольватную оболочку реагирующих молекул. Сольватация промежуточных и конечных продуктов может дать выигрыш в энергии, стимулирующий ход химической реакции.

СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В качестве растворителей в органической химии используется около 300 жидкостей, являющихся органическими и неорганическими соединениями, однако наиболее часто применяются лишь несколько десятков жидкостей. До настоящего времени не создано единой универсальной системы классификации растворителей. Их классифицируют на основе физических или химических свойств и способности сходным образом воздействовать на ход химического процесса. Есть несколько подходов к классификации растворителей, и все они относительны. Прежде всего отметим те свойства растворителей, которые положены в основу их классификации, свойства, благодаря которым растворитель становится активным участником химического процесса.

Из физических характеристик одной из важнейших является диэлектрическая проницаемость ϵ (величина, показывающая, во сколько раз уменьшается сила электростатического взаимодействия частиц, находящихся в некоторой среде, по сравнению с вакуумом). По величине ϵ различают растворители с высокой (>50), средней (12–50) и низкой (<12) диэлектрической проницаемостью. При увеличении ϵ растворитель становится, как правило, более полярным. В группу высокополярных растворителей входят вода, пропиленкарбонат, гидразин, формамид, серная кислота. Из среднеполярных растворителей прежде всего следует назвать спирты, ацетон, нитрометан, нитробензол, ацетонитрил, диметилсульфоксид. Неполярные растворители — углеводороды, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол. Характеристикой, имеющей прямое отношение к полярности растворителя, является дипольный момент μ (измеряется в дебаях, Д), являющийся векторной суммой диполей связей в молекулах. Теория диэлектрической проницаемости показывает, что это свойство (ϵ) связано с дипольным моментом жидкости (μ) и в общем случае наблюдается симбатность изменения этих величин. Диэлектрическая проницаемость из физических характеристик является доминирующей. Из других физических характеристик учитывают вязкость (оказывает влияние на процессы переноса в растворах), плотность (при расчете термодинамических характеристик жидких систем), электропроводимость (электрохимические процессы). Такие физические константы, как температуры кипения и плавления, определяют температурный режим процесса и легкость удаления растворителя от продуктов реакции.

С учетом химических свойств в основу первого признака классификации положены кислотно-основные свойства растворителей. Рассмотрению кислотно-основных свойств органических веществ посвящена публикация автора [9]. Так как практически все реакции в органической химии могут быть рассмотрены с позиций кислотно-основных взаимодействий, такой подход к оценке растворителей является важнейшим. Взаимодействия в системе растворитель — растворенное вещество от начала процесса и до его завершения могут быть рассмотрены как кислотно-основные (донорно-акцепторные). Поэтому самая общая система классификации растворителей предусматривает разделение их на два обширных класса: донорные (основные) и акцепторные (кислотные). Относительность такого деления очевидна, так как способность молекул растворителя отдавать или принимать от партнера электронную пару зависит от свойств как растворителя, так и растворенного вещества. Довольно обширная группа растворителей (вода, спирты) часто выступает в роли как электронодонора, так и электроноакцептора (проявляет амфотерный характер). Общим признаком донорных растворителей является преимущественная сольватация катионов как

частиц, характеризующихся дефицитом электронов. Акцепторные растворители преимущественно сольватируют частицы с избытком электронов (анионы). Кислотно-основное взаимодействие растворителя с растворенным веществом чаще ограничивается образованием гетеромолекулярного ассоциата (сольвата). В группу донорных растворителей попадают N-основания (амины, амиды), O-основания (простые и сложные эфиры, спирты, альдегиды и кетоны), S-основания (тиоэфиры, тиоспирты, сульфоксиды), P-основания (производные трехвалентного фосфора).

Акцепторные растворители разделяются на протонные и апротонные. Первые могут отдавать протон, то есть могут быть протонодонарами (минеральные кислоты, карбоновые кислоты, спирты, фенолы, хлороформ, пентахлорэтан). Апротонные кислотные растворители, проявляя кислотный характер, тем не менее не могут выступать в качестве протонодоноров (галогениды элементов III–IV групп Периодической системы, уксусный ангидрид, нитробензол, нитрометан). Поскольку в процессах специфической сольватации большой вклад вносят водородные связи, предложена еще классификация растворителей по их способности к образованию H-связи.

При характеристике растворителей по их донорно-акцепторным свойствам не следует эти свойства априорно связывать с их кислотностью и основностью, определяемыми на основании электронного строения молекул растворителя. Донорность или акцепторность растворителя определяются только характером их взаимодействия в системе растворитель — растворенное вещество. Количественно донорные или акцепторные свойства растворителей определяются соответственно донорными или акцепторными числами. В качестве меры основности — донорного числа выбирают теплоту, выделяющуюся при смешении моля растворителя с молем довольно сильной апротонной кислоты — пятихлористой сурьмы SbCl_5 . Акцепторные числа растворителей определяют по химическому сдвигу ядра фосфора в ЯМР-спектрах растворов оксида триэтилфосфина $\text{O}=\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в данном растворителе. Шкалы донорных и акцепторных чисел основаны на совершенно различных признаках и поэтому не могут служить для характеристики кислотности и основности растворителя. В табл. 1 для наиболее распространенных растворителей приведены параметры, в первую очередь определяющие поведение растворителя как реакционной среды.

В свете донорно-акцепторных взаимодействий образование молекулярных комплексов (сольватов) можно представить как взаимодействие кислоты Льюиса с основанием Льюиса. Прочность сольватов будет определяться не только кислотностью или основностью растворителя, но и в соответствии с концепций ЖМКО: жесткие кислоты предпочти-

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость (ϵ), дипольный момент (μ , D), донорные и акцепторные числа наиболее распространенных растворителей

Растворитель	ϵ	μ , D*	Донорное число	Акцепторное число
Ацетон	20,7	2,7	17,0	12,5
Ацетонитрил	37,5	3,5	14,1	18,9
Бензол	2,3	0,0	3,5	8,2
Вода	78,5	1,8	18,0	54,8
Гексан	1,9	0,0	0,0	0,0
Диметилсульфоксид	48,9	3,9	28,9	19,3
Диметилформамид	36,7	3,8	26,6	16,0
Диоксан	2,2	0,4	14,8	10,8
1,2-Дихлорэтан	10,4	1,75	0,0	16,7
Диэтиловый эфир	4,2	1,25	19,2	3,9
Метанол	32,6	1,65	19,0	41,5
Нитробензол	34,8	4,0	8,1	14,8
Нитрометан	38,6	3,1	2,7	20,5
Пиридин	12,3	2,2	33,1	14,2
Пропиленкарбонат	65,1	5,0	15,1	18,3
Сульфолан	44,0	4,8	14,8	19,2
Тетрагидрофуран	7,4	1,7	20,0	8,0
Тетрахлорметан	2,2	0,0	0,0	8,6
Уксусная кислота	6,2	1,5	15,0	52,9
Формамид	109,5	3,4	24,0	39,8
Хлористый метилен	8,9	1,5	1,0	20,4
Этанол	24,3	1,7	19,6	37,9
Этилацетат	6,0	1,85	17,1	9,3

* В системе СИ $1\text{D} = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

тельно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

Несмотря на сравнительно большой выбор растворителей, индивидуальный растворитель не всегда способен обеспечить оптимальные условия проведения конкретной реакции. Из изложенного следует, что влияние растворителя на протекание химического процесса определяется прежде всего двумя его характеристиками: донорно-акцепторными (кислотно-основными) свойствами и диэлектрической проницаемостью. Подбор растворителя для конкретного процесса проводится в первую очередь с учетом этих характеристик. В случаях, если индивидуальный растворитель не может обеспечить удовлетворительного сочетания этих характеристик, выход находят в применении смешанных растворителей. Комбинируя растворители и их соотношения, можно подобрать смешанный растворитель с заданными характеристиками как по диэлектрической проницаемости, так и по донорно-акцепторным свойствам. Обращаясь к смешанным растворителям, можно влиять и на другие свойства (вязкость, летучесть, электропроводность).

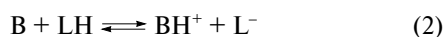
РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Героям русских народных сказок часто приходилось выполнять три желания. Если бы эти желания формулировал химик-синтетик, то они звучали бы примерно так: хочу, чтобы: а) реакция протекала в нужном направлении, б) был обеспечен максимальный выход продуктов реакции, в) реакция протекала с достаточной скоростью. По существу этот скромный перечень и выражает предел мечтаний любого химика-синтетика, как научного работника, так и производственника.

Если реализовать эти задачи в полном объеме химику-практику не всегда удастся, то по крайней мере они являются ориентиром при осуществлении любого химического процесса. Успех зависит от многих факторов: удачный выбор метода синтеза или аппаратурного оформления, подбор катализатора, оптимальный температурный режим, чистота исходных, некоторые тактические приемы. И далеко не в последнюю очередь успех будет зависеть от удачного выбора растворителя.

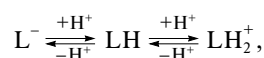
Роль растворителя на течение химической реакции надо связывать с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия (исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции). В процессах сольватации может происходить перераспределение электронной плотности, что должно приводить к ослаблению или упрочнению химических связей. Так, полярные растворители, облегчающие разделение зарядов, благоприятствуют реакциям, включающим гетеролитическое расщепление. Неполярные растворители, напротив, благоприятствуют радикальным реакциям. Растворители кислотного характера благоприятствуют протеканию реакций электрофильного типа с образованием карбокатиона. Из-за кислого характера растворитель способен сольватировать нуклеофильные анионы и может также облегчать анионоидный отрыв при реакциях замещения. Если растворитель будет связывать катион, оставляя анион несольватированным, то он должен сильно стимулировать нуклеофильные реакции. Ниже приведены конкретные примеры влияния растворителей на ход химического процесса.

Влияние растворителя на кислотно-основное равновесие. Напомним, что кислотность или основность реализуются в присутствии партнера, способного проявлять противоположные свойства. Сила кислот и оснований зависит от среды, в которой они растворены. Представим схемы ионизации кислоты АН и основания В в амфотерном протонном растворителе LH :



Поскольку кислотно-основные равновесия всегда сдвигаются в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания, нетрудно убедиться, что повышение основности растворителя LH (1) или его кислотности (2) будет сдвигать равновесия (1), (2) вправо. Известно, что в водных растворах карбоновые кислоты слабо ионизированы, но в более основном жидком аммиаке они ионизированы практически полностью. То есть эффективная сила кислоты тем выше, чем выше сродство среды к протону.

Так как амфотерные протонные растворители находятся в равновесии одновременно со своей сопряженной кислотой и своим сопряженным основанием



то такие растворители ограничивают силу кислот и оснований уровнем силы их сопряженных ионов. В примерах (1), (2) кислотность кислоты АН и основность основания В не могут быть выше соответственно кислотности иона лиония LH_2^+ и основности лиата-иона L^- (лиония-ион и лиата-ион – соответственно катион и анион, образующиеся при автоионизации растворителя). В водной среде кислотность и основность растворенных соединений будут ограничиваться соответственно кислотностью и основностью ионов H_3O^+ и OH^- . Чем ниже константа автопротолиза растворителя, тем более сильные кислоты и основания могут существовать в этом растворителе.

Можно подвести итог: в данном растворителе более ионизированные кислота или основание являются и более сильными. Однако если определять индикатором кислотность растворов одной и той же кислоты в разных растворителях, то довольно неожиданно можно обнаружить, что наиболее кислым будет тот раствор, в котором кислота ионизирована в наименьшей степени. Например, раствор хлороводорода в бензоле оказывается более сильной кислотой, чем в воде, хотя в бензоле HCl ионизирован в очень небольшой степени, а в воде – практически полностью. Дело в том, что в водном растворе индикатор, присоединяя протоны, должен конкурировать с водой, а в бензольном растворе он конкурирует с более слабым основанием Cl^- . Менее сольватированный протон оказывается более агрессивным.

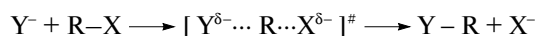
Не только кислотность или основность растворителя будут определять степень ионизации растворенных веществ. Важную роль играют диэлектрическая проницаемость растворителя и его способность сольватировать ионы. В этом смысле вода обладает высокой ионизирующей способностью. Рассмотренный подход является базовым, так как любой химический процесс в растворах может быть описан с позиций кислотно-основных взаимодействий,

особенно если растворители способны образовывать водородные связи.

Влияние растворителя на скорость реакций и состояние химического равновесия удобно рассмотреть основываясь на теории переходного состояния (активированного комплекса). Согласно классической теории кинетики реакций Аррениуса, превращению исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) должно предшествовать преодоление ими некоторого энергетического барьера (энергии активации). То есть на пути превращения (ИР \rightarrow ПР) наблюдается образование переходного состояния (ПС), отличающегося от ИР и ПР высокой свободной энергией (рис. 2). Разница свободных энергий ПС и ИР (ΔG^\ddagger) называется энергией активации. Чем меньше ΔG^\ddagger , тем выше скорость реакции.

Согласно постулату Хэммонда, структура ПС должна быть похожей на исходные или конечные продукты. В ПС намечаются разрыв старых и образование новых связей, то есть происходит перераспределение электронной плотности с изменением характера сольватации растворителем и уровня свободной энергии. Если смена растворителя приведет к усилению сольватации преимущественно ПС, не меняя характера сольватации ИР (рис. 2, 1), тогда энергия активации понизится на величину $\Delta G^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger$, что будет способствовать увеличению скорости реакции. Если же растворитель будет преимущественно сольватировать ИР, то ΔG^\ddagger будет возрастать, а скорость реакции снижаться. Учитывая структуру всех партнеров по химическому взаимодействию с помощью растворителя можно активно вмешиваться в ход процесса. Например, один из вариантов реакции нуклеофильного замещения меж-

ду анионом и малополярной молекулой может быть представлен схемой



В исходном реагенте заряд сконцентрирован, а в переходном состоянии рассеян. Поэтому исходное состояние будет лучше сольватироваться жесткими протонными растворителями, а переходное — мягкими биполярными растворителями.

Для обратимых реакций (ПР \rightarrow ИР) (рис. 2) энергетический барьер будет состоять из суммы энергий $\Delta G^\ddagger + \Delta G$. С помощью растворителей можно активно влиять и на состояние химического равновесия.

Кроме рассмотренного влияние растворителя на скорость химического процесса объясняют также с позиций кислотного и основного катализа. Особенности органических реакций состоит в том, что они редко протекают однозначно. Часто основному направлению сопутствуют несколько альтернативных. И у каждого из них свое ПС с соответствующей энергией активации. Естественно, что направление с минимальной энергией активации и будет определяющим. Поэтому подбор растворителя должен быть направлен на достижение максимальной сольватации ПС желаемого направления.

Влияние растворителя на выход продуктов реакции будет определяться совокупным эффектом рассмотренного выше. Даже ограниченное число рассмотренных примеров указывает на то, что роль растворителя в химическом процессе является одним из важнейших факторов управления последним. Многие исследователи считают влияние неспецифической и специфической сольватации не менее важными факторами, чем, например, электронные влияния заместителей на скорость реакции и ее направление. Подбирая растворитель для конкретного процесса надо учитывать природу исходных реагентов, возможный механизм протекающей реакции, предположительную природу переходного состояния и ориентировочно оценить возможные схемы специфических взаимодействий. В случае многостадийного синтеза для каждой стадии приходится подбирать свой растворитель. Вековой опыт применения растворителей в органической химии привел к широким обобщениям, на основании которых сформулированы определенные рекомендации по применению растворителей для наиболее часто осуществляемых реакций (табл. 2).

При этом не следует забывать, что индивидуальные растворители не всегда могут обеспечивать оптимальную среду для осуществления химического процесса. В ряде случаев смесевые растворители могут лучше соответствовать параметрам растворяемых веществ. Планируя проведение эксперимента следует серьезно относиться к выбору растворителя. И если вы получили неудовлетворительный результат, повторите эксперимент в другом растворителе.

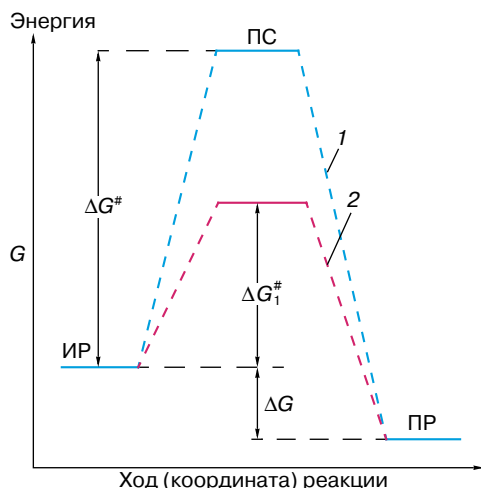


Рис. 2. Диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе реакции: 1 — до смены растворителя, 2 — в растворителе, сольватирующем преимущественно ПС

Таблица 2. Растворители, рекомендуемые в качестве реакционной среды для некоторых важных химических реакций [1]

Растворитель	Реакция												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ацетон	+							+	+				
Ацетонитрил		+											
Бензол								+	+				
Вода	+						+			+		+	+
Диметилсульфоксид		+											
Диметилформамид		+										+	
1,4-Диоксан					+			+	+	+			+
1,2-Дихлорэтан						+							
Диэтиловый эфир								+	+		+		
Метанол	+						+			+			
Нитробензол			+	+	+	+							+
Нитрометан		+				+							
Петролейный эфир					+	+							
Пиридин							+						+
Серная кислота				+	+							+	+
Сульфолан		+				+							
Тетрагидрофуран									+		+		
Тетрахлорметан			+	+	+			+					
Уксусная кислота	+		+	+	+		+	+		+		+	+
Хлористый метилен				+					+				
Хлороформ								+	+				
Этанол	+						+		+	+		+	
Этилацетат										+			

Реакции: 1 – типа S_N1 , 2 – типа S_N2 , 3 – галогенирование, 4 – нитрование, 5 – сульфирование, 6 – Фриделя–Крафтса, 7 – азосочетание, 8 – эпексидирование, 9 – Дильса–Альдера, 10 – каталитическое гидрирование, 11 – Гриньяра, 12 – диазотирование, 13 – окисление

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение растворителей в органической химии не ограничивается только их участием в проведении химических реакций. Велика роль растворителей в очистке органических соединений (кристаллизация, экстракция, препаративная хроматография) и их идентификации с помощью спектральных методов. В каждом из этих направлений предъявляются свои специфические требования к

растворителям. Объем публикации позволил автору рассмотреть лишь участие растворителя непосредственно в осуществлении химического процесса и то на качественном уровне, не приводя достаточного физико-химического обоснования. По данному вопросу имеется много монографической литературы. Заинтересовавшиеся этой проблемой могут почерпнуть много полезного, в том числе восполнить физико-химический аспект обсуждаемого вопроса, в фундаментальной монографии К. Райхардта [1] и других источниках, приведенных в списке литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
2. Райхардт К. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.
3. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.
4. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 283 с.
5. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. М.: Знание, 1988. 46 с.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексобразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 25 с.
7. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
8. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе: Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
9. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 33–40.
10. Москва В.В. Водородная связь в органической химии // Там же. 1998. № 2.

* * *

Виктор Владимирович Москва, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Казанского государственного технологического университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик Республики Татарстан. Область научных интересов – органическая химия и химия фосфорорганических соединений. Автор более 400 научных работ.