

6.2 I SOLVENTI

Diego Savoia

Principi generali

Le reazioni organiche sono generalmente condotte in soluzione, in quanto la fase gassosa non è il mezzo di reazione adatto per la maggior parte dei composti organici, che sono relativamente non volatili. In fase gassosa possono essere condotte reazioni non ioniche, ovvero che procedono senza separazione o dispersione di carica durante il processo di attivazione, ad esempio reazioni di scissione omolitica di perossidi o la cicloaddizione bimolecolare del ciclopentadiene. In tali reazioni i reagenti neutri sono convertiti in prodotti neutri, e le energie di attivazione e le costanti di velocità specifiche determinate in fase gassosa ed in soluzione sono dello stesso ordine di grandezza.

In pochi casi è stata studiata la reattività di ioni verso molecole organiche in fase gassosa, in tal caso il confronto tra la corrispondente reazione in soluzione ha permesso di quantificare l'effetto della solvatazione sulla velocità di reazione: in una tipica reazione S_N2 ($Cl^- + CH_3Br$), la velocità di reazione in fase gassosa è 10^{10} volte superiore alla velocità della reazione in acetone e 10^{15} volte a quella in acqua, a causa dell'interazione ione-solvente.

Certe reazioni possono essere condotte in assenza di solvente, se i reagenti sono liquidi o comunque miscibili tra di loro: Nel caso in cui i reagenti siano entrambi solidi, il solvente ha la funzione essenziale di mezzo per condurre la reazione in fase omogenea, anche se molte reazioni possono essere condotte efficacemente e più selettivamente nello stato solido che nello stato liquido, poiché le molecole in un cristallo sono ordinate in modo più regolare e compatto. La possibilità di condurre reazioni senza solvente presenta vantaggi di ordine economico e pratico e riduce certamente l'inquinamento; questi fattori sono importanti specialmente nell'industria. Il solvente, però, può essere utile anche solo come diluente, permettendo ad esempio un maggiore controllo di reazioni esotermiche, ed in molti casi è utile o necessario, perché assume la funzione di attivare i processi chimici.

Per predisporre adeguatamente una reazione occorre scegliere i reagenti giusti, l'apparecchiatura adatta e la temperatura appropriata, ed anche il solvente. Ciò rende necessaria la conoscenza della reattività chimica del solvente, per evitare reazioni indesiderate tra soluto (reagente) e solvente, tranne che nelle reazioni in cui il solvente è anche un reagente (solvolisi). Ad esempio, non si possono effettuare reazioni di condensazione in solventi contenenti una funzione carbonilica (acetone), né reazioni di idrolisi in solventi quali acetato di etile e acetonitrile. È bene ricordare che litio alchili e radicali arilici reagiscono a temperatura ambiente con solventi eteri, come il tetraidrofurano. È quindi necessario conoscere alcune regole generali e principi-guida per questa scelta, talora difficile.

I seguenti criteri possono essere usati nella scelta del solvente come mezzo di reazione e per studi cinetici:

- 1) massimo intervallo tra punto di fusione (congelamento) e punto di ebollizione;
- 2) stabilità chimica e termica in questo intervallo di temperatura;
- 3) buona solubilità di reagenti e prodotti (talvolta, al contrario, l'insolubilità del prodotto);
- 4) compatibilità con i metodi analitici usati per seguire la reazione;
- 5) generalmente un alto grado di purezza.

I solventi

385

Altri fattori possono avere un ruolo: prezzo, possibilità di riciclo, viscosità, miscibilità con altri diluenti, infiammabilità, esplosività, tossicità, azione corrosiva. I solventi comunemente usati in alcune importanti reazioni chimiche sono riportati in Volume II insieme alle principali proprietà fisiche, quali punto di fusione, punto di ebollizione, densità, indice di rifrazione n , costante dielettrica ϵ , momento di dipolo μ .

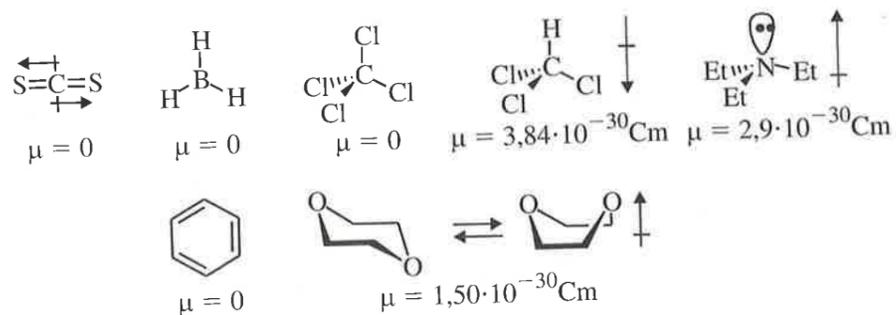
Il solvente ha un ruolo chiave anche nelle fasi di separazione e purificazione del prodotto di reazione (estrazione, cristallizzazione, cromatografia), e di analisi (identificazione del composto, determinazione della purezza) mediante i comuni metodi spettroscopici (IR, UV, NMR); per tali aspetti il lettore è rimandato ai capitoli specifici.

Interazioni ione-molecola e intermolecolari (soluto-solvente) e classificazione dei solventi

La miscibilità di due composti diversi A e B, ovvero la solubilità di un soluto in un solvente, è dovuta alle forze di interazione relative che si instaurano tra molecole uguali (A-A e B-B) e diverse (A-B). Il principio, vecchio di secoli, "*similia similibus solvuntur*" non va interpretato in senso troppo stretto. Infatti vi sono numerosi esempi di soluzioni di composti chimicamente dissimili, quali metanolo-benzene, acqua-*N,N*-dimetilformamide (DMF), anilina-etere etilico, polistirene-cloroformio; d'altra parte si osserva l'insolubilità di una specie anche in un'altra seppure simile: alcol polivinilico in etanolo, acetil cellulosa in etile acetato, e poliacrilonitrile in acrilonitrile. Tra questi estremi c'è un ampio intervallo di possibilità in cui due composti si disciolgono l'uno nell'altro in grado limitato, come per il sistema acqua-etere etilico: l'acqua scioglie l'etere etilico in misura di 60 mg/g, e l'etere scioglie l'acqua in misura di 13 mg/g a 25 °C. Sono le interazioni intermolecolari che determinano la mutua solubilità: un composto A si scioglie in B quando le forze di attrazione intermolecolari A-A sono sovrastate dalle forze di attrazione intermolecolari A-B. Il soluto può essere una specie ionica o covalente, mentre il solvente è generalmente una specie covalente. Nel caso di un composto ionico, la forza di attrazione totale, che risulta dal bilancio tra le forze di attrazione tra ioni di carica opposta e le forze di repulsione tra ioni di carica uguale, è molto grande, per cui bisogna spendere un'energia elevata per rompere il reticolo cristallino; tuttavia anche una specie (solvente) covalente può essere in grado di sciogliere una specie ionica se possiede determinate proprietà molecolari: un elevato **momento di dipolo** e soprattutto un'elevata **costante dielettrica**.

Il **momento di dipolo** di una molecola è il vettore somma di tutti i singoli dipoli di legame della molecola. Ogni legame tra due atomi a diversa elettronegatività presenta un dipolo di legame $\mu = rq$, dove r è la distanza tra il centro della carica positiva ed il centro della carica negativa, e q è la carica su ciascun centro. Il momento di dipolo è quindi espresso in Coulomb \times metro (Cm), oppure in Debye ($1 D = 3,336 \times 10^{-30}$ Cm); Il dipolo di legame è rappresentato da una freccia che parte dal centro della carica positiva e termina al centro della carica negativa. Le molecole che possiedono un dipolo permanente sono chiamate molecole dipolari. A parte gli idrocarburi (*n*-esano, cicloesano, benzene) ed alcuni composti simmetrici (solfo di carbonio, tetraclorometano, tetracloroetilene), tutti i comuni solventi organici posseggono un momento di dipolo permanente che può raggiungere valori fino a 18×10^{-30} Cm. Molecole come CS_2 , BF_3 e CCl_4 sono non polari pur contenendo singoli legami polari, in quanto il momento dipolare risultante dalla somma vettoriale è nullo; invece molecole come $CHCl_3$ e $N(CH_3)_3$ sono polari

(anche coppie solitarie di elettroni contribuiscono al momento di dipolo totale). L'1,4-diossano esiste in equilibrio tra le conformazioni a sedia (non polare) e a barca (polare): la forma a sedia è nettamente favorita a bassa temperatura, ed il momento di dipolo è trascurabile sotto i 20°C.



I solventi le cui molecole possiedono un momento di dipolo permanente sono definiti *dipolari*, al contrario sono *apolari* o non polari quelli che mancano di momento di dipolo. Sfortunatamente in letteratura i termini polare e apolare sono usati indiscriminatamente per definire un solvente in base sia alla costante dielettrica che al momento di dipolo permanente, anche se queste due proprietà fisiche non sono direttamente correlate.

La *costante dielettrica* ϵ è il *parametro utile per valutare la capacità del solvente di disciogliere un sale*. Essa è definita dall'equazione $F = q_1 q_2 / \epsilon r^2$, dove la forza di interazione F di due particelle cariche è correlata alla grandezza delle cariche ed alla distanza di separazione r . La costante dielettrica esprime quindi la capacità del solvente di separare ioni di carica opposta, cioè di schermarli. Nel vuoto ϵ ha il valore di 1, mentre in un mezzo liquido tanto maggiore il valore di ϵ , tanto minore è la forza di attrazione tra le cariche opposte (e di repulsione tra due cariche uguali). L'acqua ha un valore elevato di ϵ (78,5); tra i solventi organici, gli idrocarburi hanno un valore molto basso (2), mentre le ammidi secondarie hanno i valori più elevati (fino a 180). La costante dielettrica è anche utilizzata come misura delle polarità. La sua importanza rispetto agli altri criteri è dovuta alla semplicità del modello elettrostatico di solvatazione. Un solvente con alta costante dielettrica è definito *polare*, viceversa un solvente con bassa costante dielettrica è *apolare*.

La polarità ha un'importanza rilevante; essa può essere considerata come la somma di tutte le proprietà molecolari responsabili delle forze di interazione tra le molecole di soluto e di solvente, ed è quindi assimilabile ad una "capacità di solvatazione totale". La caratterizzazione di un solvente per mezzo della sua polarità è un problema non definito con precisione, poiché né il momento di dipolo né la costante dielettrica (proprietà macroscopiche) definiscono quantitativamente la polarità (proprietà molecolare); la polarità può essere misurata dal parametro empirico E_T^N (energia molare di transizione normalizzata), ricavato dal solvato-cromismo di una betaina standard di piridinio-*N*-fenossido.

Le forze di attrazione intermolecolari possono essere di tipo e di intensità nettamente diversi secondo la natura del soluto e del solvente, e sono classificate come segue.

Forze dipolo-dipolo

Nel caso in cui le molecole di soluto e di solvente possiedono entrambe un momento di dipolo permanente si creano delle interazioni elettrostatiche tra i poli

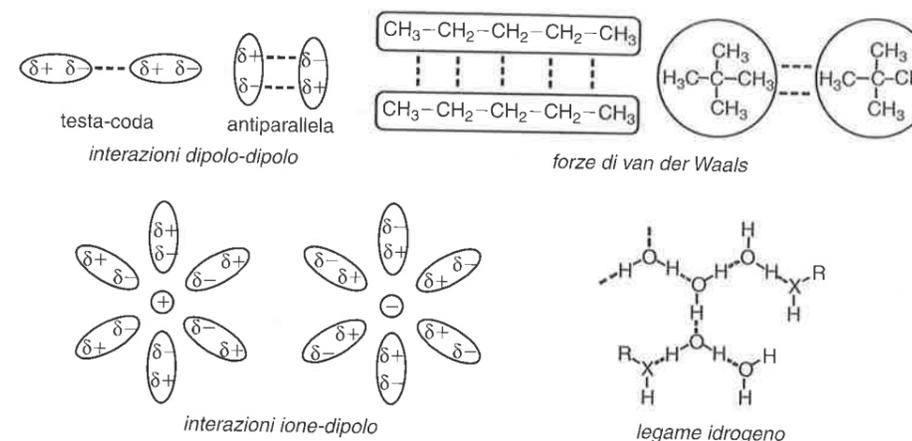


Figura 6.2.1 Interazioni intermolecolari e ione molecola.

opposti dei dipoli, che assumono quindi una disposizione "testa-coda" o, preferibilmente, "antiparallela" (Figura 6.2.1). Queste forze sono principalmente responsabili per l'associazione delle molecole di solventi organici dipolari quali dimetilsolfossido (DMSO, $\mu = 13,5 \times 10^{-30}$ Cm; p.e. 189°C) e *N,N*-dimetilformammide (DMF, $\mu = 10,8 \times 10^{-30}$ Cm; p.e. 153°C) e ne spiegano l'alto punto di ebollizione rispetto a molecole con peso molecolare simile, ad es. l'acetone ($\mu = 9,0 \times 10^{-30}$ Cm; p.e. 56°C): infatti è richiesta una maggiore forza per staccare tra loro le molecole nello stato liquido e portarle in fase vapore.

Forze dipolo-dipolo indotto e forze di van der Waals

Il dipolo elettrico di una molecola B-C che possiede un momento di dipolo permanente, oppure una particella carica X possono indurre un momento di dipolo in una molecola apolare A-A vicina. Il momento di dipolo indotto è tanto maggiore quanto maggiore è la polarizzabilità della molecola che subisce l'induzione. Anche in atomi o molecole che non possiedono momento di dipolo permanente il moto stesso degli elettroni crea in un dato istante un debolissimo momento di dipolo, che a sua volta induce la polarizzazione di una molecola vicina: le interazioni molto deboli che si creano tra le due molecole sono chiamate *forze di van der Waals*. Sull'entità di tali forze, e conseguentemente sulla volatilità relativa, gioca un peso rilevante la forma delle molecole. Ad esempio, due idrocarburi ad uguale peso molecolare quali il *n*-pentano ed il *neo*-pentano (2,2-dimetilpropano) hanno punti di ebollizione nettamente diversi, 36°C e 10°C, rispettivamente: infatti il *n*-pentano presenta una superficie utile per le interazioni intermolecolari molto superiore a quella del *neo*-pentano, il quale ha forma sferica (Figura 6.2.1). D'altra parte il *n*-pentano ha una temperatura di fusione (-130°C) molto più bassa del *neo*-pentano (-17°C), il quale può impacchettarsi più facilmente in un reticolo cristallino.

Legame idrogeno

Le sostanze che contengono gruppi O-H o X-H, con X un elemento elettronegativo, sono caratterizzate da un punto d'ebollizione relativamente alto. Ciò è dovuto alla forte interazione tra due funzioni X-H di molecole diverse, per cui l'idrogeno si dispone a ponte tra due atomi X (X-H...X-H). Acidi carbossilici, alcoli, fenoli, ammine, ammidi, tioli, ecc. sono i composti che agiscono come donatori di protoni, formando quindi legami idrogeno con molecole uguali o

analoghe o comunque contenenti eteroatomi accettori (Figura 6.2.1). Il legame idrogeno è più forte quanto più elettronegativo è l'eteroatomo (fluoro, ossigeno): ciò è evidente dal confronto tra i punti di ebollizione di CH_3OH (65°C) e CH_3SH (6°C), come pure di H_2O (100°C), NH_3 (-33°C), H_2S (-60°C) e HCl (-85°C). La forza di tale legame non può comunque essere spiegata solo in termini di un modello elettrostatico. Anche composti organici contenenti legami C-H acidi possono partecipare in legami idrogeno: ad esempio, le proprietà anestetiche di solventi alogenati (CHCl_3 , CF_3CHClBr , $\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHCl}_2$) sono state messe in relazione alla capacità di sostituire le molecole donatore (N-H) nella formazione di legami idrogeno biologicamente importanti. Anche i sistemi π di anelli aromatici, alcheni ed alchini possono fungere da deboli accettori di legame idrogeno.

Interazioni ione-dipolo

Le interazioni ione-dipolo e la costante dielettrica sono fattori importanti per la dissoluzione di composti ionici nei solventi polari, essendo possibile la formazione di specie cationiche ed anioniche solvate; ad esempio, nella dissoluzione di sali M^+X^- in acqua si formano ioni solvatati $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ e $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ dove l'acqua orienterà verso lo ione il suo polo con carica opposta (vedi Figura 6.2.1). Mentre l'acqua ed in misura minore altri solventi protici (metanolo, acido acetico, formammide, ecc.) sono in grado di solvatare in tal modo sia cationi che anioni, altri solventi dipolari ma non protici solvatano bene i cationi, ma non adeguatamente gli anioni, che si trovano per così dire "nudi" in soluzione, quindi con accresciute proprietà nucleofile. I più importanti tra tali solventi sono riportati nella Figura 6.2.2, in ordine di momento di dipolo crescente.

Interazioni acido-base di Lewis

L'interazione tra un donatore D: di un doppietto elettronico ed un accettore A crea un forte legame per la sovrapposizione degli orbitali (interazione acido-base di Lewis). Idrocarburi aromatici ed olefinici sono donatori π ; alcoli, eteri, ammine, carbossammidi, nitrili, solfuri, solfossidi, N- e P-ossidi sono donatori n. Ad

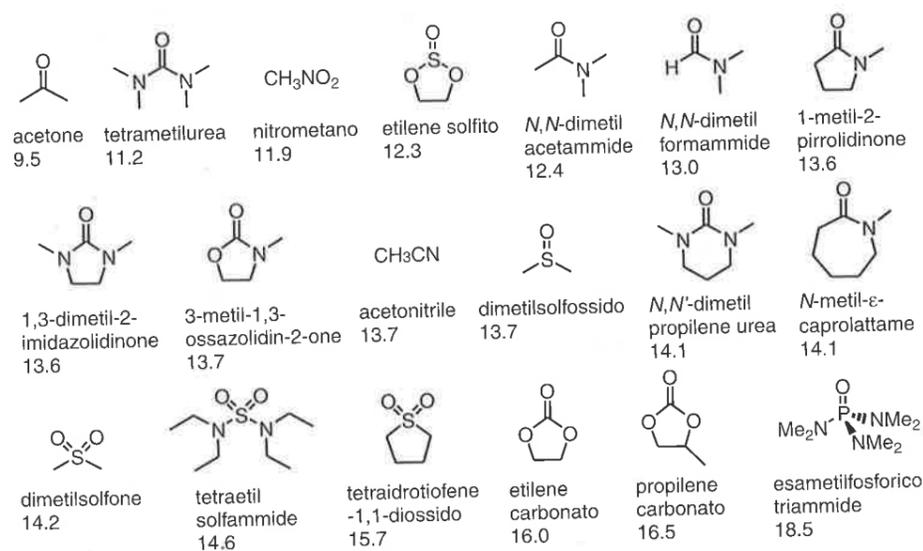
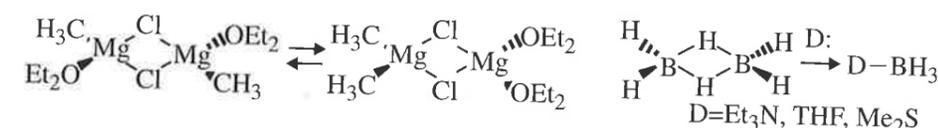


Figura 6.2.2 Solventi organici aprotici ordinati secondo valori crescenti del momento di dipolo μ (10^{-30} Cm).

esempio, un catione inorganico o un soluto organico contenente un sito acido di Lewis potrà interagire con il doppietto elettronico di un eteroatomo presente nella molecola del solvente. I solventi aprotici donatori n (Figura 6.2.2) sono perciò importanti per la solvatazione e stabilizzazione di soluti con proprietà acide di Lewis, sali o composti organometallici caratterizzati dalla presenza di un centro metallico con un orbitale p vuoto a bassa energia. Solventi eterei sono necessari alla preparazione dei reagenti di Grignard: questi hanno in soluzione una struttura dimerica associata tramite ponti alogeno, e l'etere coordina ulteriormente il magnesio per portarlo alla saturazione di elettroni; anche nello stato cristallino due molecole di etere o tetraidrofurano restano associate al magnesio. Ancora, solventi donatori di una coppia di elettroni influenzano il grado di associazione di idruri metallici e composti organometallici, che in solventi idrocarburici sono associati in specie dimeriche, oligomeriche o polimeriche mediante legami elettron-deficienti (tre centri, tre elettroni): ad esempio il borano (dimero gassoso) è convertito in complessi stabili del monomero con basi di Lewis quali ammine, tetraidrofurano, dimetil solfuro.



Una misura empirica semi-quantitativa delle proprietà basiche di Lewis dei solventi è data dal **numero donatore (DN)** o **donicità** di Gutmann, definita come il valore di entalpia $-\Delta H_{\text{D}-\text{SbCl}_5}$ per la formazione dell'addotto con SbCl_5 in soluzione diluita nel solvente non coordinante 1,2-dicloroetano, il quale ha $\text{DN} = 0$ per definizione (Volume II). Dividendo i valori di DN per 38 Kcal/mole, che è il DN dell'esametilfosforico triammide (HMPT, solvente col più alto valore misurato direttamente), si ottiene una scala di donicità normalizzata DN^N in cui HMPT ha valore 1. Sono pochi i solventi che hanno maggiore donicità di HMPT, uno di essi è l'ossido di tris(pirrolidino)fosfina. Il numero DN si è dimostrato utile nella chimica di coordinazione, in quanto è stata verificata una valida correlazione con altre grandezze fisiche osservabili, termodinamiche (ΔG , K), cinetiche (k), elettrochimiche ($E_{1/2}$, E_{redox}), spettroscopiche (δ , NMR). Tuttavia, questo approccio alla definizione di basicità di Lewis è stato criticato sia concettualmente che sul piano sperimentale; infatti altri autori hanno misurato un valore $\text{DN} = 50,3$ Kcal/mole per HMPT. Perciò altri parametri di basicità di Lewis sono stati introdotti. Una scala di basicità di Lewis, più completa ed affidabile, è stata ricavata più recentemente dalla misura calorimetrica molto precisa delle entalpie molar standard $\Delta H_{\text{D}-\text{BF}_3}$ di formazione degli addotti 1:1 tra diversi solventi D e BF_3 gassoso in CH_2Cl_2 a 25°C (Volume II). Come si può rilevare, l'ordine relativo dei solventi non sempre coincide; ad esempio le coppie MeNO_2 - PhNO_2 , DMF-DMSO, Et_3N -piridina hanno posizioni invertite, ma soprattutto le basi azotate (piridina e ammine terziarie) sono donatori più forti di HMPT verso BF_3 : ciò dimostra che la scala di basicità dei solventi donatori varia al variare dell'acido di Lewis.

I solventi possono avere proprietà acide di Lewis, ovvero essere accettori di un doppietto elettronico. I solventi polari protici (H_2O , ROH, RCO_2H) contengono un centro acido (il protone) e un centro basico, quindi solvatano adeguatamente anioni e cationi ed hanno maggiori capacità di sciogliere sali rispetto ai solventi aprotici. I solventi dipolari aprotici (Figura 6.2.2) contengono un sito acido di Lewis, ad esempio il carbonio carbonilico in DMF e acetone, ma non sono tuttavia in grado di solvatare efficacemente gli anioni. Le proprietà accettrici, definite dal **numero**

Tabella 6.2.1 Classificazione dei solventi più comuni in base all'acidità.

Designazione	Designazione	Acidità relativa	Basicità relativa	Esempi
anfiprotico	neutro	+	+	H ₂ O, MeOH, t-BuOH, PhOH
	protogenico	+	-	H ₂ SO ₄ , HCOOH, CH ₃ COOH
	protofilico	-	+	NH ₃ , CH ₃ CONH ₂ , H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂
aprotico	dipolare protofilico	-	+	DMF, DMSO, tetraidrofurano, diossano, piridina
	dipolare protofobico	-	-	CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ NO ₂ , CHCl ₃
	inerte	-	-	C _n H _{2n+2} , C ₆ H ₆ , CCl ₄ , ClCH ₂ CH ₂ Cl

accettore (AN) o *accettività* dei solventi sono state comparate confrontando i valori di spostamento chimico δ degli spettri ³¹P NMR dei complessi Et₃PO-SbCl₅ nei diversi solventi, attribuendo il valore arbitrario 100 all'addotto Et₃PO-SbCl₅ disciolto in 1,2-dicloroetano ed il valore 0 all'esano (Volume II). I solventi non polari e non donatori di legame idrogeno hanno i valori più bassi di accettività, mentre i solventi protici (acidi carbossilici, acqua, alcoli) hanno i valori più alti; è anche sorprendente che benzene e tetraclorometano abbiano proprietà elettrofiliche superiori all'etere etilico e al tetraidrofurano.

Un altro modo di classificare i solventi si basa sulle proprietà acide e/o basiche secondo la definizione di Bronsted-Lowry. I solventi che possiedono caratteristiche sia di acido che di base, ovvero sono autoionizzanti come l'acqua, sono definiti *anfiprotici*, in contrasto con i solventi *aprotici* (idrocarburi, CCl₄). La classificazione di Bronsted fu poi estesa fino ad otto classi di solventi; una classificazione più semplificata è riportata in Tabella 6.2.1, dove la maggiore o minore acidità e basicità rispetto all'acqua sono indicate con i segni + e -, rispettivamente.

L'acqua è il prototipo dei solventi anfiprotici; tutti gli altri solventi con proprietà acide e basiche simili sono chiamati *neutri*. I solventi che sono acidi più forti e basi più deboli dell'acqua sono detti *protogenici*; quelli che sono basi più forti ed acidi più deboli dell'acqua sono detti *protofilici*. Un solvente aprotico dipolare è invece *protofobico* quando la sua basicità è inferiore a quella dell'acqua, ad esempio cloroformio e diclorometano. Idrocarburi alifatici ed aromatici sono aprotici apolari ed insieme a composti alogenati simmetricamente, quindi carenti di momento di dipolo, sono definiti *inerti*.

Le forze di interazione intermolecolari determinano il ruolo del solvente come mezzo per la conduzione della reazione organica ed hanno anche un aspetto pratico importante nella separazione dei prodotti dalle miscele di reazione (vedi estrazione con solventi), che è conseguita sfruttando le diverse proprietà chimiche e fisiche dei reagenti e dei prodotti: peso molecolare, polarità, acidità, basicità, presenza di gruppi funzionali capaci di formare legame idrogeno. Queste proprietà determinano le solubilità relative delle diverse molecole in solventi tra loro immiscibili. Generalmente, è possibile separare (estrarre) composti organici apolari o polari con peso molecolare relativamente elevato con opportuni solventi organici da una fase acquosa immiscibile che invece scioglie sali minerali ed organici e molecole organiche polari a basso peso molecolare. La solubilità di composti organici in solventi aprotici (etere, cloroformio, acetato di etile, esano) e protici (acqua o soluzioni acquose acide o basiche, in relazione al pK_a e pK_b) è riassunta in Tabella 6.2.2.

Due solventi organici possono essere miscibili o immiscibili, secondo le caratteristiche molecolari; la miscibilità relativa di nove solventi organici rappresentativi è riportata in Tabella 6.2.3.

Tabella 6.2.2 Solubilità di classi di composti organici in solventi protici e aprotici.

Solvente	Composti organici solubili	Composti organici insolubili
esano, benzene, Et ₂ O, EtOAc, CCl ₄ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	Composti polari (non ionici) o apolari; composti con elevato peso molecolare	Composti ionici, α -amminoacidi, zuccheri
H ₂ O	Composti ionici (amminoacidi); composti con basso peso molecolare e due o più gruppi idrofili (OH, SH, CO ₂ H, NH ₂); AcOH, Me ₂ CO, MeOH, EtOH, Piridina.	Composti apolari; composti polari con elevato peso molecolare
HCl diluito	RNH ₂ , ArNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N, RCONR ₂ , α -amminoacidi	RCONH ₂ , RCONHR, Ph ₂ NH, acido solfanilico
NaOH diluito	RCO ₂ H, RSO ₃ H, ArOH, ArSH, RCH=N-OH, α -amminoacidi, (RCO) ₂ NH, ArSO ₂ NH ₂ , RCH ₂ NO ₂ , RCOCH ₂ COR, RCOCH ₂ CO ₂ R, acido solfanilico	
NaHCO ₃ diluito	RCO ₂ H, RSO ₃ H, RSO ₂ H, acido picrico	RCH ₂ NO ₂ , ArSO ₂ NH ₂ , RCH=NOH

Tabella 6.2.3 Miscibilità di solventi organici.

	Acqua	1,2-Etandiolo	Etanolo	Acido acetico	2-Butanone	Acetato di etile	Etere etilico	Toluene	Tetraclorometano
1,2-Etandiolo	completa								
Etanolo	completa	completa							
Acido acetico	completa	completa	completa						
2-Butanone	parziale	completa	completa	completa					
Acetato di etile	scarsa	parziale	completa	completa	completa				
Etere etilico	scarsa	scarsa	completa	completa	completa	completa			
Toluene	nulla	scarsa	completa	completa	completa	completa	completa		
Tetraclorometano	nulla	scarsa	completa	completa	completa	completa	completa	completa	
n-Eptano	nulla	nulla	completa	completa	completa	completa	completa	completa	completa

Altre coppie di solventi immiscibili o poco miscibili sono le seguenti:

- CCl₄/2-amminoetano, formammide, H₂O;
- DMF/cicloesano, etere di petrolio;
- DMSO/cicloesano, etere di petrolio;
- Et₂O/2-amminoetano;
- MeOH/solfuro di carbonio, cicloesano, etere di petrolio;
- Etere di petrolio/alcol benzilico, anilina, N,N-dimetilformammide, dimetilsolfossido, formammide, fenolo, acqua;
- H₂O/alcol benzilico, anilina, benzene, solfuro di carbonio, cloroformio, cicloesano, nitrometano, 3-metil-1-butano (alcol *iso*-amilico), tributilfosfato.