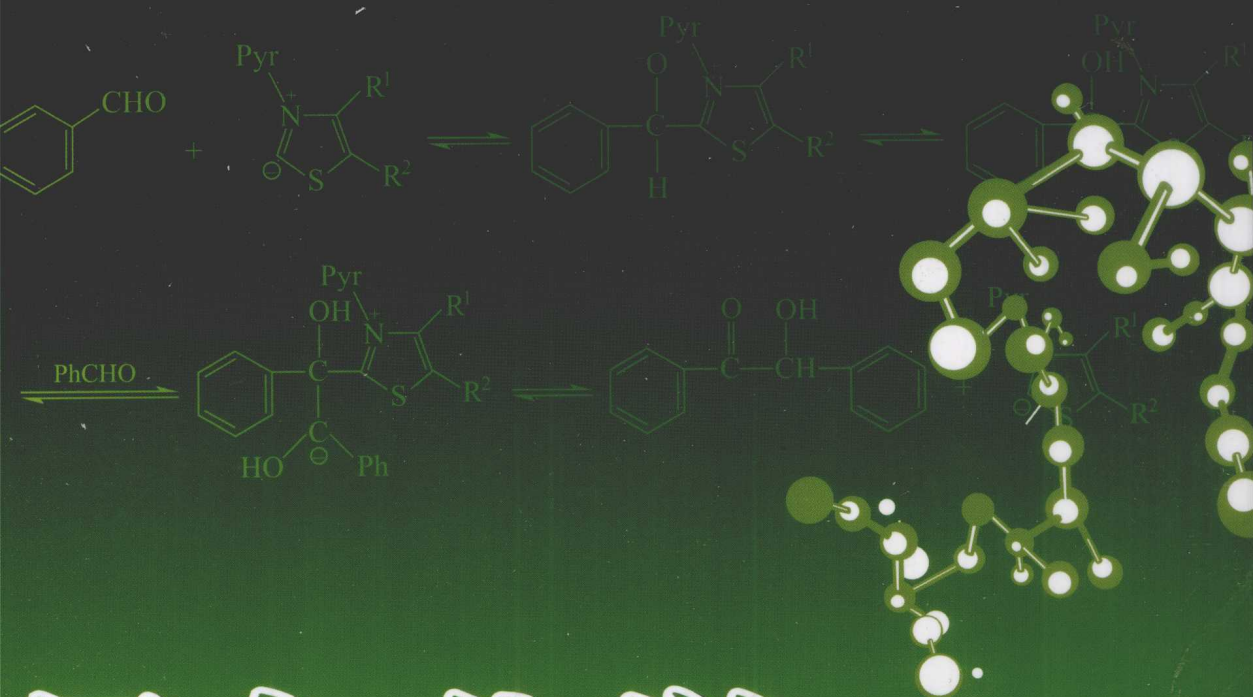




绿色化学

理念与实验

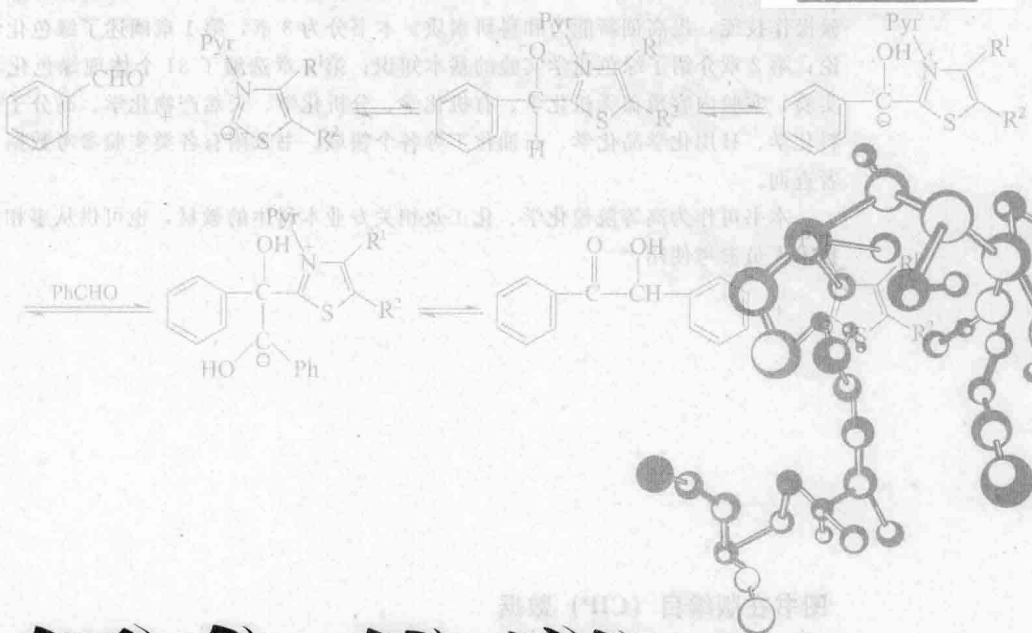


王敏 宋志国 王秀丽 等编著



化学工业出版社

06-3
79



绿色化学

理念与实验



王敏 宋志国 王秀丽 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

绿色化学是一门从源头上阻止污染的化学。推广和实施绿色化学是教育界一项极其重要的教学主题及实践活动。本书旨在培养学生绿色化学意识,建立绿色化理念,加强实验操作技能,提高创新能力和科研素质。本书分为3章,第1章阐述了绿色化学基本理论;第2章介绍了绿色化学实验的基本知识;第3章选编了31个体现绿色化学思想的实验,实验内容覆盖无机化学、有机化学、分析化学、天然产物化学、高分子化学、材料化学、日用化学品化学、石油化工等各个领域。书末附有各类实验参考数据,方便读者查询。

本书可作为高等院校化学、化工及相关专业本科生的教材,也可供从事相关专业的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学理念与实验/王敏,宋志国,王秀丽等
编著. —北京:化学工业出版社,2010.6
ISBN 978-7-122-08135-3

I. 绿… II. ①王…②宋…③王… III. 化学实
验-无污染技术-指南 IV. O6-8

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第056156号

责任编辑:曾照华
责任校对:吴静

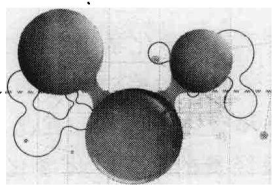
文字编辑:冯国庆
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京市振南印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂
720mm×1000mm 1/16 印张10¼ 彩插1 字数194千字
2010年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究



前言

绿色化学是从源头根治环境污染的化学，即采用原子经济反应，使原料中的每一个原子都进入产品中，不再产生废物，从而实现废物“零排放”。不使用有毒有害的原料、催化剂、溶剂等，同时生产环境友好的产品，使环境保护走上一条新的途径，不再是先污染后治理。绿色化学的基本思想可应用于化学化工的所有领域。

随着化学工业的飞速发展和不断变化，环境污染问题日益严重，对绿色化学的需求已变得十分迫切。而预防化学污染，最关键的问题是培养具有环境保护意识的人。为了适应这一发展要求，全国部分高等院校先后开设了绿色化学必修课或选修课，有的还开设了绿色化学实验课。1996年8月，在中国科学院院士、中国科技大学校长朱清时的积极倡导下，中国科技大学开设了一门独立的绿色化学新课程。其后，四川大学、中山大学、厦门大学也相继开设了该课程。然而，绿色化学是一门新兴的学科，尽管有多种国外和国内版本的教材出版，但比起其他老学科来讲，其教材的数量和质量都有待进一步提高。所以，出版绿色化学相关教材，成为当务之急。为了使学生在了解绿色化学理念的同时，掌握绿色化学实验操作技能，编写了本书。本书分为三章：第一章阐述了绿色化学基本理论，简单介绍了绿色化学的基本知识，使本书成为一本不附属理论课、可独立设课的实验教科书，而不是单纯地作为实验指导书；第二章介绍了绿色化学实验的基本知识，在学生开始实验之前，对其进行全面的科学实验教育；第三章依据绿色化学基本原则，综合近十年绿色化学方面的科研成果，选编了31个体现绿色化学思想的实验。在实验教学过程中，教师不但要指导学生按照要求完成每一个实验项目，更重要的是要通过该实验向学生们展示绿色化学方法与传统方法的区别，使学生理解和掌握绿色化学理念，学会评价整个过程的安全性及环境影响，为今后在工作中践行绿色化学理论打下基础。

本书由王敏、宋志国、王秀丽共同编著，参加编写工作的人员还有赵爽和万鑫。我们发现，在开展绿色化学实验的同时，除了可以使学生树立环保意识外，还有一些意想不到的收获，如学生不再简单地认为所有的化学物质都有毒性，而是学会了如何正确地评价化学物质的毒性，从而消除了他们对

化学负面性的看法，更坚定了其投身化学研究和生产的决心。

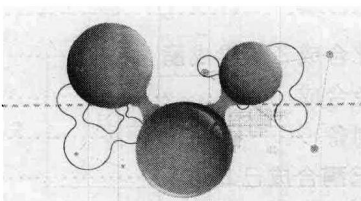
同时，辽宁石油化工大学姜恒教授对本书的编写给予了热情的关心和指导，提出了不少宝贵的意见和有益的建议，在此，我们深表谢意！本书的出版得到了渤海大学学科建设经费的资助、化学化工学院领导的关心和支持，在此一并表示感谢！

在本书的编写过程中，编者主要结合了自己多年来的科研成果，并搜集了大量文献，参阅了有关著作，吸取了其中一些内容，在此向各位作者表示最衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者对书中出现的错误、疏漏之处进行批评指正，以便完善。

编者

2010年3月1日



目 录

第 1 章 绿色化学基本理论	1
1.1 绿色化学概论	1
1.1.1 绿色化学的定义	1
1.1.2 绿色化学的核心	1
1.1.3 绿色化学的 12 条原则	2
1.2 化学实验绿色化的途径	4
1.2.1 化学实验全程绿色化	5
1.2.2 剂量绿色化	8
1.2.3 末端处理绿色化	9
1.2.4 选用先进仪器和技术进行实验	10
1.2.5 通过计算机辅助与多媒体仿真实现化学实验绿色化	11
1.3 绿色化学化工过程的评估	12
1.3.1 原子经济性	12
1.3.2 环境因子和环境系数	13
1.3.3 质量强度	14
1.3.4 成本关系	15
1.3.5 技术因素	15
第 2 章 绿色化学实验的基本知识	17
2.1 化学实验常识	17
2.1.1 实验室安全守则	17
2.1.2 事故的预防、处理和急救	18
2.1.3 实验室环境保护	20
2.2 实验常用仪器和设备简介	20
2.2.1 常用的玻璃仪器	20
2.2.2 常用的设备	25
2.2.3 玻璃仪器的洗涤、干燥和保养	31
2.3 实验预习、记录和实验报告	33
第 3 章 绿色化学实验	36

实验 1	氨基磺酸催化合成乙酸异戊酯	36
实验 2	环己烯的绿色合成	38
实验 3	正溴丁烷的制备	40
实验 4	H_2O_2 氧化环己酮合成己二酸	42
实验 5	无溶剂固相研磨法合成乙酰丙酮铝	44
实验 6	非催化条件下合成尿囊素	46
实验 7	甲基磺酸催化合成对叔丁基苯甲酸甲酯	48
实验 8	固体酸催化合成季戊四醇双缩苯甲醛	50
实验 9	四苯基溴化磷的绿色合成	52
实验 10	氟化钾催化合成肉桂酸	54
实验 11	无溶剂空气氧化苯甲醇制苯甲酸	56
实验 12	查尔酮衍生物的绿色合成	58
实验 13	<i>N</i> -甲基二乙醇胺的绿色合成	60
实验 14	羟醛缩合反应	62
实验 15	甲基橙的绿色合成	64
实验 16	2-羟基-4-正辛氧基-二苯甲酮的绿色合成	67
实验 17	用维生素 B_1 取代氰化物催化安息香缩合反应	69
实验 18	亲电芳香族化合物碘化反应	71
实验 19	室温离子液体 (1-甲基-3-丁基咪唑溴盐) 的制备	74
实验 20	离子液体催化的 Knoevenagel 缩合反应	76
实验 21	电化学法合成二茂铁	78
实验 22	二茂铁的乙酰化反应	82
实验 23	植物油脂交换法制备生物柴油	85
实验 24	从茶叶或茶叶下脚料中提取茶多酚	93
实验 25	微波辐射下二苯甲酮的绿色合成	97
实验 26	微波辐射下阳离子交换树脂催化合成 1-萘乙酸甲酯	99
实验 27	超声波辐射合成苯亚甲基苯乙酮	102
实验 28	超声波辐射分子碘催化合成乙酰水杨酸	104
实验 29	超声波辐射水溶液中取代对甲氧基苯甲醛缩氨基硫脲的合成	106
实验 30	溶胶-凝胶法制备纳米 SnO_2/TiO_2 复合催化剂及光催化活性	108
实验 31	膜反应法制备 Sb 掺杂 SnO_2 纳米半导体材料	111
附录 1	化学实验操作规则	114
附录 2	化学试剂及药品保管规则	115
附录 3	常用的无机干燥剂	117
附录 4	常用溶剂的沸点、溶解性和毒性	119
附录 5	常用试剂的性质与纯化	123
附录 6	化学试剂的特别保存	129

附录 7	关于有毒化学药品的知识	131
附录 8	实验室加热和制冷技术	133
附录 9	常用化合物物性常数表	136
附录 10	常用酸碱溶液密度及百分组成表	138
附录 11	水的蒸气压表 (0~100 ℃)	142
附录 12	二元共沸混合物组成表	143
附录 13	三元共沸混合物组成表	144
附录 14	常用酸、碱的浓度	145
附录 15	常用酸碱溶液的配制	146
附录 16	常用酸碱指示剂配制及变色范围	147
附录 17	常用混合酸碱指示剂配制及变色范围	148
附录 18	常用 pH 缓冲溶液的配制和 pH 值	149
附录 19	常用洗液的配制与适用范围	150
参考文献		151

第1章

绿色化学基本理论



1.1 绿色化学概论

1.1.1 绿色化学的定义

绿色化学 (green chemistry) 又称环境无害化学 (environmentally benign chemistry)、环境友好化学 (environmentally friendly chemistry)、清洁化学 (clean chemistry)。绿色化学即是用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂与试剂、产物、副产物等的使用及产生。绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿。它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术,是具有明确科学目标和明确社会需求的新兴交叉学科。它不同于传统化学,传统化学更关注如何通过化学的方法得到更多的目标产物,而此过程中对环境的影响则考虑较少;它亦不同于环境保护,环境保护是研究和治理已经产生了的污染物的原理和方法,是一种治标的方法;绿色化学是从源头上治理污染的方法,或者说,绿色化学就是把化学知识、化学技术和化学方法应用于所有的化学过程,以减少直到消除对人类健康和对环境有害的反应原料的使用、反应过程的利用、反应产物的生产和使用,是从根本上减少或消除污染的化学,是一种治本的方法。绿色化学的基本思想可应用于化学化工的所有领域。

1.1.2 绿色化学的核心

绿色化学的核心是“原子经济性”,它是指在化学品合成过程中,合成方法和工艺应被设计成能把反应过程中所用的所有原材料尽可能多地转化到最终产物中。“原子经济性”的概念最早于1991年由美国斯坦福大学的 B. M. Trost 教授提出,他针对传统上一般仅用经济性来衡量化学工艺是否可行的做法,明确指出应该用一种新的标准来评估化学工艺过程,即选择性和原子经济性,原子经济性考虑的是在化学反应中究竟有多少原料的原子进入到了产品之中,这一标准既要求尽可能地节约不可再生资源,又要求最大限度地减少废弃物排放。理想的原子经济性反应是原料分子中的原子百分之百地转变成产物,不产生副产物或废物,实现废物的“零排放”(zero emission)。“原子经济性”的概念

目前已被普遍承认。B. M. Trost 获得了 1998 年美国“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。

化学过程的原子经济性一般用原子利用率来衡量。原子利用率的定义是目标产物的分子量占反应物总分子量的百分比,即

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{目标产物的分子量}}{\text{反应物的分子量总和}} \times 100\%$$

用原子利用率可以衡量在一个化学反应中,生产一定量目标产物到底会生成多少废物。在化学反应中,一旦要利用的化学反应计量式被确定下来,则其最大原子利用率也就确定了。一般状况下,重排反应和加成反应的原子经济性最高,为 100%。其他类型反应原子经济性则较低。

原子利用率达到 100% 的反应有两个最大的特点:一是最大限度地利用了反应原料,最大限度地节约了资源;二是最大限度地减少了废物排放(“零废物排放”),因而最大限度地减少了环境污染,或者说从源头上消除了由化学反应副产物引起的污染。

近年来,开发原子经济性反应已成为绿色化学研究的热点之一。例如,环氧丙烷是生产聚氨酯塑料的重要原料,传统上主要采用两步反应的氯醇法,不仅使用可能带来危险的氯气,而且还产生大量污染环境的含氯化钙废水,国内外均在开发催化氧化丙烯制环氧丙烷的原子经济性反应新方法。再如,EniChem 公司采用钛硅分子筛催化剂,将环己酮、氨、过氧化氢反应,可直接合成环己酮肟。对于已在工业上应用的原子经济性反应,也还需要从环境保护和技术经济等方面继续研究与改进。实现反应的高原子经济性,就要通过开发新的反应途径、用催化反应代替化学计量反应等手段,1997 年的“新合成路线奖”的获得者 BCH 公司的工作即是一个很好的例证。该公司开发了一种合成布洛芬的新工艺(布洛芬是一种广泛使用的非类固醇类的镇静、止痛药物),传统生产工艺包括 6 步化学计量反应,原子的有效利用率低于 40%,新工艺采用 3 步催化反应,原子的有效利用率达 80%,如果再考虑副产物乙酸的回收利用,则原子利用率达到 99%。

1.1.3 绿色化学的 12 条原则

1998 年,Anastas & Warner 从源头上减少或消除化学污染的角度出发,提出了著名的绿色化学 12 条原则(twelve principles of green chemistry),作为开发环境无害产品和工艺的指南,简称前 12 条,如下所示。

(1) 预防(prevention) 防止废物的产生比产生废物后进行处理为好。

(2) 原子经济性(atom economy) 设计的合成方法应当使工艺过程中所有的物质都用到最终的产品中去。

(3) 低毒害化学合成(less hazardous chemical syntheses) 设计的合成方法中所采用的原料与生成的产物对人类与环境都应当是低毒或无毒的。

(4) 设计较安全的化合物 (designing safer chemicals) 设计生产的产品性能要考虑限制其毒性。

(5) 使用较安全的溶剂与助剂 (safer solvents and auxiliaries) 如有可能就不用辅助物质 (溶剂、分离试剂等), 必须用时也要用无毒的。

(6) 有节能效益的设计 (design for energy efficiency) 化工过程的能耗必须节省, 并且要考虑其对环境与经济的影响。如有可能, 合成方法要在常温、常压下进行。

(7) 使用可再生资源作原料 (use of renewable feedstock) 使用可再生资源作为原料, 而不是使用在技术与经济上可耗尽的原料。

(8) 减少运用衍生物 (reduce derivatives) 如有可能, 减少或避免运用生成衍生物的步骤 (如用密封基因、保护/脱保护、暂时修饰的物理/化学过程), 因为这些步骤要用到外加试剂并且可能产生废弃物。

(9) 催化反应 (catalysis) 催化剂 (选择性) 优于计量反应试剂。

(10) 设计可降解产物 (design for degradation) 化学产物应当设计成在使用之后能降解为无毒无害的降解产物而不残存于环境之中。

(11) 及时分析以防止污染 (real time analysis for pollution prevention) 要进一步开发分析方法, 使其可及时现场分析, 并且能够在有害物质生成之前就予以控制。

(12) 采用本身安全、能防止发生意外的化学品 (inherently safer chemical for accident prevention) 在化学过程中, 选用的物质以及使用的形态, 都必须能防止或减少隐藏的意外 (包括泄漏、爆炸与火灾) 事故发生。

从上述原则可以看出, 与限制污染风险的规定和法案截然不同, 绿色化学要求化学工作者在保护人类健康和环境的同时, 以提升原料、能量使用性能和价值的方式对化学品的制备及其使用前后的过程进行分子水平的设计与污染预防的设计。尽管上述原则是常识性的, 但这些原则的提出满足了现代社会可持续发展的要求, 也指明了未来化学的发展方向, 很快就被国际化学界公认为判断化学品及其制备过程是否绿色或比较若干个相互竞争过程环境友好性的指导方针和判断标准。但一些化学家从技术、经济和其他化学家通常并不强调的某些因素出发, 认为这 12 条绿色化学原则仍然不够完整, 不能准确衡量化学品及其制备和使用前后的过程中, 对人体健康和环境的负面影响程度。《Environ. Sci. & Tech.》杂志的主编 Glaze 认为化学转化的绿色化程度, 只有在放大 (scale-up)、应用 (application) 与实践 (practice) 中才能评估。这就要求在技术、经济与工业所导致的一些竞争因素间做出权衡。

为了弥补 Anastas & Warner 的不足, 结合 Glaze 的意见, 利物浦大学化学系 Leverhulme 催化创新中心的 Neil Winterton 从技术、经济和商业等角度出发, 提出了另外的绿色化学 12 条原则 (twelve more principles of green chemistry), 简称后 12 条, 其具体内容如下。

- ① 鉴别与量化副产物 (identify and quantify by products)。
- ② 报道转化率、选择性与生产率 (report conversions, selectivities and productivities)。
- ③ 建立整个工艺的物料衡算 (establish full mass-balance for process)。
- ④ 测定催化剂、溶剂在空气与废水中的损失 (measure catalyst and solvent losses in air and aqueous effluent)。
- ⑤ 研究基础的热化学 (investigate basic thermochemistry)。
- ⑥ 估算传热与传质的极限 (anticipate heat and mass transfer limitation)。
- ⑦ 向化学或工艺工程师咨询 (consult a chemical or process engineer)。
- ⑧ 考虑全过程中选择化学品与工艺的效益 (consider effect of overall process on choice of chemistry)。
- ⑨ 促进开发并应用可持续性量度 (help develop and apply sustainability measures)。
- ⑩ 量化和减用辅料与其他投入 (quantify and minimise use of utilities and other inputs)。
- ⑪ 了解何种操作是安全的, 并与减废要求保持一致 (recognise where safety and waste minimisation are incompatible)。
- ⑫ 监控、报道并减少实验室废物的排放 (monitor, report and minimise laboratory waste emitted)。

后 12 条可用来评估一个工艺过程的绿色性, 并与其他工艺相比较。

1.2 化学实验绿色化的途径

实验教学是化学教学中的重要环节, 实验教学对学生科学思维、动手能力、创新意识的培养起着重要的作用。但很多化学实验都会产生污染, 几乎每个化学实验室都是一个小型的污染源。这就要求教师在实验教学中, 既要科学地、直观地展示实验所要达到的目的, 又要尽量减少实验过程中有毒试剂的用量, 提高试剂的利用效率, 减少对环境的污染。倡导绿色化学教育, 实施化学实验的绿色化是大势所趋。

化学实验绿色化设计主要遵循“5R”原则: 第一是 reduction——减量, “减量”体现省资源、少污染这层意思, 即在保证产量的情况下减少用量, 提高转化率, 减少“三废”的产生与排放; 第二是 reusing——循环利用, “循环利用”即重复使用, 如化学工业过程中使用的催化剂、载体等, 这是降低成本和减废的需要; 第三是 recycling——回收, “回收”是化学工业生产中一种常见的循环操作, 即处理、回收未反应的原料、副产物 (含“三废”) 和助溶剂等非反应试剂, 该回收方式可有效实现“省资源、少污染、减成本”的要求; 第四是 regeneration——再生, 即变废为宝, 节省资源、能源, 减少污染的有

效途径,在设计生产流程时就要考虑有关原材料的回收再利用等问题;第五是 rejection——拒用,即不使用无法替代又无法回收、再生和重复使用的药品原料,它是杜绝污染的最根本办法。

化学实验绿色化的途径可以具体从以下几个方面开展。

1.2.1 化学实验全程绿色化

根据绿色化学的原则,化学实验全程绿色化包括原料绿色化、催化剂和溶剂绿色化、绿色合成工艺以及目标产物无公害。

1.2.1.1 原料绿色化

主要表现在采用低毒或无毒无害的原料代替高毒原料以及利用可再生资源作为原料方面。选用可再生的自然物质如生物质(包括农作物、野生植物)作原料,可从源头上防止环境污染。如将农副产品的废弃物(稻草、麦秸、蔗渣)或野生纤维植物(树枝、木屑、芦苇)加工为酸、酮、醇类化学品和糠醛;将木质素氧化转换为苯醌;用糖作物生产乙酰丙酸或乳酸;用生物质气化制造氢气等,都是“绿色”原料的典型例子。而用谷物和糖作物制得的葡萄糖,更是化学品优良的替代原料。如己二酸的生产,传统原料是苯(致癌物),改用葡萄糖作原料,利用的是微生物转化途径,大大提高了合成反应的绿色化程度。

1.2.1.2 催化剂、溶剂绿色化

目前,约90%以上的化学反应要实现工业化生产,必须采用催化剂提高其反应速率。开发新型高效、无毒无害的催化剂是绿色化学工艺的方向之一。应尽量避免使用有毒有害的物质作催化剂,如重金属离子、液态强酸碱、苯和苯胺等,采用环境友好的固体酸、碱及酶等作催化剂。尽可能避免使用溶剂、分离试剂等助剂,避免有毒有害和挥发性有机溶剂的使用,尤其是卤代烃的使用。

(1) 绿色催化剂 主要包括固体酸碱催化剂和生物催化剂。

① 固体酸碱催化剂 固体酸碱催化剂性质稳定,同时也容易回收,可以多次使用。避免了无机酸、碱带来的废水处理、腐蚀设备等问题。

② 生物催化剂 所谓生物催化剂,就是在生物细胞中形成可加速体内化学反应的物质,通常以酶为主。酶具有反应步骤少、催化效率高、副产物少和产物易分离纯化等优点。除了酶以外,微生物、植物细胞、动物细胞等也有类似的作用。

(2) 绿色溶剂 主要包括超临界流体、离子液体、水及无溶剂。

① 超临界流体 在无毒无害溶剂的研究中,最活跃的研究项目是开发超临界流体。超临界流体是温度和压力处于临界条件以上的流体,它的密度接近液体而黏度却接近气体,扩散系数比液体大100倍左右。所以超临界流体在萃

取、色谱、重结晶以及有机反应中表现出特有的优越性。特别是超临界二氧化碳流体具有独特的物理化学性质。在超临界状态下，二氧化碳的密度接近于液体的密度，并能溶解大多数的固体有机化合物。能使金属有机化学催化反应在均相中进行；同时，由于具有很大的可压缩性，流体的密度、溶解度和黏度等性能均可由压力和温度的变化来调节，用于催化反应时，可通过对系统压力和温度的调节，在较宽的范围内改变超临界二氧化碳流体的溶解能力来控制反应的相态，因而可以实现反应与分离一体化，从而解决昂贵的催化剂难以回收的问题。此外，二氧化碳的资源丰富、无毒性、不可燃，有利于实现工业中的安全生产。因此，超临界二氧化碳流体在金属有机催化反应中具有诱人的工业应用前景和发展潜力。

② 离子液体 离子液体是由特定阳离子和阴离子构成的，在室温或近于室温下呈液态的物质，它作为一种环境友好的反应介质和新型的有机、无机多功能复合材料，在清洁氧化、有机合成、分离萃取等领域日益受到人们的关注，是近年来绿色化学的研究热点之一。利用离子液体对有机物、金属有机物、无机化合物很好的溶解性、无可测蒸气压、无味、不燃、易于产物分离、易回收、可循环使用的特点，可望代替挥发性很强的有机溶剂。另外，离子液体往往具有溶剂和催化剂的双重功能，与传统催化剂相比，它具有更高的选择性、催化活性和循环使用次数。它可以有效地抑制副反应，缩短反应时间，并使反应在较为温和的条件下进行，成为真正的环境友好反应体系。例如，传统的 Friedel-Crafts 烷基化反应在 80°C 下反应 8h，得到产率为 80% 的异构体混合物；采用离子液体，同样在 0°C 下反应 30s 得到产率为 98% 的单一异构体。

目前，常温离子液体的应用研究已涉及许多重要的有机合成中，如 Friedel-Crafts 反应、Diels-Alder 反应、Heck 反应、氧化反应、加氢反应、异构化反应、低聚反应、烷基化反应、羰基化反应、烯丙基化反应等。作为一种新颖的功能材料，常温离子液体不仅给化学化工提供了一个全新的研究领域，而且将给相关的其他工业的可持续发展带来突破性进展，离子液体的应用正受到越来越多的关注。

③ 水溶剂 以水或临界水作为溶剂以及有机溶剂/水相界面的反应，研究数量逐渐上升。以水为介质具有很多优点：操作简便，易于后处理，安全，没有有机溶剂的易燃、易爆等问题；在有机合成方面，可以省略很多诸如官能团的保护和去保护等步骤；反应的立体和区域选择性可能与有机相反应的结果完全相反。而且，水的资源丰富，成本低廉，不会污染环境，因此是潜在的环境友好反应介质。水相有机反应的研究已涉及周环反应、亲核加成和取代反应、Lewis 酸和过渡金属试剂催化的有机反应、氧化和还原反应、水相中的自由基反应等多种反应类型。

④ 无溶剂 因为有机溶剂能很好地溶解有机反应物，使反应物分子在溶液中均匀分散，稳定地进行能量交换，所以传统的有机反应，常常在有机溶剂

中进行。但有机溶剂的毒性、挥发性、难以回收使其成为对环境有害的因素。因此,无溶剂有机合成将成为发展绿色合成的重要途径。

无溶剂有机反应最初被称为固态有机反应,它既包括经典的固-固反应,又包括气-固反应和液-固反应。无溶剂反应机理与溶液中的反应一样,反应的发生起源于两个反应物分子的扩散接触,接着发生反应,生成产物分子。此时,生成的产物分子作为一种杂质和缺陷分散在母体反应物中,当产物分子聚集到一定大小时,出现产物的晶核,从而完成成核过程,随着晶核的长大,出现产物的独立晶相。无溶剂有机反应可在固态、液态及熔融状态下进行,尤其是微波与无溶剂反应技术相结合,具有安全、速度快、易操作、选择性好等特点。

1.2.1.3 绿色合成工艺

化学合成路线尽量选择常温、常压、简单、安全、合成率高的方法,构建物质和能量的闭路循环系统,尽量实现“零排放”。探讨最佳反应条件,使反应物全部转化为产物,而无副产物或废物生成。

绿色合成工艺应利用绿色能源、资源再生和循环使用技术。

(1) 绿色能源 长期以来,我国能源利用结构不尽合理。我国的能源利用煤炭占 2/3 以上,油气以及核能和水电比例相对较低。这种能源结构不仅造成煤炭过分开采和资源浪费,而且造成大量大气污染。因煤炭燃烧而排放的二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物和烟尘分别占全国相应排放量的 87%、71%、67%和 60%。以煤炭和油气为主体的能源结构面临世界上呼声日高的减排压力。另外,我国石油资源有限,现正开采的油田大多数进入开采的中后期。1993 年我国从石油净出口国变为净进口国,石油进口的依存度逐年上升。我国能源安全面临重大挑战。因此,寻找可更新的、用于取代化石燃料和石油的资源势在必行。

作为可再生能源,燃料乙醇即燃料酒精对缓解我国石油供应紧张状况具有重要意义,发展燃料乙醇是加快新能源开发利用、实现能源消费结构多元化的有效措施。燃料乙醇可利用秸秆等植物纤维大规模制造。用乙醇作燃料提供能源,可以减少对电能等其他能源的过度浪费,进而降低发电过程中大量燃烧煤而带来的大气污染。

作为另一个重要的可再生能源——太阳能,一直是人们努力研究的对象。地球所接受到的太阳能,只占太阳表面发出的全部能量的二十亿分之一左右,这些能量相当于地球所需总能量的 3 万~4 万倍,可谓取之不尽、用之不竭。并且,太阳能和石油、煤炭等矿物燃料不同,不会导致“温室效应”和全球性气候变化,也不会造成环境污染。正因为如此,太阳能的利用受到了越来越多的重视,大家竞相开发各种光电新技术和光电新型材料,以扩大太阳能利用的应用领域。若将太阳能运用到各种物质的合成反应中,即可达到化学反应低耗

能、少污染的目的。

(2) 资源再生和循环使用技术 自然界的资源有限,因此人类生产的各种化学品能否回收、再生和循环使用也是绿色化学研究的一个重要领域。如回收废弃塑料,再生或再生产其他化学品、燃料油或焚烧发电供热。设计合理的工业生产流程,使每一个反应所产生的废物都成为另一个反应的原料,以实现废物“零排放”的目的。

1.2.1.4 产品绿色化

绿色化学工艺的最终目的是生产环境友好产品。环境友好产品已有很多实例,如保护大气臭氧层的氟里昂替代品;防止白色污染的生物降解塑料;无磷洗衣粉、植物杀虫剂、清洁汽油等。再有,近年来国内外都在推广使用的新配方汽油和低硫、低芳柴油以及其他燃油替代品,以减少汽车尾气对大气的污染。

以上化学反应绿色化过程可以用简图 1-1 表示。

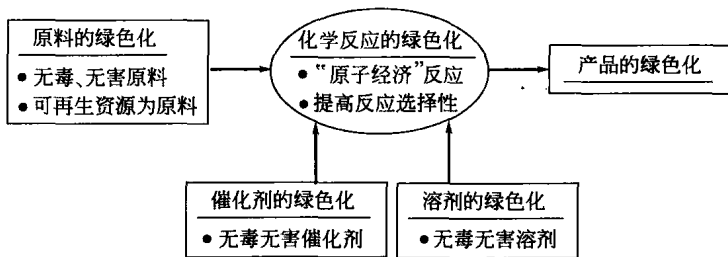


图 1-1 绿色化学反应流程

1.2.2 剂量绿色化

化学反应所需试剂、溶剂、催化剂的用量在保证实验效果的前提下,要达到实验剂量最小化。

被誉为“化学实验的革命”的微型实验是近 20 年发展很快的一种化学实验方法。它是在微型化的仪器装置中进行的化学实验,其试剂用量比对应的常规化学实验节约 90% 以上,具有省试剂、少污染、快速、安全、便携等特点。但是,由于微型化学实验的成套仪器较贵,从常规实验向微型实验转型的费用较高,且微型实验药品的用量较小,有些步骤较多的实验,学生在用量上不好把握,因此,可推行半微量化学操作模式。

半微量化学实验是在绿色化学思想的指导下,对常规实验进行改革而形成的实验方法。它不改变实验方法和操作条件,只是采用常规的小容量仪器,将药品用量降到最低限度,不用额外的经费投入,就可以充分利用实验室现有的资源而进行实验操作。实践证明,半微量化学实验在规范学生实验基本操作、强化技能训练、养成良好的科学态度和习惯、树立绿色化学观念上都起着

独特的作用。

1.2.3 末端处理绿色化

对实验产生的“三废”进行无毒无害化处理，确保污染最小。

1.2.3.1 废液处理

(1) 酸、碱废液 根据中和反应原则，用酸处理碱废液，反之亦然。中和到 pH 值为 6~8 后排放。

(2) 含酚类、苯胺的废液 排放前应把漂白粉加入废液中，混合煮沸，这样其毒性可降低并接近无毒程度。确保排放前废水中酚类含量小于国家规定的排放值 0.5mg/L。

(3) 含有 H_2S 、 NO_2 等的废气 对于含量较多的废气应增加吸收装置， H_2S 可通入硫酸铜溶液中， Cl_2 、 NO_2 、 SO_2 则可用碱吸收。

(4) 含重金属废液 含 Cr^{6+} 废液可在酸性条件下，加入 FeSO_4 使 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ，再用碱调到 pH=6~8，使其生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，分离沉淀再埋入深土。含汞、锌、铜、锰等重金属离子的废液，应先将 pH 值调到 8~10，加入硫化钠使其生成硫化物沉淀，静置分离后，将溶液 pH 值调节为 6~8 后排放，少量废渣可埋于深土。含 Pb^{2+} 废液用石灰乳作沉淀剂，使 Pb^{2+} 生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ，在吸收空气中的 CO_2 气体后变为溶解度更小的 PbCO_3 沉淀。含银化合物的废液，可采用 Na_2S 生成沉淀后处理。含砷废液，可在酸性 (pH=3~4) 条件下加入 Na_2S ，使废液中的砷转化为 As_2S_3 沉淀，静置分离，将溶液 pH 值调节为 6~8 后排放，少量废渣可埋于地下。

(5) 含氰化物的废液 含氰化物的废液毒性极大，可先加入混合碱液使废液中的金属离子转化为氢氧化物沉淀，然后分离，调节溶液 pH 值为 6~8，再往溶液中加入过量 NaClO 溶液或漂白粉，使 CN^- 氧化分解后排放。

(6) 含氟的废液 废液里主要含有氟酸或氟化物，在废液中加入氢氧化钙至废液完全呈碱性，充分搅拌后，放置 12h，然后过滤，滤液用碱液进行处理。要进一步降低含氟量，可用阴离子交换树脂进一步处理即可。

(7) 废铬酸洗液 对于废铬酸洗液，可用浓高锰酸钾氧化再生循环使用。