

■ 赵忠奎 张淑芬 编著

Highly Efficient Reaction Technologies &
Green Chemistry

高效反应技术 与绿色化学

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高效反应技术与绿色化学

Highly Efficient Reaction Technologies & Green Chemistry

赵忠奎 张淑芬 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

绿色化学是国内外化学化工的研究热点和前沿,而高效反应技术则是绿色化学乃至整个化学工业发展的重中之重。本书以催化、离子液体、超临界二氧化碳、等离子体、光、声、电、磁、微波等高效反应新技术和绿色化学的前沿科学研究为主线,系统全面地阐述了上述化学反应新技术的基础理论及其在绿色化学方面的最新研究成果和进展。全书共12章,主要包括:绪论、分子筛催化、生物酶催化、离子液体、超临界二氧化碳、等离子体化学反应技术、光化学反应技术、声化学反应技术、电化学反应技术、磁化学反应技术、微波化学反应技术、非常规反应器强化技术。本书重点阐述了系列高效化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用研究最新进展,反映了该领域的最新研究动态。书中提供相关领域最新参考文献2700余篇次。

本书选材新颖,特色鲜明,涵盖面广,具有科学性、前瞻性和实用性。可以为从事绿色化学化工、催化化学、石油化工、精细化工、应用化学、合成化学、制药工程、材料化学等相关领域的科技工作者提供借鉴;也可作为高等学校化学、化工相关专业高年级本科生及研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高效反应技术与绿色化学 / 赵忠奎, 张淑芬编著.
—北京: 中国石化出版社, 2012. 6
ISBN 978 - 7 - 5114 - 1563 - 9

I. ①高… II. ①赵… ②张… III. ①化学反应工程 - 无污染技术 IV. ①TQ03②X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 089167 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 27.5 印张 694 千字

2012 年 7 月第 1 版 2012 年 7 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

序

能源、资源匮乏和生态环境恶化是人类社会面临的严峻挑战。人们想像中的罪魁祸首——化学，却正是解决这一挑战的主要而重要的手段。

世界各国相继提出化学工业可持续发展新战略，绿色化学应运而生。发展绿色化学，从源头消除污染，推动化学工业节能、降耗、减排和可持续发展，是解决化学工业资源、环境问题的最有效途径，现已成为国际科学研究的前沿领域和热点，也是我国基础化学科学的优先发展领域。

倡导清洁化工观念，发展绿色化学合成新方法、新技术，淘汰污染严重的传统化工工艺，是我国经济和社会可持续发展战略的重要组成部分，是解决21世纪资源和环境问题的根本出路。

采用传统的热化学反应技术，通过反应条件的优化，尽管可以在一定程度上提高原料转化率和产品选择性，但由于热辐射向反应所输送能量的方向性、选择性不强，该类化学对许多化学反应效率的提高仍很有限。“高效反应技术”的采用，可以另辟蹊径，通过改变反应路线，或者通过非常规热效应和非热效应，实现高效转化。

“高效”体现在工艺流程简化、反应时间缩短、生产效率提高、选择性提高、设备和操作成本降低，最终体现在降低能耗、节省资源、减少排放，不仅符合化学工业的发展趋势，也意味着巨大的经济效益、社会效益和生态环境效益。

绿色化学涉及的内容相当广泛，但正如本书所言，总体上讲，绿色化学包括研究原料的绿色化、产品的绿色化和化学反应过程的绿色化。采用可再生资源为原料、设计安全并可降解的绿色产品、设计及采用原子经济性高的合成路线无疑是绿色化学要研究的内容。

当然，如何从所选的原料出发，清洁、高效、高选择、低能耗、低排放地合成目标产品，也即如何实现合成过程绿色化，无疑是绿色化学研究的重中之重。高效反应技术聚焦化学反应过程，是实现合成过程绿色化的重要手段，是绿色化学乃至整个化学工业发展的动力之源。

绿色化学是化学工业可持续发展的必由之路，而高效反应新技术则是绿色化学化工过程得以实现的关键和保障。《高效反应技术与绿色化学》聚焦绿色化学合成过程，全书涉及化学基础、化学技术和化学工程，整体性强，基础与应用有机结合，汇总和分析了大量国内外重要文献，从催化反应技术、新型溶剂

和非常规反应新技术三个角度，系统全面地阐述了当今主要的高效化学反应新技术的基础理论及其在绿色化学有机合成中的应用研究的最新成果，反映了该领域的最新研究动态。

该书选择高效的催化反应技术、非常规清洁溶剂及光、声、电、磁、微波等清洁、高效反应方式为主要内容，符合国家可持续发展战略的要求和当前绿色化学化工发展的主要趋势和方向。

该书内容涵盖面广、文献引用较为全面、特色鲜明，论述清晰、透彻、系统，具有科学性、前瞻性和实用性。可以作为学术研究和技术创新工作的重要参考书，也可作为相关领域高年级本科生及研究生的教学用书。有理由相信，该书的出版，将会对相关领域的科技工作者和企业生产管理者具有很好的借鉴和指导作用，无疑将对推动我国可持续发展战略中的绿色化学化工发展模式的实现，具有重要的意义。

为此，我很乐意向广大读者推荐这本书。

中国工程院院士 钱旭红

前 言

化学工业的发展为人类社会的进步做出了巨大贡献，并创造了巨额财富。但同时，传统化学工业又会产生大量有毒、有害副产物和废物，给人类健康及其赖以生存的生态环境造成严重影响和破坏。人类社会现已面临能源、资源匮乏和生态环境恶化的严峻挑战。为了应对上述挑战，世界各国提出了可持续的化学工业发展新战略，绿色化学应运而生。绿色化学亦称环境无害化学、环境友好化学或清洁化学，是化学化工发展的崭新阶段。我国也十分关注绿色化学化工的发展和应用。倡导绿色化学，发展绿色化学，开发原子经济性反应，从源头上消除污染，推动化学工业节能、降耗、减排和可持续发展，是我国经济和社会可持续发展战略的重要组成部分，也是解决 21 世纪能源、资源匮乏和生态环境严重恶化问题的根本出路。绿色化学化工已成为当今化学研究的热点和前沿，是 21 世纪化学发展的最重要方向之一，也是我国基础化学科学的优先发展领域。

众所周知，有机化学发展至今，已在人类认识自然、改造自然的过程中创造出了无数个奇迹，并且必将继续为人类的文明和发展做出新的更大的贡献。但现如今，在传统热化学反应条件下，开创一个新的反应类型已经变得非常不易。正如 D. Seebach 教授所说，有机化学发展至今，从大的反应类型来讲，尽管新的改进和完善还在不断继续，但新类型反应的发现已很少。因此，需要培育新的增长点，以开拓有机化学的新篇章。高效化学反应技术中的等离子体、光、声、电、磁、微波等非常规高效化学反应新技术又是打破传统热化学的束缚，孕育新反应的源泉，必将有力推动基础有机化学的发展。

尽管目前国内已有多部绿色化学专著出版，部分专著也涉及了一些高效化学反应技术方面的内容；也有超临界流体、离子液体、微波化学、光化学、声化学等相关专著出版，但仍缺少一本系统全面阐述当今高效化学反应新技术及其在绿色化学中的应用方面的科技图书。此外，大多数专著重点在相关技术基础知识和基本理论的阐述，而关于其应用方面的论述甚少。鉴于此，我们编撰了《高效反应技术与绿色化学》这部书。全书共分 12 章，第 1 章为本书的绪论，后续章节在分别从催化反应技术（第 2、3 章）、非常规清洁溶剂（第 4 章和第 5 章）和非常规高效化学反应新技术（第 6~12 章）三个方面较为系统全面地对当今高效反应新技术基础理论进行论述的同时，重点突出相关高效反应新技术在绿

色化学有机合成反应中的应用研究最新成果和最新进展,反映了相关领域的最新研究动态和趋势,从而凸显了本书的新颖性、系统性、科学性、时效性和实用性。书中提供相关的最新参考文献 2700 余篇次,作者在完成文献的搜集后,花费了大量的时间和精力进行阅读和分析,分类整理、归纳和总结,并对相关技术未来发展趋势提出了自己的拙见。

本书可供相关领域的科研人员阅读参考,也可以作为研究生和高年级本科生的教学参考书,以引领学生了解和掌握化学化工前沿技术,从而培养学生成为适应能力和竞争能力强、有毅力、敢创新、素质高的新世纪创新人才,进而为我国化学工业的节能、降耗、减排和可持续发展战略的实施提供知识和人才保障。期望本书的出版能够抛砖引玉,对我国绿色化学化工的发展起到一定的推动作用,也期待越来越多的化学化工科技工作者加入到绿色化学化工的行列,以推动我国化学工业的可持续发展,从而造福全人类。

本书在注重当今主要高效化学反应新技术基础理论论述的同时,也把所涉及的先进的高效化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用研究最新成果呈现给读者。需要指出,高效化学反应新技术的基础理论和应用方面的研究是一个动态的概念,随着这些新技术相关研究的不断深入和拓展,书中一些观点和提法需要与时俱进,不断更新。另外,随着化学化工学科的深入发展和不断进步,一些新的高效化学反应技术也必将不断涌现。

本书作为较为系统和全面阐述当今主要高效化学反应新技术及其在绿色化学有机合成中的应用方面的著作正式出版,得益于中国石化出版社的大力支持,作者对此深表感谢。承蒙华东理工大学的钱旭红院士热情为本书作序,对本书增光添色不少。本书的各章均引用了大量的文献资料,我们对所引用文献资料的中外作者表示最衷心的感谢。同时,感谢研究生林晓利、金荣花、包婷、李仁志、戴懿涛等对书稿进行的部分文字校对工作。此外,国内外从事相关研究的学者很多,并取得了非常卓著的研究成果,相关报道层出不穷,不胜枚举。篇幅所限,不能在书中一一介绍,对此我们深表遗憾和歉意。

鉴于高效反应技术与绿色化学是一个新兴的、多学科交叉的前沿研究领域,涉及的知识面很广,特别是编著者学识水平所限,加之时间仓促,书中疏漏和不妥之处难免,敬请广大同仁批评指正。

赵忠奎 张淑芳

2012 年 5 月于大连理工大学

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 有机合成化学的历史、现状与未来发展趋势	(1)
1.1.1 有机合成化学的产生及发展历程	(2)
1.1.2 有机合成化学的现状与发展趋势	(4)
1.2 绿色化学	(6)
1.2.1 绿色化学的概念及原则	(7)
1.2.2 环境影响的评价指标:效率、E-因子及原子经济性	(8)
1.2.3 绿色化学的研究内容及任务	(13)
1.2.4 绿色化学国内外发展概况	(23)
1.2.5 绿色化学——我国化学工业可持续发展的必由之路	(25)
1.2.6 精细化工绿色化	(26)
1.3 高效反应技术与绿色化学	(27)
1.3.1 高效反应技术及其在绿色化学的应用	(27)
1.3.2 本书的主要内容和特色	(29)
参考文献	(30)
第2章 分子筛催化	(33)
2.1 分子筛催化基础	(33)
2.2 微孔分子筛催化绿色合成	(35)
2.2.1 微孔沸石分子筛的组成和结构	(35)
2.2.2 微孔沸石分子筛催化绿色合成	(41)
2.3 介孔分子筛催化绿色合成	(91)
2.3.1 介孔分子筛基础知识	(91)
2.3.2 介孔固体酸碱催化绿色合成	(95)
2.3.3 介孔分子筛催化氧化	(115)
2.3.4 介孔分子筛催化氢化	(119)
2.4 多级孔道分子筛催化绿色合成	(120)
2.5 纳米尺度分子筛催化绿色合成	(121)
2.6 分子筛载金属络合物催化绿色合成	(121)
2.7 小结	(122)
参考文献	(122)
第3章 生物酶催化	(135)
3.1 生物酶催化基础	(135)
3.1.1 生物酶的定义、结构、分类及命名	(136)

3.1.2	生物酶催化反应特点及性能评价指标	(137)
3.1.3	生物酶催化活性中心及其催化作用机制	(139)
3.1.4	生物酶的来源及制备技术	(140)
3.2	生物酶的固定化	(141)
3.2.1	生物酶固定化的历史及现状	(141)
3.2.2	生物酶固定化方法及作用	(142)
3.2.3	生物酶固定化前景展望	(144)
3.3	生物酶催化在绿色合成中的应用	(144)
3.3.1	有机溶剂中生物酶催化绿色合成	(145)
3.3.2	离子液体中生物酶催化绿色合成	(147)
3.3.3	超临界二氧化碳中生物酶催化绿色合成	(149)
3.3.4	反相胶束体系中生物酶催化绿色合成	(152)
3.4	展望	(154)
	参考文献	(154)
第4章	离子液体	(160)
4.1	离子液体概论	(160)
4.1.1	离子液体的起源、现状及未来发展趋势	(161)
4.1.2	常规离子液体的结构及物化性质	(163)
4.1.3	功能化离子液体的结构及物化性质	(166)
4.1.4	离子液体的毒性	(168)
4.2	离子液体的制备与表征	(169)
4.2.1	常规离子液体的制备	(169)
4.2.2	功能化离子液体的制备	(173)
4.2.3	离子液体的分析与表征	(178)
4.3	离子液体在绿色化学有机合成中的应用	(180)
4.3.1	常规离子液体作为新型清洁溶剂在绿色化学有机合成中的应用	(180)
4.3.2	功能化离子液体在绿色化学有机合成中应用	(193)
4.4	展望	(204)
	参考文献	(204)
第5章	超临界二氧化碳	(213)
5.1	超临界流体概论	(213)
5.1.1	超临界流体的基础知识	(213)
5.1.2	超临界二氧化碳的性质及其用于化学反应的特点	(215)
5.2	超临界二氧化碳在绿色化学有机合成中的应用	(217)
5.2.1	超临界二氧化碳用于绿色化学有机合成的常用反应装置	(217)
5.2.2	超临界二氧化碳作为非常规清洁溶剂用于绿色化学有机合成	(218)
5.2.3	超临界二氧化碳作为反应底物/非常规清洁溶剂用于绿色化学有机合成	(231)
5.3	展望	(234)
	参考文献	(234)
第6章	等离子体化学反应技术	(239)

6.1 等离子体化学概论	(239)
6.1.1 等离子体的定义、历史、产生及分类	(240)
6.1.2 等离子体的物化性质及应用前景	(241)
6.1.3 等离子体化学的定义、历史、特征、作用机制及应用前景	(242)
6.1.4 等离子体化学反应技术及装置	(243)
6.2 等离子体化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(244)
6.2.1 等离子体技术在高分子材料领域中的应用	(245)
6.2.2 等离子体技术用于 CO_2 的活化及利用	(246)
6.2.3 等离子体技术用于 CH_4 的活化及利用	(246)
6.2.4 等离子体技术用于 $\text{C}/\text{H}_2\text{O}/\text{MH}_3$ 合成羧酸、氨基酸	(247)
6.2.5 等离子体技术用于脂肪烃转化	(247)
6.2.6 等离子体技术用于芳香烃转化	(248)
6.3 展望	(249)
参考文献	(249)
第7章 光化学反应技术	(253)
7.1 光化学概论	(253)
7.1.1 光化学反应的定义、分类及特点	(254)
7.1.2 光化学反应原理	(255)
7.1.3 光化学量子产率及测定	(257)
7.2 光化学反应技术	(258)
7.2.1 光化学反应设备	(258)
7.2.2 光波长及光源的选择	(258)
7.2.3 受限介质光化学反应基础	(259)
7.3 光化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(259)
7.3.1 光化学环化	(259)
7.3.2 光化学开环与扩环	(262)
7.3.3 光化学加成	(263)
7.3.4 光化学聚合	(264)
7.3.5 光化学重排、异构化与复分解反应	(266)
7.3.6 光化学卤化、氰化与氟烷化	(269)
7.3.7 光化学羰基化、羧基化、羧甲基化与糖基化	(270)
7.3.8 光化学脱羰基、脱羧基、脱卤、脱磺酰基与脱基团保护	(272)
7.3.9 光化学烷基化与芳基化	(273)
7.3.10 光化学氧化和光化学还原反应	(274)
7.3.11 光化学一锅反应	(275)
7.4 展望	(276)
参考文献	(277)
第8章 声化学反应技术	(282)
8.1 声化学概论	(282)
8.1.1 声化学发展、历史及声化学有机合成反应特点	(282)

8.1.2	声波谱基础知识	(283)
8.1.3	超声波及其应用	(284)
8.1.4	声化学促进作用机制	(284)
8.2	声化学反应技术	(85)
8.2.1	声化学反应装置	(285)
8.2.2	声化学反应控制参数	(286)
8.3	声化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(287)
8.3.1	声化学烷基化	(287)
8.3.2	声化学酰基化	(289)
8.3.3	声化学环化反应	(290)
8.3.4	声化学缩合	(291)
8.3.5	声化学偶联	(293)
8.3.6	声化学酯化和酯交换	(295)
8.3.7	声化学氧化	(297)
8.3.8	声化学加氢	(298)
8.3.9	声化学加成反应	(299)
8.3.10	声化学脱卤、脱烷化和脱碳酸化	(299)
8.3.11	声化学 Barbier 反应	(300)
8.3.12	声化学一锅合成反应	(301)
8.4	展望	(303)
	参考文献	(303)
第9章	电化学反应技术	(311)
9.1	电化学有机合成概论	(311)
9.1.1	电化学有机合成的定义、历史及发展前景	(311)
9.1.2	电化学有机合成反应的特点	(312)
9.1.3	电化学有机合成原理	(312)
9.1.4	电化学有机合成反应的类型	(313)
9.2	电化学反应技术	(313)
9.2.1	电化学反应装置简介	(313)
9.2.2	电化学反应的影响因素	(314)
9.3	电化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(315)
9.3.1	阳极氧化电化学反应	(315)
9.3.2	阴极还原电化学反应	(321)
9.3.3	成对电化学反应	(326)
9.4	展望	(326)
	参考文献	(326)
第10章	磁化学反应技术	(333)
10.1	磁化学有机合成概论	(333)
10.1.1	磁化学的定义、历史及发展趋势	(333)
10.1.2	磁化学有机合成反应的特点	(335)

10.1.3	磁场对有机化学合成反应的促进作用机制	(335)
10.2	磁化学反应技术	(335)
10.3	磁化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(336)
10.3.1	磁化学聚合	(336)
10.3.2	磁化学酯化	(337)
10.3.3	磁化学水解	(338)
10.3.4	磁化学皂化	(338)
10.3.5	磁化学氧化	(338)
10.3.6	磁化学还原	(338)
10.4	展望	(339)
	参考文献	(339)
第 11 章	微波化学反应技术	(342)
11.1	微波化学有机合成概论	(342)
11.1.1	微波基础知识	(342)
11.1.2	微波化学及发展历程	(343)
11.1.3	微波化学有机合成反应的特点	(344)
11.1.4	微波化学反应技术的促进作用机制	(344)
11.2	微波化学反应技术	(346)
11.2.1	微波化学典型反应装置	(346)
11.2.2	微波化学反应的影响因素	(348)
11.3	微波化学反应技术在绿色化学有机合成中的应用	(349)
11.3.1	微波化学偶联反应	(349)
11.3.2	微波化学缩合反应	(353)
11.3.3	微波化学环化反应	(355)
11.3.4	微波化学开环反应	(358)
11.3.5	微波化学烷基化反应	(359)
11.3.6	微波化学酰基化反应	(364)
11.3.7	微波化学酯化和酯交换反应	(365)
11.3.8	微波化学氧化反应	(367)
11.3.9	微波化学消除反应	(368)
11.3.10	微波化学重排反应	(370)
11.3.11	微波化学一锅合成	(371)
11.3.12	微波化学氰化反应	(375)
11.3.13	其他微波化学合成反应	(376)
11.4	展望	(381)
	参考文献	(382)
第 12 章	非常规反应器强化技术	(389)
12.1	微反应器强化技术	(390)
12.1.1	微反应器强化技术基础	(390)
12.1.2	微反应器强化技术在绿色化学有机合成中的应用	(397)

12.1.3	小结	(403)
12.2	规整结构反应器强化技术	(403)
12.2.1	规整结构催化剂	(404)
12.2.2	规整结构反应器	(406)
12.2.3	规整结构反应器强化技术在绿色化学有机合成中的应用	(407)
12.2.4	小结	(409)
12.3	多功能反应器强化技术	(409)
12.3.1	催化膜分离反应器强化技术	(409)
12.3.2	催化蒸馏反应器强化技术	(413)
12.4	其他新型反应器强化技术概述	(418)
12.4.1	旋转盘反应器强化技术	(418)
12.4.2	振荡流反应器强化技术	(419)
12.4.3	超重力反应器强化技术	(420)
12.4.4	小结	(422)
12.5	展望	(422)
	参考文献	(422)

第1章 绪 论

众所周知，我们生活的衣、食、住、行，我们赖以生存的生态环境的保护和改善，国防、科学技术的现代化等，都无不与化学工业的发展密切相关。化学最重要的任务就是创造新物质，不但是研究自然界的本质，且赋予人们创造的艺术，以新的方式排列原子形成新的化合物。化学从诞生之初，就成为人类认识自然、改造自然强有力的工具。尤其是合成化学（包括有机合成化学和无机合成化学），是化学学科中当之无愧的核心学科。化学家不但合成了自然界已有的物质，而且还基于化学的原理，发挥其能动性，合成出自然界原本不存在的新物质。化学在满足人类物质文化生活的过程中发挥着举足轻重的地位，但其又是一柄双刃剑，在发挥其积极作用的同时，又带来了许多负面影响。化学工业是环境污染和生态恶化的最重要污染源。随着人类环保意识的提高，世界各国都十分重视“三废问题”。基于化学工业节能、降耗、减排和可持续发展的战略要求，绿色化学应运而生。

绿色化学又称环境友好化学、环境无害化学或清洁化学，是化学工业发展的新阶段。绿色化学是利用现代科学技术的巨大成就，在继续生产人类所需的新物质、新产品的同时，又能充分利用资源和能源，并在产品的生产和使用过程中杜绝污染。绿色化学摒弃了传统环境工程学科先污染后治理的老路，致力于从源头上消除污染。绿色化学体现了人与自然和谐发展的思想。从本质上讲，绿色化学包括三个方面：原料的绿色化、化学反应过程的绿色化和产品的绿色化。

《高效反应技术与绿色化学》聚焦化学反应过程的绿色化，从催化反应技术、非常规清洁溶剂和非常规高效化学反应新技术三方面出发，阐述这些高效反应技术的基础知识及其在绿色化学中的应用研究最新成果和最新进展，是绿色化学的核心和关键。高效反应技术用于化学反应，有利于促进反应的进行，降低了反应温度、缩短了反应时间、提高了产品收率和选择性、降低了能耗、减少了三废排放、简化了工艺流程、降低了设备和操作成本，具有很好的经济效益和环境效益。高效化学反应技术是化学工业实现节能、降耗、减排和可持续发展的重要途径和手段，其还可以通过改变化学反应的动力学和热力学，使得常规热化学条件下难以进行、甚至不能进行的化学反应得以顺利进行，从而为合成化学的发展注入了新的动力，成为催生新反应的源泉和动力。

本书主要阐述高效反应技术在绿色化学，尤其是绿色化学有机合成中的应用。本章先来介绍有机合成化学的历史、现状及发展趋势，阐述绿色化学的基础知识、基本原理和高效反应技术与绿色化学的关系，并对本书的内容做一概述。

1.1 有机合成化学的历史、现状与未来发展趋势

合成化学包括有机合成化学和无机合成化学，本书仅关注前者。在《高效反应技术与绿色化学》开篇之前，先来介绍一下有机合成化学的产生、发展、现状及未来发展趋势。

有机合成是利用化学、物理或生物的方法合成有机化合物的过程，也可以说是有机化学反应或多个反应组合的具体应用。有机合成化学是研究有机合成的科学，是有机化学中一个

蓬勃发展、不断创新的重要研究领域，也是有机化学前沿领域的一棵常青树。有机合成主要开展两个方面的工作：一是分子骨架的构建；二是官能团的引入、转换和保护。人类在认识自然、改造自然的过程中，通过有机合成的方法，获得了自然界已经存在的物质；然而更重要的是，为了满足人类日益增长的物质文化需求，合成化学家需要以目的为导向，合成出自然界中存在但稀有的物质，甚至自然界本来不存在的新的有机化合物。1828 年德国科学家 F. Wöhler 利用氰酸铵溶液人工合成了尿素，标志着有机合成化学真正意义的开始。此后有机合成化学经历了 180 多年的巨大发展，产生了许多新概念、新理论、新方法、新技术、新反应、新试剂，构筑了五彩缤纷的世界，推动了与之相关的基础学科、交叉学科及应用领域的发展。有机合成化学为人类的进步和物质文化生活的提高发挥了巨大的作用。有机合成化学与 21 世纪的三大发展学科——材料科学、生命科学和信息科学有着密切的联系，并为三大学科的发展提供理论、技术和材料的支持。

1.1.1 有机合成化学的产生与发展历程

1808 年 Jöns Jakob Berzelius 首先提出了“有机化学”一词，以与无机化学区分。由于当时已知的有机化合物都是从生物体内分离出来的，在这种时代背景下，他认为有机化合物只能在生物体的细胞中受一种超出人力之外的特殊力量的作用才能产生出来。有机化学界认为通过人工合成的方法合成有机化合物是不可能的，这一思想曾一度牢牢地占据了有机化学家的大脑空间，从而阻碍了有机化学的发展。1928 年，德国科学家 F. Wöhler 在通过氯化铵与氰化银的化学反应合成氰化铵的时候，对氰化铵溶液进行蒸发时意外发现，可以很容易地获得原本以为仅能从哺乳动物尿液中才能得到的尿素，从而打破了长期束缚科学家的有机化合物不能人工合成的思想桎梏，开启了有机合成的帷幕，这也是有机合成化学真正意义的开始^[1,2]。

对于有机合成化学的发展历程，总体来讲，大体可以分为三个阶段^[3,4]：①第一次世界大战前的奠基阶段（~1918）；②两次世界大战之间的深入发展阶段（1919~1945）；③第二次世界大战之后的蓬勃发展走向成熟的阶段，即有机合成化学的辉煌发展期（1946~）。

述及第一次世界大战前有机合成化学的初创期，不得不提三件大事：

第一件事就是上面所述及的德国科学家 F. Wöhler 关于尿素的合成。这一发现否定了“生命力”学说，奠定了有机化合物可以人工合成的思想，开启了有机合成化学的先河。

第二件大事是有机物结构理论的创立。1852 年英国科学家 E. Frankland 首次提出了“价”的概念，认为金属与其他元素结合时，存在特殊的吸引力，它们之间这种作用力，称作化合价。1856 年，德国化学家 F. A. Kekulé 首先提出碳是四价的，并且碳碳能相互结合成键。同年，英国的化学家 A. S. Couper 也提出了类似的观点。1861 年，俄国化学家 A. M. Butlerov 提出化学结构理论。认为有机物中的原子按特定的顺序相互连接形成分子，物质的性质由分子的组成和结构决定；另一个方面，化合物的结构又可以通过其性质来推导。他还发现，形成有机分子的原子或原子团之间存在相互作用。直接相连的原子之间相互作用较强，不直接相连的原子之间也存在相互作用，但这种作用相对较弱。1865 年，F. A. Kekulé 又提出了苯的 Kekulé 结构，认为原子之间不但可以以单键相连，也可以以双键或者三键相连。1874 年，荷兰化学家 J. H. van't Hoff 和法国化学家 J. A. Le Bel 提出了碳四面体构型学说，从而奠定了有机化合物立体化学的基础。19 世纪末到 20 世纪初，德国化学家 E. Fischer 对糖类化合物进行了系统的研究，确定了糖类的结构，被誉为“糖化学之父”。还从蛋白质水解产物中分

离出氨基酸，并在生物碱的结构确定方面做出了杰出的工作，从而为生命化学的研究打下基础。1916 年，美国科学家 G. N. Lewis 提出电子配对理论，也即共价键理论，从而完善了有机化合物的结构理论。

第三件大事是，从 F. Wöhler 合成尿素到第一次世界大战的结束，出现了围绕着以煤焦油为原料的染料和药物的有机合成工业。同时，天然产物的研究，已从分离鉴定的初级阶段进入结构和合成的新时期。但此时，有机反应还完全处于经验阶段。1856 年，德国著名化学家 A. W. Hofmann 和英国著名化学家 W. H. Perkin(当时为 A. W. Hofmann 的研究生)在研究一种抗疟疾特效药物金鸡纳霜(奎宁)的合成时，将强氧化剂重铬酸钾加入到含有苯胺的硫酸盐溶液中，氧化苯胺，意外得到了能与天然染料茜红与靛蓝相媲美的苯胺紫，后来被证实是由四分子苯胺氧化缩合形成的一种杂环醌亚胺盐(图 1.1)，这就是世界上第一种人工合成的化学染料。1868 年，天然染料茜红[图 1.2(a)]人工合成的设想也被德国化学家 C. Graebe 和 C. Liebermann 变成了现实，并不久实现了工业化。1878 年，德国的另一位著名的有机化学家 A. von Baeyer 成功合成了天然染料靛蓝[图 1.2(b)]，并在芳香族化合物的合成方面做出了巨大的贡献，获得了 1905 年的诺贝尔化学奖。

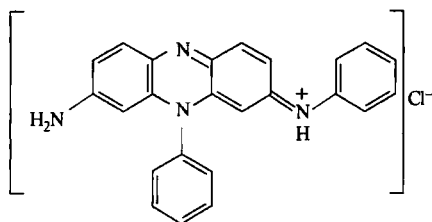
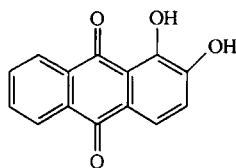
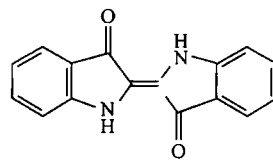


图 1.1 苯胺紫的分子结构



(a) 茜红



(b) 靛蓝

图 1.2 天然染料茜红和靛蓝的分子结构

1888 ~ 1892 年间，德国著名有机化学家 H. E. Fischer 开展了糖化学的研究，成功合成了苯肼，引入肼类作为研究糖类结构的有力手段，并合成了多种糖类异构体，在理论上搞清了葡萄糖的结构，阐述了糖类所普遍具有的立体异构现象。他还总结了当时所有已知糖的立体构型，接受了化学家 J. H. van't Hoff 的葡萄糖中存在四个手性碳原子的观点，确定了葡萄糖的链状结构，并认为葡萄糖应该有 $2^4 = 16$ 种立体异构体。这一阶段，他最大的贡献是提出了有机化学中描述立体构型的重要方法——费歇尔投影式。1899 ~ 1908 年间，H. E. Fischer 首先提出氨基酸通过肽键($-\text{CONH}-$)结合形成多肽，多肽正是蛋白质的水解产物的思想；在实验上，他改进了测试氨基酸的办法，发现了新的环状氨基酸脯氨酸和氧脯氨酸；他还尝试使用光化学反应来让氨基酸合成蛋白质，并合成了二肽、三肽和多肽(含 18 个氨基酸)。这给后来 F. Sanger 等人对蛋白质结构的进一步研究奠定了方法基础。可以说，H. E. Fischer 对蛋白质的组成和性质进行了开创性的研究。同时，他还确定了咖啡因、茶碱、尿酸等物质都是嘌呤的衍生物，并合成了嘌呤，开拓了对蛋白质的研究，确立了氨基酸通过肽键形成多肽的思想，并成功合成了多肽。他因对嘌呤和糖类的合成研究所取得的巨大成就，被授予了 1902 年的诺贝尔化学奖。值得一提的是，1903 年，德国化学家 R. Willstätter 经由卤化、氨解、甲基化及消除等 20 多步反应，第一次完成了颠茄酮(也称托品酮)的全合成，这在当时堪称一个伟大的创举。1917 年，英国著名化学家 R. Robinson 采用全新、简洁的合成方法第二次合成了颠茄酮，被 R. Willstätter 赞为“出类拔萃”的合成。这些创举也同时反映出当时有机合成化学突飞猛进的发展势头。综上所述，在第一次世界大战前的初创期，人类完成了有机合成化学的奠基阶段。

有机合成化学发展的第二个阶段是两次世界大战之间的深入发展期。在这一阶段，有机化学的方法学并没有太大进展，但理论研究处于酝酿期和成长阶段，取得了较大的进展，形成了一些很有价值的理论成果。美国化学家 L. Pauling 于 1931 年提出了杂化轨道理论和共振论的思想，他的这些思想丰富和发展了价键理论。另外，这一阶段还有两个不得不提的成果：1932 年德国物理化学家 E. Hückel 利用量子化学的方法研究了芳香族化合物的结构，并导出了化合物芳香性的“ $4n + 2$ ”规则；1933 年英国化学家 C. K. Ingold 采用化学动力学方法研究了饱和碳原子上取代反应机制。这些理论成果为二战后有机合成化学的快速发展奠定了基础。在这一阶段，新反应的研究也取得了一些进展。最具代表性的当属德国有机化学家 O. Diels 和 K. Alder 在 1928 年发现的 Diels-Alder 反应，以及美国芝加哥大学的 M. S. Kharasch 教授于 1933 年发现的自由基反应。上述研究成果为有机合成化学的快速发展奠定了坚实的基础。

经过第一次世界大战前的初创期和两战之间的发展期，有机合成化学稳步迈入了二战后的辉煌发展期。在这一阶段，有机合成发生了根本性变革，出现了大量的人名反应。化学科学与物理、艺术、生物学等互相融合，新反应、新方法、新试剂、新技术不断涌现。

A. B. Nobel 生于瑞典的 Stockholm，他一生致力于炸药的研究，在硝化甘油的研究方面取得了重大成就。他不仅从事理论研究，而且还进行工业实践，一生共获得技术发明专利 355 项，并在欧美等五大洲 20 个国家开设了约 100 家公司和工厂，积累了巨额财富。

自从 1828 年 F. Wöhler 对尿素的人工合成开启了有机合成的帷幕以来，有机合成化学贯穿了整个的有机化学发展历程。倘若没有已知的 3000 多个有机化学反应作为后盾，特别是如果没有那 200 多个在有机合成中具有普遍应用价值的有机反应的发现、发展和推广使用，有机化学、生物化学、药物化学、高分子化学以及有关的工业，如染料工业、制药工业、合成橡胶和塑料工业等要发展到目前这样的水平是完全不可能的。有机合成化学的重要性是不言而喻的，它在人类认识自然、改造自然过程中正在并将继续发挥其无可替代的作用。随着人们认识自然、改造自然过程的不断深入，以及基于满足人们日益提高的物质文化生活需求之目的，对有机合成化学提出了更高的要求，同时也是有机合成化学不断前进的原动力。有机合成新方法、新试剂、新物质、新理论、新技术不断涌现，互为促进，推动了该学科在人类发展的长河中破浪远航。

1.1.2 有机合成化学的现状与发展趋势

利用化学的、物理的和生物的方法从原料出发，制备有机物的过程均属有机合成化学的范畴。前面已经述及，在有机合成化学发展的初期，主要聚焦在自然界中已经存在但含量较少的有机化合物的合成。随着有机合成化学的发展，基于生产生活的实际需要以及有机合成化学自身发展的内在要求，科学家进一步合成出了自然界本不存在的、却具有理论和实际应用价值的新化合物；发现了许多新反应、新试剂、新方法、新规则。有机化合物的合成过程主要包括分子骨架的构筑、官能团的引入、转换以及基于合成策略的官能团保护。有机化学反应是有机合成化学的核心和支柱，大量的新反应不断涌现，已有上千人名反应曾被涉及或被应用过。The Merck Index 中收录的人名反应就有 700 多个，其中具有典型意义和应用价值的人名反应也有二三百个。在这二三百个实用的人名反应之中，发现于 19 世纪的就有 60 多个，20 世纪前半叶有近 120 个之多。尽管现已发现的反应非常之多，但仍然不能满足人类对新物质合成的需要及化学家奇思妙想的分子设计的要求，这就使得对有机合成化学新反应的探求变得永无止境。