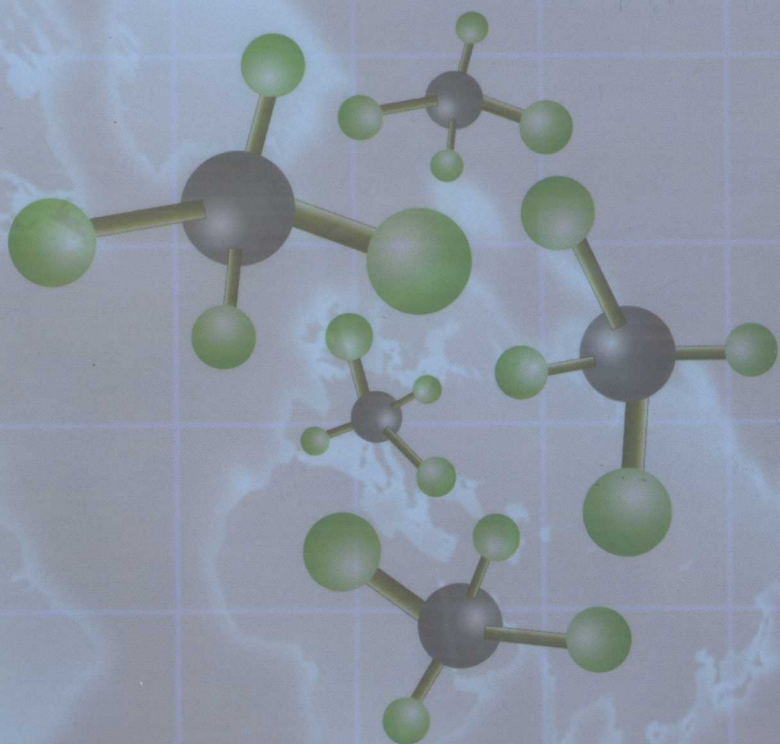


绿色络合催化

张俊 著



甘肃文化出版社

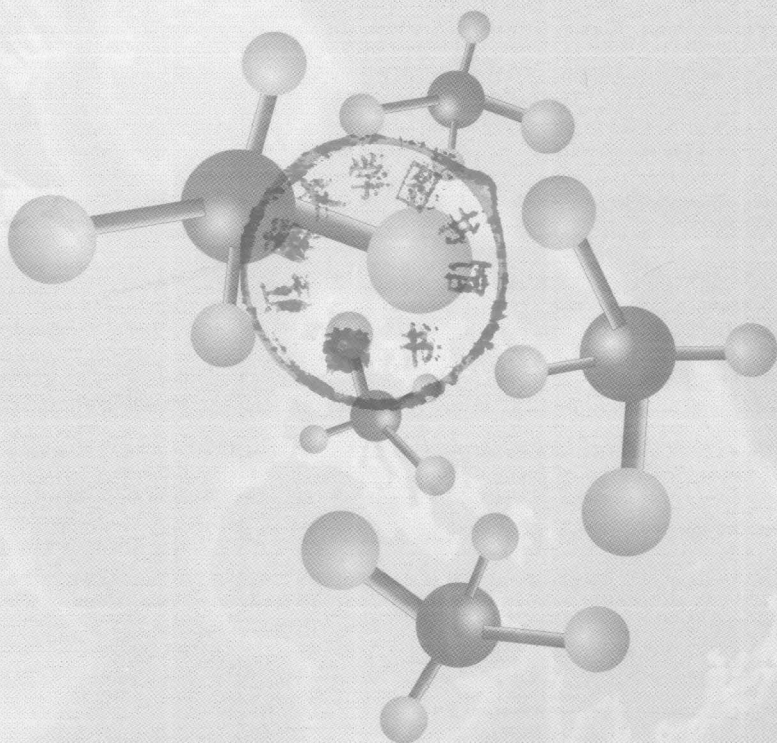
江南大学图书馆



91375101

绿色络合催化

张俊 著



甘肃文化出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

绿色络合催化 / 张俊著. —兰州: 甘肃文化出版社, 2009. 11

ISBN 978-7-80714-963-7

I. ①绿… II. ①张… III. ①络合催化—无污染技术
IV. ①0643. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 202430 号

绿色络合催化

张 俊 著

责任编辑/史春燕

封面设计/王 冀

出版发行/甘肃文化出版社

地 址/兰州市城关区曹家巷 1 号

邮政编码/730030

电 话/0931-8454870

网 址/www.gswenhua.cn

经 销/新华书店

印 刷/甘肃地质印刷厂

厂 址/兰州市西固区福利西路 639 号

开 本/890×1240 1/32

字 数/170 千

印 张/9. 625

版 次/2009 年 11 月第 1 版

印 次/2009 年 11 月第 1 次

印 数/1—1000 册

书 号/ISBN 978-7-80714-963-7

定 价/25. 00 元

如发现印装错误, 请与印刷厂联系调换

前言

化学是中心科学,是研究物质变化规律及相互转化的科学,它联系自然科学的方方面面。传统的化工生产为人类生活提供了源源不断的能源和物质基础,但也给人类带来了一些不容忽视的负面效应。在污染的源头防止污染的产生,走可持续发展的道路,发展绿色化学才能从根本上消除环境污染。

绿色化学要求化学品的生产最大限度地合理利用资源,最低限度地产生环境污染和最大限度地维护生态平衡,它对化学反应的要求是:采用无毒无害的原料;在无毒无害及温和的条件下进行;反应应具有高的选择性;产品应是环境友好的。这四点要求之中,有两点涉及到催化剂。催化是化学研究中的永久主题,只要有化学反应,就有如何加快反应速度的问题,就会有催化研究。采用环境友好的催化剂,才能带来企业的高效益和社会高效益的同步增长,将使我国传统化工产业完成由“夕阳产业”到“绿色产业”的革命性转变。

近年来,离子液体用作催化反应介质的的重要性正与

日俱增,许多催化反应都可以在离子液体中或者在离子液体的催化下进行,而且通过选择合适的离子液体可以获得较普通有机溶剂高的反应速率、选择性等且易于分离。目前,离子液体的应用研究非常广泛,得到了各国催化界和企业的青睐,已从“绿色”化学化工领域,快速扩展到了功能材料、能源、资源环境、生命科学等新领域。

由于有机金属化学的迅速发展,出现了很多可作为均相催化剂的有机金属络合物,均相络合催化剂多相化,既保留了均相催化剂的优点,又具有非均相催化剂的特点:催化剂与反应物、产物易分离;催化剂易于循环使用;避免了金属络合物的挥发性和毒性;利用高分子基位隔离效应提高了催化剂的活性。有机金属络合催化剂多相化完全符合绿色催化反应的要求,是一种很有前途的绿色催化剂。

21 世纪的自然科学将是以生命科学为中心发展的时代,作为生命科学与化学的交叉学科之一的酶催化,已成为涉及生物化学、有机化学、无机化学、高分子化学、物理化学、生物工程、材料科学等多种学科交叉研究的热点。酶是一种具有特殊三维空间构象的蛋白质,具有催化效率高、专一性强和作用条件温和等优点。酶催化不会污染环境,经济可行,符合绿色化学的发展方向,具有广阔的前景。

本书由洛阳师范学院化学化工学院张俊编著,本书为了更好的介绍绿色络合催化化学的发展,采用中国科

学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室近几年在均相络合催化,包括酶催化方面的研究成果,并包括作者本人一些研究成果。在成稿过程中得到博士生导师、中国科学院兰州化学物理研究所副所长——夏春谷研究员的指导,以及羰基合成与选择氧化国家重点实验室毕业的师兄徐毅博士、石峰博士的帮助,在此表示衷心感谢。洛阳师范学院和化学化工学院的领导对本书的编写也给予了大力支持,在此一并感谢。同时,对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意。

本书以涉及面广、内容丰富、信息量大、叙述简明而独具特色,力图成为广大绿色催化剂研制、开发、生产和应用的技术人员的参考资料,成为高等院校化学化工以及相关专业教师的教学参考书。

尽管作者力图使该书达到高质量,对读者有所裨益,但由于绿色催化化学发展迅速,新的研究成果日新月异,以及作者知识、经验、水平和时间的限制,书中难免存在许多不足甚至错误之处,敬请广大读者批评指正。

张 俊

2008 年 10 月于洛阳

目 录

第 1 章 绿色化学与绿色催化	(1)
1.1 化学与可持续发展	(1)
1.1.1 化学是中心科学	(1)
1.1.2 化学面临的挑战	(9)
1.1.3 化学的发展方向——绿色化学	(13)
1.2 绿色化学的内涵	(14)
1.2.1 绿色化学的基本概念	(15)
1.2.2 绿色化学的产生和发展	(20)
1.2.3 绿色化学的研究方向	(22)
1.2.4 绿色化学的未来	(33)
1.3 绿色催化	(34)
参考文献	(35)
第 2 章 绿色溶剂离子液体中的络合催化	(39)
2.1 离子液体概述	(40)
2.1.1 离子液体的优点	(41)
2.1.2 离子液体的发展历史	(44)
2.1.3 离子液体的种类	(47)

2.1.4 离子液体的物理性质	(49)
2.1.5 离子液体的制备方法	(59)
2.2 离子液体绿色催化	(62)
2.2.1 离子液体中络合催化合成苯基氨基甲酸甲酯	(63)
2.2.2 离子液体中络合催化合成脲衍生物 ...	(71)
2.3 离子液体中的不对称络合催化反应	(74)
2.3.1 不对称加氢	(76)
2.3.2 不对称环丙烷化反应	(78)
2.3.3 不对称环氧化反应	(79)
2.3.4 不对称开环反应	(79)
2.3.5 不对称羰化反应	(81)
2.4 纳米离子液体与络合催化	(88)
2.4.1 离子液体纳米化	(88)
2.4.2 纳米离子液体的络合催化合成二取代脲	(106)
2.4.3 纳米离子液体的络合催化合成氨基甲酸酯	(114)
2.4.4 纳米离子液体催化剂在其它方面的应用	(120)
参考文献	(124)
第3章 均相络合催化多相化	(143)
3.1 均相络合催化多相化的优点	(143)
3.2 载体的选择	(146)

3.2.1 高分子载体	(147)
3.2.2 传统无机载体	(148)
3.2.3 智能性载体	(149)
3.3 络合催化中的双金属协同效应	(152)
3.4 高分子 PVP 络合催化剂	(154)
3.4.1 催化剂的表征	(155)
3.4.2 催化硝基苯还原羰化反应	(156)
3.5 天然高分子壳聚糖负载络合催化剂	(161)
3.5.1 催化剂的表征	(163)
3.5.2 催化苯乙烯氢酯基化反应	(165)
3.5.3 催化制备萘普生甲酯	(174)
3.5.4 催化硝基苯还原羰化反应	(182)
3.6 液/液两相络合催化体系	(187)
3.6.1 水/有机两相催化体系	(188)
3.6.2 氟两相体系	(190)
3.6.3 超临界二氧化碳参与的两相体系	(194)
参考文献	(210)
第 4 章 生物酶催化	(227)
4.1 酶催化概述	(227)
4.1.1 酶催化与制药工业	(228)
4.1.2 酶催化与基因工程	(231)
4.1.3 脂肪酶简介	(234)
4.1.4 影响酶活性的因素	(247)
4.2 酶分子的化学修饰	(254)

4.2.1 酶分子化学修饰的基本原理	(255)
4.2.2 对酶分子化学修饰反应条件的选择	
.....	(257)
4.2.3 酶分子的化学修饰反应	(259)
4.3 酶的固定化	(265)
4.3.1. 载体的影响	(266)
4.3.2 无机载体固定化酶	(268)
4.3.3 中空纤维膜反应器中萘普生的酶法拆分 ...	
.....	(274)
参考文献	(284)

第1章 绿色化学与绿色催化

1.1 化学与可持续发展

化学是中心科学,是研究物质变化规律及相互转化的科学,它联系自然科学的方方面面。传统的化工生产为人类生活提供了源源不断的能源和物质基础,但也给人类带来了一些不容忽视的负面效应,如环境污染、生态平衡破坏、农药残留、臭氧层空洞。人们在积累了多年的环境治理经验后,认识到只有改变传统的生产模式,倡导绿色化生产,在污染的源头防止污染的产生,走可持续发展的道路,发展绿色化学工艺来代替传统的化学工艺,才能从根本上消除环境污染。

1.1.1 化学是中心科学

“化学是中心科学”的说法是英国科学家、诺贝尔奖获得者 Robinson 早年提出的。美国化学会会长布里斯罗也说过,化学是一门“核心、实用、创造性”的科学,在自然科学领域里占据战略地位。20 世纪科学发展的历史雄辩地证明这一说法的正确性和科学性。

1.1.1.1 化学的主要特征

化学是研究物质变化规律及相互转化的科学,就是在化学转化过程中,通过改变分子中各原子之间的结合方式,把天然资源变成各种类型的合成材料,包括无机的、有机的、低分子、高分子、金属、合金或非金属。化学与社会,化学与生活,化学与生命,化学与环境,化学与经济等有着极其紧密的关系,对发展经济,提高人类生活质量等各方面起着非常重要的作用。

化学的第一个特征是在自然科学中,化学始终占有独特的地位。1985年美国国家研究委员会(NRC)调研报告《化学中的机会》中再次引用了Robinson提出的“化学是中心科学”的说法。中科院上海有机研究所吴毓林、陈耀全先生指出“此中心的含义是指化学是面向物质变化的科学”。因为世界是物质的,物质是由原子和分子组成的,而化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化的科学。世界上的万物都在运动、发展、变化,变是绝对的,不变是相对的。从这一意义上说,化学所研究的对象涉及到自然界的所有物质,联系到自然科学的方方面面,从而处于自然科学的独特地位,成为自然科学基础学科的中心。

化学的第二个特征是以实验为基础的科学,它起源于人类的生产劳动。如我国古代在冶炼、染色、制盐、酿造、造纸、火药以及炼丹术方面的发展直接推动了化学的发展。反过来化学也回报社会,为人类的生产劳动服务。它与经济发展,特别是20世纪的经济大发展是紧密相连

的,为社会的进步作出了巨大的贡献。目前一些重大的工业生产过程,基本上都基于化学过程,从钢铁冶金、水泥陶瓷、酸碱肥料、橡胶塑料、合成纤维、农药医药、日用化妆品到国防建设中的化学武器、炸药、推进剂、火箭、导弹,以及在生命科学中,有关人类健康及影响生理、病理的过程,从分子水平上解释生命体和生命过程等等都概莫能外。化学科学在我们人类社会、在宇宙范围内无时不有、无处不在。

化学的第三个特征是创造新物质。化学是研究物质变化的科学。物质变化的结果,由反应物变为生成物,从而创造了新分子、新的化合物和具有特殊性质的新材料。化学掌管着 100 多种元素,从事化学研究的专家学者们一代接一代地辛勤劳动、共同努力,以这 100 多种元素及其衍生物为基础,以每 10 年几乎翻一番的速度发现和创造新的化合物。到目前为止,发现和创造的形形色色、种类繁多的化学物质,已多达 2000 多万种。它们是当今人类社会赖以生存的物质宝库,正在满足着人们的物资需求,其中包括经济、文化、科技、教育在内的社会需求。正是为了更好地满足人类社会的需求而发展、升华的中心科学“化学”又和其它学科,如物理、生物、医学、地质学等互相影响、相互渗透。随着化学全方位地大显身手、广泛应用,才陆续衍生出许多新的分支及边缘学科,如生物化学、农业化学、石油化学、海洋化学、地球化学、半导体化学、辐射化学等。科学越发展到前沿,就越需要创新,就

越显示出化学的中心作用,目前科学研究的新领域,分子生物学和材料科学,实际上就是化学生物学和化学材料科学。随着新技术的发展,化学的三大特征将表现得更加突出,越来越显示出化学科学非同寻常的潜力,它已渗透到各个研究领域的前沿,大量事实说明,化学是中心科学,是一门核心、实用、创造性科学^[1-3]。

1.1.1.2 化学的重要作用

化学是中心科学,它联系自然科学的方方面面,包括数学、物理、生物与生命、能源和环境、地质和矿产等;一些重大的工业生产过程(如冶金、陶瓷、聚合物、化肥、医药、化妆品等),甚至是火箭和卫星的发射,都是基于化学反应的过程。全球化学工业每年有 18410 亿欧元的交易额,占全球贸易额的 9%,创造着全球收入的 4%~5%。化学为整个自然科学和社会科学的进步、全球经济发展、社会进步和人类生活水平的提高作出了重大贡献。

化学的内涵随着时代前进而改变。在 19 世纪,恩格斯认为,化学是原子的科学。因为化学是研究化学变化即改变原子的组合和排布而原子本身不变的科学。到了 20 世纪,人们认为化学是研究分子的科学。在这 100 年中,被《美国化学文摘》收录的天然或人工合成的物质数目已从 1900 年的 55 万种增加到 2340 万种。没有别的科学能像化学那样制造出众多的新分子、新物质。换句话说,众多的化学制品极大地丰富了人们的物质生活,提高了生活质量,并在控制疾病传播、延长人类寿命、提高

农作物产量和质量、存储、保鲜食物等方面起到了十分重要的作用^[4-8]。

(1) 化学与经济

在 18 世纪 60 年代,英国首创用煤炼铁的先例,这是英国化学工业发展最快的时期,也是“大英帝国”经济最强盛,称霸世界的时期。到 19 世纪初期,德国人以煤焦油为原料发展染料和制药,仅染料一项每年就净赚 1 亿马克。化工企业的发展,大大促进了德国经济的发展,强劲的经济实力也曾使德国在世界上称霸一时。自 19 世纪中叶,美国打出第一口油井之后,美国极力发挥自身的技术优势,发展石油化学工业。到 20 世纪 30 年代,美国的纤维、塑料和橡胶三大合成工业发展迅速,杜邦公司的尼龙合成技术震惊了世界。它成为煤化工向石油化工转变的里程碑。美国的石油化工技术,使美国除化肥工业以外的所有化工产品全部夺得世界冠军宝座,并成为石油化工技术王国,其化工产品已成为当时美国的支柱产品。从 20 世纪 50 年代至今,美国始终以经济大国的地位称霸世界,其主要经济支柱,就是电力、汽车和化学制品。化学工业是美国经济三大支柱之一。

从诺贝尔化学奖的获奖情况也能看出化学与经济的关系。诺贝尔化学奖是从 1901 年开始颁发的,在 1901 至 1945 的 45 年中,德国获得 16 人次,英法各得 6 人次,而美国仅得 3 人次。1945 年以前化学研究的中心是在以德国为中心的欧洲国家,其突出代表是德国。1945 年

以后,美国就有 60 人次获奖,比欧洲国家获奖人次的总和还多。这说明 1945 年以后,世界化学研究的中心已转移到美国。此外,1945 年以前只有 10 个国家获奖,而 1945 年以后获奖国家增加到 16 个,这也说明化学研究的地区向多极化发展,并从一个侧面反应出化学在国民经济中所起的作用。美国之所以能称霸世界,就是以经济实力为后盾,而经济实力的增强则得益于发展化工和化学科学。

建国 50 年来,我国化学工业在开发天然资源以满足人民生活需求和解决亿万人民温饱问题中也发挥了巨大的作用。解放后我国的化工生产从无到有,从小到大,从土到洋,特别是改革开放以来,我们引进了一些先进技术和成套设备,进一步加快了化工生产的发展步伐。迄今为止,我们已有了自己的现代化化学工业体系,化工总产值高达几千亿元(不含冶金和医药)。从天然资源中制取了大量的化肥、农药、农膜以及钢铁、塑料和水泥等原材料,并生产了大量的合成纤维和橡胶等以补农业之不足。以农药化学的发展为例,农药在解决“三农”问题中占据着重要的战略地位。俗话说‘民以食为天’,而农药是保障粮食足产的重要武器。农药每年可以为全球挽回 3000 亿美元的损失。也就是说如果我们现在停止使用农药,在中国,这意味着将有 3.5 亿人挨饿。但我们的化学工业起步较晚,与国外相比,我们差距还很大,与我国其它行业相比还不成比例,还没有起到国民经济发展的

支柱作用,到2010年,我国国民经济指标要达到中等发达国家水平,化学工作者,任重而道远。

(2) 化学与生命科学

化学与生命科学相结合,是现代化学发展的一大趋势,有专家预言,对于化学家来说,新世纪的最大挑战之一是创造生命。化学家研究生命科学与生物学家研究的侧重点不同,后者注意认识世界,而前者则想改造世界。化学家通过研究生命体系中发生的化学反应,在一定程度上把生命现象理解成化学运动,并用化学理论和方法在原子分子水平上去研究生命现象的本质,揭示生命的奥妙。他们借助现代分析技术、化学合成手段和分子集约的方法在完成人类8000条基因测序工作之后,还要合成出调控8000条基因的小分子,化学家必将与生物学家密切合作,在不同程度上再现生命现象。这是一项不仅具有重要理论意义,而且具有广阔应用前景,造福人类的新领域。通过对具有生物活性物质结构、性能进行研究,模拟生物的化学过程,合成出天然物质的类似物,使之性能更优越,用途更广泛。通过对生物体内的化学过程的研究,可为揭示生命的奥秘,解除疾病与增进健康开辟新途径。

(3) 化学与环境

随着世界人口的剧增、全球化环境污染的日益加剧和资源的急剧耗竭,人类的发展受到前所未有的威胁。人类正面临着有史以来最严重的环境和生态危机,化学