

高等学校教材

LÜSE YOUJI HUAXUE SHIYAN

绿色有机化学实验

任玉杰 主编



化学工业出版社

绿色有机化学实验

- 

· 北 京 ·

本书编写旨在加强和提高学生的有机化学实验操作技能、培养学生的创新能力和绿色化学意识。该书分为两部分,第一部分主要介绍了绿色化学的有关概念及与绿色有机合成相关的内容;第二部分共编写了 35 个体现绿色化学思想的实验。书末附有各类实验参考数据,方便读者查阅。

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

绿色有机化学实验

主编 任玉杰

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色有机化学实验/任玉杰主编. —北京:化学工业出版社, 2007. 11

高等学校教材

ISBN 978-7-122-01352-1

I. 绿… II. 任… III. 有机化学-无污染技术-化学实验-高等学校-教材 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 160853 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 凌亚男

装帧设计: 郑小红

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 装: 北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 7 1/4 字数 121 千字 2008 年 1 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: 15.00 元

版权所有 违者必究

前言

绿色化学是在 20 世纪 90 年代诞生的，它是人们认识到传统化学的不足而产生的一门新兴学科。绿色化学就是用化学原理和方法来减少或消除工业生产中对生态环境有害的原料、催化剂、溶剂、试剂、副产物等的一门科学，是从源头上阻止环境污染的化学，它是化学未来发展的方向。

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，即使考虑也着眼于事后的治理而不是事前的预防。而绿色化学是对传统化学和化学工业的革命，是以生态环境意识为指导，研究对环境没有（或尽可能小的）副作用，在技术上和经济上可行的化学品和化学过程。要预防化学污染，最关键的问题应该是培养具有环境保护意识的人，树立可持续发展的观念。

创造一个清洁美好的生活环境是人类的共同愿望，给后代留下一个良好的环境，也是我们这一代人所必须履行的道德责任！所以教师在授课过程中要不失时机地进行绿色化学渗透教育。在合成实验中引入“原子利用率”、“环境因子”等绿色反应的概念，引导学生从绿色化学角度认识合成方法。例如，“原子经济”反应；采用无毒无害的原料、催化剂；利用可再生的资源合成化学品；采用超临界流体代替挥发性有机化合物做溶剂等，使学生在掌握有机化学实验操作技能的同时，了解和掌握绿色化学，并将实现社会的可持续发展作为努力追求的新理念。

为了加强和提高学生的实验操作技能、培养学生的创新能力和绿色化学意识编写了该教材。本书分为两部分，第一部分主要介绍了绿色化学的有关概念及与绿色有机合成相关的内容；第二部分共编写了 35 个体现绿色化学思想的有机化学实验。书末附有各类实验参考数据，方便读者查阅。

本书由任玉杰教授主编，参加本书编写的人员还有：吴海霞副教授编写了实验 1、9、10、11、13、22、26 和 27。在本书的编写过程中，作者参考了国内外大量的相关资料和文献，同时参阅和借鉴了部分兄弟院校已出版的

教材及相关著作，在此也一并对各位同行表示最诚挚的谢意。

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

限于编者的水平，不妥之处在所难免，恳请读者批评赐教。

编 者

2007 年 9 月于上海

目 录

第 1 章 绿色化学及绿色有机合成	1
1.1 绿色化学	1
1.1.1 绿色化学的提出和内涵	1
1.1.2 绿色化学的特点	2
1.1.3 环境保护运动呼唤绿色化学	2
1.1.4 有机合成实现绿色合成的途径	4
1.2 绿色化学与绿色有机合成	8
1.2.1 改变反应方式——原子经济性反应	8
1.2.2 微波促进无溶剂有机化学反应	13
1.2.3 改变合成所用原料和试剂	18
1.2.4 改变反应所用溶剂	19
1.2.5 采用固相合成和催化剂	20
1.3 绿色化学合成与可持续发展	20
1.3.1 绿色化学合成	20
1.3.2 可持续发展与有机化学	22
1.3.3 有机电化学将成为 21 世纪的热门学科	26
1.3.4 计算机辅助的绿色化学合成设计	27
第 2 章 绿色有机化学实验	29
实验 1 环己烯的绿色合成	29
实验 2 微波辐射合成正溴丁烷	30
实验 3 半微量法合成乙酰苯胺	31
实验 4 碳酸钠催化微波合成阿司匹林	32
实验 5 用 NaF/K ₂ CO ₃ 作为催化剂半微量法合成肉桂酸	34
实验 6 对甲苯磺酸催化合成苯甲酸乙酯	36
实验 7 无溶剂催化氧化法制备苯甲酸	37
实验 8 环己酮的绿色合成	39

实验 9	己二酸的绿色合成	40
实验 10	二苯甲酮的绿色合成	42
实验 11	无机盐催化合成丙酸丁酯	43
实验 12	无溶剂条件下肉桂醛自身氧化还原反应	44
实验 13	3,3'-二氨基查尔酮的绿色合成	46
实验 14	1-氮杂-2-甲氧基-1-环庚烯的绿色合成	48
实验 15	用 VB ₁ 取代氰化物作催化剂的安息香缩合反应	50
实验 16	微波辐射合成苯并咪唑-2-硫	51
实验 17	超声波辐射合成苯亚甲基苯乙酮	53
实验 18	以水为溶剂合成 2-苯甲酰基-1, 3, 5-三苯基-4, 4-二氰基 环己醇	54
实验 19	双氧水氧化环己酮制己内酯	56
实验 20	超声波辐射合成肉桂酸甲酯	58
实验 21	超声波辐射法合成对(间)羧基苯氧乙酸	59
实验 22	N-甲基二乙醇胺的绿色合成	61
实验 23	乙酸异戊酯的绿色合成	62
实验 24	糠叉(亚糠基)乙酰苯的超声波辐射合成	63
实验 25	超声波辐射下催化合成对硝基苯甲酸乙酯	64
实验 26	胡椒基丙酮的绿色合成	66
实验 27	四苯基溴化磷的绿色合成	68
实验 28	甲基橙的绿色合成	69
实验 29	芳基亚甲基丙二腈的绿色合成	71
实验 30	有机电化学法合成二茂铁	73
实验 31	一水合硫酸氢钠催化合成乙酸正丁酯	75
实验 32	有机电化学法合成碘仿	77
实验 33	苯频哪醇的合成	78
实验 34	微量法合成苯佐卡因	80
实验 35	(+)-(S)-3-羟基丁酸乙酯的生物催化合成	83

附录	86
附录 1 有机化学实验的安全知识	86
附录 2 玻璃仪器的洗涤与干燥	88
附录 3 常用有机溶剂的纯化	90
附录 4 常用有机溶剂的沸点、溶解性和毒性	92

附录 5	实验室制冷技术	96
附录 6	液体的加热	97
附录 7	实验室常用有机试剂的物性常数	98
附录 8	试剂规格和适用范围	100
附录 9	常用干燥剂的性能与应用范围	100
附录 10	气体钢瓶的标色	101
附录 11	急性毒性的五个等级	101
附录 12	热浴用的液体介质使用温度范围	101
附录 13	二元共沸混合物	102
附录 14	三元共沸混合物	103
附录 15	不同温度下水的饱和蒸气压力	103
附录 16	常用酸碱溶液相对密度及组成	104
参考文献		106

第 1 章 绿色化学及 绿色有机合成

1.1 绿色化学

1.1.1 绿色化学的提出和内涵

绿色化学这个名称最早出现在美国环保局的官方文件中，以突出化学对环境的友好。1995 年，美国总统克林顿、副总统戈尔专设了“总统绿色化学挑战奖”，以推动社会各界进行化学污染预防和工业生态学研究，鼓励支持重大的创造性科学技术突破，从根本上减少乃至杜绝化学污染源。由于上述原因，使得“绿色化学”这个名称广为传播。

世界上很多国家已把“化学的绿色化”作为新世纪化学进展的主要方向之一。绿色化学，又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学。绿色化学又可定义为：以绿色意识为指导，研究和设计对环境副作用尽可能少，在技术和经济上可行的化学和化工生产过程，包括原料和试剂在反应中的充分利用。它是利用化学原理和方法来减少或消除对人类健康、社区安全、生态环境有害的反应原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物的使用和产生的新兴学科，是一门从源头上减少或消除污染的化学。绿色化学不但有重大的社会、环境和经济效益，而且说明化学的负面作用是可以避免的。绿色化学体现了化学科学、技术与社会的相互联系和相互作用，是化学科学高度发展以及社会对化学科学发展的作用的产物，对化学本身而言是一个新阶段的到来。作为新世纪的一代，不但要有能力去发展新的、对环境更友好的化学，以防止化学污染，而且要让年轻的一代了解绿色化学、接受绿色化学、为绿色化学做出应有的贡献。

“原子经济性”是绿色化学的核心内容之一。1991 年美国著名有机化学家 Trost 提出了原子经济性的概念，为此他曾获得了 1998 年度的“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。原子经济性即充分利用反应物中的各个原子，因而既能充分利用资源，又能防止污染。用原子利用率衡量反应的原子经济性，高效的有机合成应最大限度地利用原料分子的每一

个原子，使之结合到目标分子中，达到零排放。绿色有机合成应该是原子经济性的。原子利用率越高，反应产生的废弃物越少，对环境造成的污染也越少。

绿色化学的核心内容之二，其内涵主要体现在五个“R”上：第一是 Reduction——“减量”，即减少“三废”排放；第二是 Reuse——“重复使用”，诸如化学工业过程中的催化剂、载体等，这是降低成本和减废的需要；第三是 Recycling——“回收”，可以有效实现“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；第五是 Rejection——“拒用”，指对一些无法替代，又无法回收、再生和重复使用的，有毒副作用及污染作用明显的原料，拒绝在化学过程中使用，这是杜绝污染的最根本方法。

1.1.2 绿色化学的特点

绿色化学的最大特点在于它是在始端就采用实现污染预防的科学手段，因而过程和终端均为零排放或零污染。显然，绿色化学技术不是去对终端或生产过程的污染进行控制或处理。所以绿色化学技术根本区别于“三废处理”，后者是终端污染控制而不是始端污染的预防。

绿色化学的 12 项基本原则：

- ① 防止环境污染；
- ② 提高原子经济性；
- ③ 尽量减少化学合成中的有毒原料、产物；
- ④ 设计安全的化学品；
- ⑤ 新型催化剂的开发；
- ⑥ 降低环境污染为宗旨的现场实际分析；
- ⑦ 原料的再利用；
- ⑧ 减少官能团的引入；
- ⑨ 使用安全的溶剂和助剂；
- ⑩ 产物的易降解性；
- ⑪ 提高能源经济性；
- ⑫ 防止产生事故的安全生产工艺。

1.1.3 环境保护运动呼唤绿色化学

(1) 环境保护的警世之作——《寂静的春天》

1939 年，DDT（滴滴涕，双对氯苯基三氯乙烷）被发明，昆虫一碰

到它，便因神经系统麻痹而被杀死。将它喷洒在农作物上，或喷洒在带菌昆虫赖以繁殖的沼泽类地区，会收到良好的灭虫效果。在后来的30年间，千百万吨DDT在全世界被使用，消灭了虫害，农民的收成剧增。但不久以后，人们发现有些昆虫对DDT产生了抗药性，药效不如从前那样明显了，动物在吃了喷过DDT的植物后，DDT能在其体内积累。由于DDT在动物体内未被降解，这使人们担心它会通过食物链传递下去。对DDT积聚的最初警告信号是来自对鸟类的研究。美国女科学家Rachel Carson发现鸟类从吃下的昆虫那里吸收了DDT，从而使产下的蛋壳变薄。薄蛋壳很容易破碎，致使幼鸟死去。既然DDT能影响鸟类，难道它不会影响人类吗？

1962年，美国女科学家Rachel Carson所著的《Silent Spring》一书出版，书中详细地叙述了DDT等杀虫剂对各种鸟蛋的影响，使鸟类数量急剧减少，使原来花红叶绿、百鸟歌唱的春天变得“一片寂静”。《寂静的春天》这本书第一次对人类长期流行于全世界的口号——“向大自然宣战”、“征服大自然”的绝对正确性提出了质疑。她指出，化学杀虫剂的生产和应用，会殃及很多有益生物，连人类自己也不能幸免。

尽管当时的工业界特别是化学工业界对她发起了猛烈的抨击，而当时的美国政府也没有及时给予Carson应有的支持，使Carson在《寂静的春天》出版两年后，因癌症和遭受空前的诋毁、攻击而与世长辞。然而Carson惊世骇俗的预言，像是黑暗寂静中的一声呐喊，终于唤醒了人类。科学家和生态学家得出结论，使用DDT弊多利少。

1971年，美国环保署成立，1972年正式立法宣布禁止使用DDT。Rachel Carson被誉为人类环保事业的“普罗米修斯”。

(2) 全球环境保护对策大事记

1972年6月16日，联合国人类环境会议通过《环境宣言》。

1973年1月，联合国成立环境规划署。

1977年8月，联合国通过“防止荒漠化行动计划”。

1982年5月18日，联合国人类环境会议通过《内罗毕宣言》。

1984年4月，非洲召开环境保护会议，决定每年4月10日为“非洲环境保护日”。

1985年3月5日，通过保护臭氧层的《维也纳公约》。

1987年4月27日，世界环境与发展委员会公布《我们共同的未来》长篇报告。

1987年9月16日，联合国环境署保护臭氧层会议通过《蒙特利尔协

定》。

1989年3月23日,联合国环境署控制危险废物越境转移会议通过《巴塞尔公约》。

1990年,美国国会通过《污染预防法》,并确定为国策,提出从源头上防止污染的产生。同时,美国环保局发起了绿色化学计划,其目的是促进开发对人类健康和生态环境危害较少的化学产品和工艺流程。

1992年6月3日至14日,联合国环境与发展大会,102个国家元首出席会议。大会通过了《里约热内卢环境与发展宣言》以及《二十一世纪议程》。

1992年11月16日,1575名著名科学家起草的《世界科学家对人类的警告》发表。

1993年9月17日至19日,联合国环境规划署与澳大利亚民间环境团体联合倡议的“让世界清洁起来”的运动在61个国家得到热烈响应。

1995年3月16日,美国总统克林顿宣布设立“总统绿色化学挑战奖”。

1.1.4 有机合成实现绿色合成的途径

绿色合成的目标已为有机合成实现绿色合成指明了方向。近年来,实现绿色合成的研究工作在不断进行,以下是几种可行的途径。

1.1.4.1 微量、半微量合成有机化合物

有机化学实验使用药品中很多是易燃和毒性较大的,它们本身或者通过化学反应会产生对人体和环境有害的物质,因此,减少有机实验中的“三废”排放量、提高环保意识是非常重要的。微量、半微量有机化学实验正是体现了近年来国际和国内化学界以“绿色化学”理念预防化学污染的新思想。作为“绿色化学”的一项实验技术,微量、半微量有机化学实验具有节约药品、节省经费、缩短实验时间、操作安全、减轻环境污染和节省能源等优点。

常规实验的小量化是指在不改变实验方法、不改变操作技术的前提下,采用常规的小容量仪器,药品用量减量。因为常规实验操作是经过长期的实践检验确立的。在实验现象明显、效果显著的前提下,实验中试剂的浓度和用量降至最低限度。半微量实验中试剂的用量或浓度仅为常量的 $1/10 \sim 1/5$,其试剂用量比对应的常量实验节约80%以上。半微量实验方法避开了微型化学实验的一些局限性,是在绿色化学思想指导下,用预防化学污染的新思想对常规实验进行改革而形成的实验方法。实践证明,药品用量的半微

量化与常量化在准确性与严密性上并无明显差别。

1.1.4.2 使用环境友好催化剂，提高原子利用率

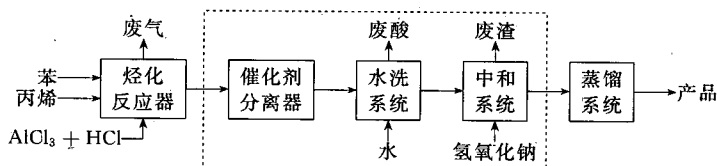
有机合成中，减少废物的关键是提高原子的利用率，因此在选择合成途径时，除了要考虑理论产率外，还应考虑和比较不同途径的原子利用率。如环氧乙烷的合成：两步完成，原子利用率为 25%。催化方法：一步完成，原子利用率为 100%。又如，二联苯的合成，常规方法是以 PdCl_2 为催化剂，以含苯基的有机汞化合物为原料在吡啶中进行，操作过程较为复杂，原子利用率低。若以具有高反应活性的 GaP 纳米晶为催化剂，就可以直接以苯为原料，一步合成得到二联苯。再如对硝基苯甲酸乙酯的合成，常规方法是以浓硫酸为催化剂来合成的。虽然催化剂浓硫酸价廉、活性高，但反应复杂，副产物多，且浓硫酸腐蚀设备、污染环境。如果以价廉易得、性质稳定安全的苯磺酸为催化剂来合成就可以克服这些缺点，且产率可达 98.6%。

可见，在有机合成中，选择合适的、环境友好的催化剂，则可以开发新的合成路线，缩短反应步骤，提高原子利用率。下面列举两个用固体酸做催化剂的合成实例。

(1) 用分子筛代替 AlCl_3 做催化剂合成异丙苯

分子筛是一类结晶型的硅铝酸盐，因其具有均一的微孔结构，能在分子水平上筛分物质而得名。分子筛具有较强的离子交换性能，经氢离子或稀土金属离子交换可制得酸性较强的固体酸，广泛用作催化剂或催化剂载体。分子筛无毒无污染、可再生，是一类理想的环境友好催化材料，在石油化工和精细化工中发挥着越来越重要的作用。以美国为例，采用分子筛作石油裂解催化剂后，每年可节约原油 4 亿桶。

用 AlCl_3 做催化剂合成异丙苯工艺：



用分子筛做催化剂合成异丙苯工艺：

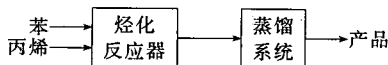


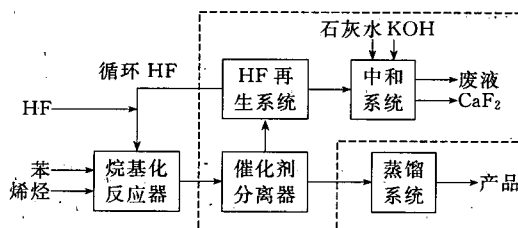
表 1-1 是燕山石化公司异丙苯装置改造前后各项指标比较。

表 1-1 燕山石化公司异丙苯装置改造前后指标比较

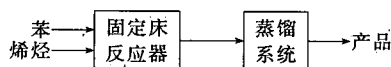
比较项目	AlCl ₃ 工艺	分子筛工艺	比较项目	AlCl ₃ 工艺	分子筛工艺
异丙苯产量/(万吨/年)	6.7	8.5	废气/(kg/h)	211	4
污水量/(t/h)	9.6	0	废渣/(kg/h)	126	4.6(废催化剂)
稀盐酸/(kg/h)	90	0			

(2) 固体酸代替氢氟酸合成十二烷基苯

美国环球油品 (UOP) 公司开发出固体酸催化剂生产十二烷基苯的新工艺。该催化剂无毒、无腐蚀、无污染, 能反复再生, 且生产出的产品具有更强的乳化和生物降解能力。该工艺的开发成功是具有生产过程绿色化和产品绿色化双重意义的成就。下面是 HF 催化工艺:



固体酸催化剂生产十二烷基苯的新工艺如下所示:



(3) 仿生催化技术的新成就

仿生催化是模拟生命过程的酶催化反应的新型交叉学科。即将生命体内的化学反应通过一定工艺转移到实验室或工业生产, 并形成可以应用于工业化的生产工艺。从 20 世纪 80 年代起, 发达国家就开始投入大量人力物力从事这方面的研究。仿生催化反应有着条件温和、环境友好、催化效率高、反应可调控、产物选择性强等诸多优点, 仿生催化技术的应用是对传统化学氧化工业的一次革命。

2003 年, 湖南大学郭灿城教授课题组自主研发并首创的“金属卟啉仿生催化空气氧化环己烷制备环己酮”项目通过年产 800t 环己酮工业化试验。该项目模拟了生物体内血红素的结构和生物氧化过程, 血红素是卟啉与 Fe^{2+} 的配合物。该模拟生命氧化过程在工业应用上的成功, 实际上表明的是仿生催化技术应用于碳氢化合物氧化技术的成功, 由环己烷制备环己酮仅是这项技术应用于工业化生产的一个实例。经过在年产 800t 规模装置上所进行的环己烷制备环己酮实验证明, 环己烷转化率达到 10%、醇酮选择性

达到 90%，高于环己烷转化率 4%、醇酮选择性 80% 的传统工业水平。最令人瞩目的是，新技术的应用不仅大幅降低了生产成本，而且由于降低了反应温度与反应压力，其对于生产条件的改善显而易见；另外，因为新技术避开了传统工艺中主要产生污染的工序，在减少环境污染方面，效果尤为显著。

1.1.4.3 使用环境友好介质，改善合成条件

传统的有机合成中，有机溶剂是最常用的反应介质，但是有机溶剂的毒性和难以回收又使之成为对环境有害的因素。理想的有机合成，可以水为介质进行，可用超临界液体为介质进行，可在无溶剂存在下进行，可以离子液体为介质进行等。

① 在有机合成中，用水来代替有机溶剂是一条可行的途径。水是地球上广泛存在的一种天然资源，价廉、无毒、不危害环境。尽管大多数有机化合物在水中的溶解性很差，且易分解，但研究表明有些合成反应不仅可以在水相中进行，而且还具有很高的选择性。最为典型的例子是环戊二烯与甲基乙烯酮发生的 D-A 环加成反应，在水中进行较之在异辛烷中进行速率快 700 倍。

② 超临界流体是当物质处于其临界温度和临界压力以上所形成的一种特殊状态的流体，是一种介于气态与液态之间的流体状态。这种流体具有液体一样的密度、溶解能力和传热系数，具有气体一样的低黏度和高扩散系数，同时只需改变压力或温度即可控制其溶解能力并影响它作为介质的合成速率。在有机合成中，CO₂ 由于其临界温度和临界压力较低、且具有能溶解脂溶性反应物和产物、无毒、阻燃、价廉易得、可循环使用等优点而迅速成为最常用的超临界流体。

③ 有些反应可在无溶剂存在的环境下进行，例如，固态化学反应的研究。在无溶剂存在的环境下进行的反应比在溶液环境中进行的反应能耗低、效果更好、选择性更高，又不用考虑废物处理问题，有利于环境保护。

④ 离子液体，简单地说就是安全离子组成的液体。目前研究最多的是在室温左右呈液态的含有机正离子的一类物质。例如，含 N-烷基咪唑正离子的离子液体等。它们不仅可以作为有机合成的优良溶剂，且具有难挥发等优点，对环境十分友好。

1.1.4.4 运用高效的多步合成技术

在药物、农用化学品等精细化学品的合成中，往往涉及分离中间体的多

步反应。为实现绿色合成,近年来,研究发展的串联反应是非常有效的。串联反应包括有一瓶多步串联和一瓶多组分串联。前者是仿照生物体内的多步链锁式反应,使反应在同一反应器内从原料到产物的多个步骤连续进行,无需分离出中间体,又不产生相应的废弃物,和环境保持友好;后者是涉及至少3种不同原料的反应于同一反应器中进行,而每步反应都是下步反应所必需的,而且原料分子的主体部分都融进最终产物中,这是一类高效的合成方法。

1.1.4.5 发展和应用安全的化学品

发展和应用对人和环境无毒、无危险性的试剂和溶剂,以及其他实用化学用品,是实现绿色合成最直接的一环。可以采取适当的手段使某一分子的毒性降低而不影响其功能。例如,腈类化合物的毒性,认为是由于腈类分解而生成氰离子产生的。若将腈的 α 位进行取代,使其难生成自由基而不产生氰离子,则可使毒性降低,而反应功能不受影响。又如,新型的化工原料碳酸二甲酯,以其较高的反应活性和低微的毒性,代替了剧毒的光气和硫酸二甲酯,从而被誉为21世纪的“绿色化工原料”。

总之,绿色合成作为新的科学前沿已逐步形成,但真正发展还需要从观念上、理论上、合成技术上对传统的、常规的有机合成进行不断的改革和创新。

1.2 绿色化学与绿色有机合成

化学工业,尤其是以有机合成为核心技术的精细化工,在国民经济发展中有突出贡献,但同时也带来了严重的环境污染问题,是仅次于核工业的污染大户。在有机化学中应用绿色化学的洁净技术,即是绿色有机合成的重要任务。

1.2.1 改变反应方式——原子经济性反应

1.2.1.1 原子经济性的概念

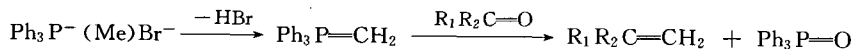
过去,化学家们最关心的是化学反应的高选择性、高产率和速率,而忽视了反应物分子中原子的有效利用率问题。因此,化工生产中总要产生大量的三废物质,给整个生态环境造成了一定的影响。

1991年,美国Stanford大学的B. M. Trost教授首次提出了反应的“原

子经济性”(Atom Economy)的概念。他认为高效的化学反应应最大限度地利用原料分子的每一个原子,使之结合成目标产物。原子经济性可用原子利用率来衡量:

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{目标产物的分子量}}{\text{反应物质的原子量之和}} \times 100\%$$

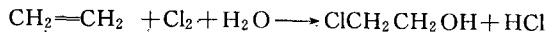
例如, Wittig 反应是一个在精细有机合成中十分有用的反应,但在此反应中,溴化甲基三苯基磷分子中只有亚甲基被利用到产物中,即 356 份反应物质量中只有 14 份质量被利用,其原子利用率仅为 4%,而且还产生了 278 份的“废物”氧化三苯磷:



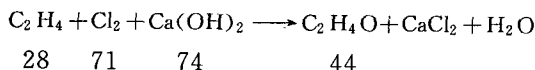
因此,理想的合成应该的是具有高的原子利用率,能用简单、安全、对环境友好的操作,快速定量地把价廉易得的起始原料,转化为天然或设计的目标分子,这实际上也引导人们去重新设计有机合成,以实现绿色合成。

例如:计算由乙烯制备环氧乙烷反应的原子利用率

两步法:

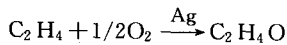


解:(1) 总反应可以表示如下:

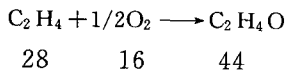


$$\text{原子利用率} = \frac{44}{28+71+74} = 25.4\%$$

一步法:



解:(2)



$$\text{原子利用率} = \frac{44}{28+16} \times 100\% = 100\%$$

原子利用率越高,反应产生的废弃物越少,对环境造成的污染也就越少。

对于一个化学反应,如果所使用的所有原料均转化到最终目标产物中,则该反应就没有废物或副产物排放。这种反应的效率最高,最节约能源与资源,同时也避免了废物或副产物的分离与处理等过程,或者说,从源头上消除了由化学反应副产物引起的污染。因此,它是化学反应的理想目标。