

国家自然科学基金资助出版 “十一五”国家重点图书出版项目

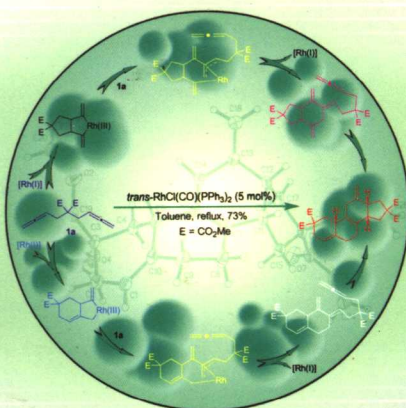
绿色化学化工丛书

原子经济性反应

Atom

Economical
Organic Reactions

麻生明 魏晓芳 编著



中国石化出版社

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

“十一五”国家重点图书出版项目
国家自然科学基金资助出版

绿色化学化工丛书

原子经济性反应

麻生明 魏晓芳 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

原子经济性反应是绿色化学的重要内容之一,基于可持续发展的必要,这一反应已成为现代合成化学中人们关注的热点。本书着重于2000年以后该领域的最新进展和我国化学家在此方面的贡献,选择性地对其中具有重要意义的7个方面进行了系统的探讨。首先对原子经济性反应的基本概念和取舍原则做了简述,然后分别对原子经济性的氧化反应、催化的加成反应、周环反应中具有代表性的 Diels-Alder 反应和 ene 反应、过渡金属催化的[2+2+2]环加成反应和胺氢化反应、C—H 键活化反应和自由基反应进行了详细的讨论。该书通过列举大量已报道的最新成果,充分反映了当前有机化学中原子经济性反应的动态,对于新的原子经济性反应的设计具有明显的指导意义。

本书可供绿色化学化工、有机化学、石油化工、精细化工等领域的科技人员,以及相关高等院校的高年级学生、研究生和教师阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子经济性反应/麻生明,魏晓芳编著.
—北京:中国石化出版社,2006
(绿色化学化工丛书)
ISBN 7-80229-038-4

I.原… II.①麻… ②魏… III.有机合成-有机
化学-化学反应 IV.O621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 043576 号

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.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19.25 印张 4 插页 356 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

定价:50.00 元

发展绿色化学

造福全人类

张存浩

〇七年十月

宣传绿色化学化工
推动化学工业可持续
发展

闵恩泽
二〇〇四年
十月二十日

闵恩泽院士题词

化学是人类财富的创造者
也是环境污染的清除者

朱清时

2004年12月6日

《绿色化学化工丛书》顾问

张存浩 中国科学院院士
闵恩泽 中国科学院院士 中国工程院院士
朱清时 中国科学院院士

《绿色化学化工丛书》编写委员会

主 任：何鸣元(中国科学院院士)
梁文平(国家自然科学基金委员会化学科学部
副主任)

副主任：王子康 余远斌

成 员：(按姓氏笔画排序)

马淳安	王 东	邓友全	江焕峰	刘昌俊
纪红兵	任小锋	李成岳	李天铎	李朝军
余远斌	何鸣元	张义正	张锁江	单永奎
郭庆祥	胡常伟	赵 刚	梁文平	麻生明
黄 峰	韩布兴			

《绿色化学化工丛书》编辑部

主 任：王子康

副 主 任：余远斌 赵 怡

高级编辑：何重金

序 —

1987年联合国环境与发展委员会主席、挪威首相 Mrs. Gro Harlem Bruntland 夫人发表了名为《我们共同的未来》的报告，对“可持续发展 (Sustainable Development)”作出以下定义：

“Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”

亦即，可持续发展所定义的应是这样一种发展，它既满足当代人的需要，又不对后代人满足其需要的能力构成危害。

可持续发展的思想和观念，曾被称为是人类一个世纪以来最深刻的警醒，目前已广为世界各国接受。这一观念的形成，应首先归功于著名的环境运动先驱者、生物学家 Rachel Carson。她于 1962 年出版了随即引起轩然大波的著作《SILENT SPRING》，描绘了农药污染世界并使生态环境毁灭，造成“鸟语不再，惟余空山”的可怕景象，引发了人类对于发展观念的争论。Carson 一度备受主要来自化学工业界对她的学术观点乃至人身的攻击和诋毁。正因如此，她对人类社会的贡献不但被载入史册，而且更受到人们永远的怀念。

由此可见，可持续发展观念形成的根源可溯及化学与化工。化学工作者对此自应有更深切的体念。近年来，人们把绿色化学的观念进一步发展成为“绿色与可持续化学”(Green and Sustainable Chemistry)，以强调化学化工不仅涉及环境，而且直接与可持续发展的多个方面相关。可持续发展观念是以经济、资源、环境、社会等要素的一体化为其特征。绿色与可持续化学作为可持续发展的工具之一，其定义可以取自 1998 年国际经济合作与发展组织(OECD)以“Sustainable Chemistry”为主题的研讨会：

“Within the broad framework of Sustainable Development, we should strive to maximise resource efficiency through activities such as energy and non-renewable resource conservation, risk minimisation, pollution prevention, minimisation of waste at all stages of a product life-cycle, and the development of products that are durable and can be re-used and recycled. Sustainable Chemistry strives to accomplish these ends through the design, manufacture and use of efficient and effective, more environmentally benign chemical products and processes.”

从这一目前已得到人们认可的定义可以看到，在可持续发展大框架之内的绿色化学化工，无疑对经济、资源、环境，乃至构筑循环经济这一良性经济发展模式，都具有重要的意义。

希望《绿色化学化工丛书》的出版，能在其中贡献一份绵薄的力量。是以为序。

何鸣元

2004 年 11 月 18 日

序 二

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学或者清洁化学。绿色化学是化学家通过对化学规律的进一步认识,发展新的技术,避免和减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用和有害的产物、副产物等的产生。绿色化学的理想是实现生态环境与化学和化工生产的协调发展。其主要特征在于采用“原子经济”反应,即原料中的每一原子进入产品,不产生任何废物和副产品,实现废物的“零排放”;也不采用有毒、有害的原料、催化剂和溶剂,并生产环境友好的产品。从科学的观点看,绿色化学的要求将导致化学学科基础性的变革。

绿色化学与环境治理是不同的概念。环境治理强调对已被污染的环境进行治理,使之恢复到被污染前的面目,而绿色化学则强调从源头上阻止污染物生成的新策略,即所谓污染预防。应该看到,绿色化学是一个发展的概念,它是从源头减少污染开始逐渐趋于完全无污染的发展过程。真正实现完全绿色化学要经历长期的、深入的研究工作。

绿色化学是化学化工发展的新阶段,它利用近代科学和技术的巨大进展和最新成就,在继续生产人类社会所需要的大量新物质、新产品的同时,又满足在生产过程中充分利用原料并确保生产出的物质不污染环境。因此,绿色化学是发展生态经济和工业的关键,是实现可持续发展战略的重要组成部分。

绿色化学是国际科学研究的热点和前沿,是我国基础科学发展的优先领域。它是经济和社会可持续发展战略的重要组成部分,是解决21世纪环境和资源问题的根本出路之一。国家自然科学基金委员会化学科学部一贯高度重视绿色化学的研究和发展,1997年国家自然科学

基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了“九五”重大基础科研项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”；1999年国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”的重点项目；同年12月国家自然科学基金委员会召开了《绿色化学的基本科学问题》的九华论坛会；2000年把绿色化学作为“十五”优先资助领域。近年来国家自然科学基金在该领域的支持不断增强，基础研究的队伍逐步壮大，取得了一批重要成果，受到了广大科技界和社会各界的关注。

为了增加科技界和公众对绿色化学化工最新进展的了解，促进绿色化学化工的发展，国家自然科学基金委员会化学科学部与中国石化出版社共同组织国内在绿色化学化工领域从事研究的有关专家，编著出版《绿色化学化工丛书》。希望该丛书的出版对我国的经济社会、资源能源的可持续发展和人类活动与环境协调发展做出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部
梁文平

2004年11月8日

前 言

当接到《绿色化学化工丛书》编写委员会的邀请撰写《原子经济性反应》一书时,深感责任重大。一方面水平有限,另一方面科研任务繁重,担心没有足够的时间来较好地完成该书的撰写任务。也正是由于这种原因,本应 2004 年底完成的书稿,到 2005 年 10 月初才以电子文件的形式送交中国石化出版社。

绿色化学关系到化学工业的可持续发展,而在绿色化学技术中最关键的策略是从源头上阻止污染物的生成,对于一个从事合成化学的科研工作者而言,深知原子经济性反应的重要性。原子经济性反应实际上在有机合成化学中并不陌生,经典的环加成反应如 Diels-Alder 反应就是很好的例证。因此,在接受了该任务后我们结合个人的科研工作、知识范畴和当今合成化学的前沿,选定了 7 个方面来探讨一些我们认为比较重要的原子经济性反应,包括氧化反应、加成反应、周环反应、金属催化的[2+2+2]加成反应、过渡金属催化的胺氢化反应、金属催化的 C—H 键活化反应和自由基反应。借助于现代网络和数据库技术,我们对这 7 个方面进行了文献查阅,特别注重 2000 年后的新文献和我国科学家在这方面的贡献。在完成文献搜集后,花了大量的时间阅读这些文献,对它们进行分类整理,形成每一章。因此该书并非对所有文献的逐一罗列,而是对我们认为比较重要的反应的一些重要进展的总结。由于作者水平有限,所选反应或一些科研工作特别是我国科学工作者的研究工作恐有遗漏,在此深表歉意。

在本书编写过程中得到了中国科学院上海有机化学研究所图书馆、浙江大学图书馆和华东理工大学图书馆的大力协助,在此深表谢意。在本书撰写过程中,上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室的龚华、宿立峰,上海有机化学研究所麻生明课题组的焦宁、倪步阔、吴滨、余世超、何绮雯、于飞、陆梁华、顾振华、郭浩、姜雪峰、梁志强、侯海荣、彭志华、郑子龙、张秀慧、熊海和浙江大学麻生明课题组的傅春玲、陆展、马志超、李晶、周超、陈国飞、邓友前,通过每周一次的新文献讨论为本书的撰写提供了大量的文献资料,在此一并深表诚谢。

由于作者水平有限,书中肯定有不少错误或遗漏之处,欢迎广大读者来函批评指正(masm@mail.sioc.ac.cn 或 masm@zju.edu.cn)。

麻生明 魏晓芳

2005 年 10 月

目 录

第一章 绪 论

1.1 原子经济性概念	(1)
1.1.1 原子经济性概念的提出	(1)
1.1.2 本书取舍的原则	(3)
1.2 回顾与展望	(3)
1.2.1 本书讨论的原子经济性反应	(3)
1.2.2 原子经济性——新一代化学反应的要求	(4)
参考文献	(5)

第二章 氧化反应

2.1 钨催化的氧化反应	(6)
2.2 铜催化的氧化反应	(11)
2.3 钼钒催化的氧化反应	(16)
2.4 钴催化的氧化反应	(16)
2.5 钕催化的氧化反应	(17)
2.6 非金属催化的氧化反应	(21)
参考文献	(22)

第三章 加成反应

3.1 1,2-加成反应	(25)
3.1.1 催化的 Aldol 反应	(25)
3.1.2 以亚胺为受体的 1,2-加成反应	(38)
3.1.3 钨催化的有机卤化物与醛、酮及腈的 Grignard 型反应	(44)
3.1.4 Baylis - Hillman 反应	(50)
3.1.5 涉及末端炔的 1,2-加成反应	(69)
3.2 1,4-加成反应	(78)
3.2.1 硝基烯烃的共轭加成反应	(78)
3.2.2 α, β -不饱和烯醛的共轭加成反应	(80)
3.2.3 α, β -不饱和烯酸酯的共轭加成反应	(84)

3.2.4 α, β -不饱和烯酸酰胺的共轭加成反应	(86)
3.2.5 α, β -不饱和烯酮的共轭加成反应	(89)
3.2.6 炔烃的共轭加成反应	(108)
参考文献	(112)

第四章 周环反应

4.1 Diels - Alder 反应	(121)
4.1.1 没有催化剂参与的 Diels - Alder 反应	(121)
4.1.2 金属催化的 Diels - Alder 反应	(127)
4.1.3 催化的不对称 Diels - Alder 反应	(131)
4.1.4 在天然产物合成中的应用实例	(154)
4.2 ene 反应	(157)
4.2.1 金属催化的羰基与烯烃间的 ene 反应	(157)
4.2.2 碳-碳双键间的 ene 反应	(165)
4.2.3 碳-硫双键参与的 ene 反应	(167)
4.2.4 碳-氮双键参与的 ene 反应	(167)
4.2.5 单线态氧气、氮-氮双键及亚硝基化合物分子的 ene 反应	(168)
参考文献	(170)

第五章 金属催化的[2+2+2]环加成反应

5.1 钴催化的[2+2+2]环加成反应	(176)
5.2 镍催化的[2+2+2]环加成反应	(184)
5.3 钨催化的[2+2+2]环加成反应	(187)
5.4 铈催化的[2+2+2]环加成反应	(191)
5.5 其他情况下的[2+2+2]环加成反应	(192)
参考文献	(197)

第六章 过渡金属催化的胺氢化反应

6.1 烯烃的胺氢化反应	(199)
6.1.1 分子间反应	(199)
6.1.2 分子内反应	(202)
6.2 联烯的胺氢化反应	(203)
6.3 1,3-共轭二烯的胺氢化反应	(206)
6.4 炔烃的胺氢化反应	(208)
参考文献	(213)

第七章 金属催化的 C—H 键的活化反应

7.1 引言	(215)
7.2 钌催化的 sp^2 及 sp^3 C—H 键的活化反应	(216)
7.2.1 C—H/烯烃的偶联反应	(216)
7.2.2 C—H/炔烃的偶联反应	(223)
7.2.3 C—H/一氧化碳或异腈的偶联反应	(224)
7.2.4 C—H/一氧化碳/烯烃的偶联反应	(225)
7.2.5 硅化反应	(231)
7.3 铑催化的芳烃及亚胺 C—H 键活化反应	(232)
7.4 钨催化的 sp^2 及 sp^3 C—H 键活化	(235)
7.5 铱催化的芳烃 C—H 键活化反应	(240)
7.6 铁、钌、钨、铑、铱参与的饱和烃的 C—H 键活化反应	(242)
7.7 过渡金属催化的醛中 C—H 键活化反应	(244)
7.7.1 铑络合物催化的反应	(244)
7.7.2 钌催化的反应	(248)
7.7.3 铑催化的反应	(250)
参考文献	(251)

第八章 自由基反应

8.1 基于卤素或杂原子转移的自由基加成反应	(255)
8.1.1 含氟烷基卤代烷与烯烃或炔烃的反应	(255)
8.1.2 多卤代烷的自由基加成反应	(262)
8.1.3 单卤代化合物的自由基加成反应	(269)
8.2 基于 C—H 键断裂的自由基加成反应	(276)
8.3 基于 N—O 键断裂的自由基加成反应	(277)
8.4 基于 N—Cl 键断裂的自由基加成反应	(278)
8.5 基于苯硫酚的自由基加成反应	(279)
8.6 基于烯基环丙烷的自由基[3+2]原子转移环加成反应	(280)
8.7 锡(锗、硅)氢化反应	(282)
8.8 锡烯丙基化反应	(285)
8.9 立体选择性自由基加成反应	(285)
参考文献	(289)

第一章

绪 论

1.1 原子经济性概念

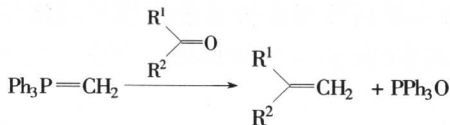
1.1.1 原子经济性概念的提出

原子经济性的概念是由 Trost 在 1991 年首次提出的^[1]。他提出的合成效率 (synthetic efficiency) 已成为现代合成化学中关注的热点, 其中主要包括两方面的内容: (1) 反应的选择性, 包括化学、区域和立体选择性; (2) 原子经济性 (atom economy)。原子经济性是原料分子中究竟有多少的原子被转化为人们所需的产物。一个有效的合成反应不仅要有高的选择性, 同时应有较好的原子经济性。例如在下面反应中, A 和 B 为起始原料, 生成产物 C 和 D。若其中的 C 为所需的产物 (目标产物), D 为副产物, 那么一个原子经济性反应应努力减少甚至避免副产物 D 的产生。这可能需要人们从完全不同的起始原料 E 和 F 出发, 发生完全不同的化学反应来实现目标产物 C 的原子经济性合成。

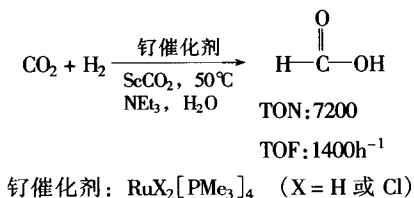


$$\text{原子利用率}(\%) = \frac{C}{A + B} \times 100\%$$

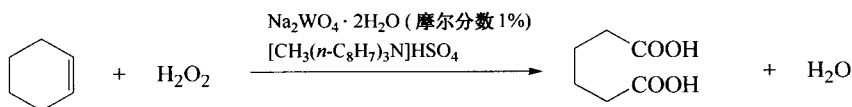
有机合成的一个重要反应 Wittig 反应, 使用 Wittig 试剂可将酮或醛等羰基化合物高效地转化为烯烃, 但由于三苯基磷最后生成了 Ph_3PO , 因此 Wittig 试剂 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 的原子利用率非常低^[2]。



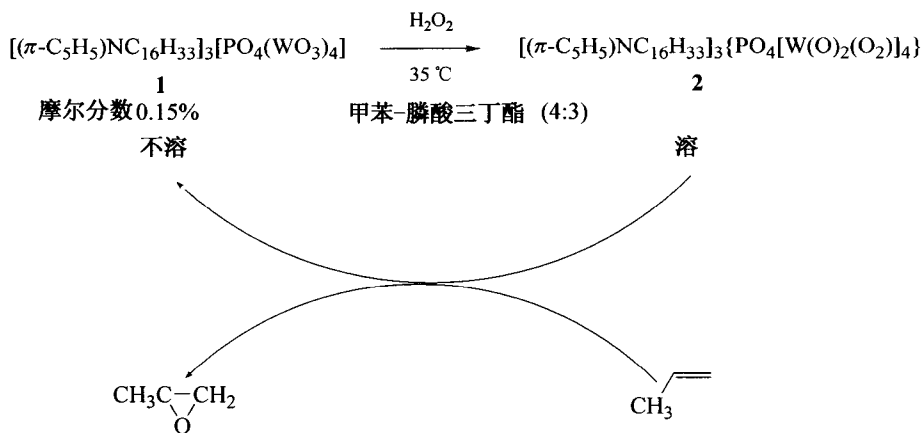
1995 年, Noyori 等曾报道利用钌络合物如 $\text{RuH}_2[\text{PMe}_3]_4$ 或 $\text{RuCl}_2[\text{PMe}_3]_4$ 作催化剂, 水作促进剂的超临界条件下的氢化反应(二氧化碳压力 12.2MPa, 氢气压力 8.6MPa)生成甲酸, 该反应是 100% 的原子经济性反应^[3]。



Noyori 等曾用 30% H_2O_2 作氧化剂直接氧化环己烯来合成己二酸^[4]。



中国科学院大连化学物理研究所奚祖威研究员等用过氧化氢氧化丙烯生成环氧丙烷, 反应以镍作为催化剂。由于催化剂 **2** 在反应前是可溶的, 而在反应结束后生成的 **1** 是不溶的, 因此集均相与非均相催化的优点于一身^[5]。该反应与产生过氧化氢的 2-乙基蒽醌/2-乙基蒽氢醌氧化还原体系耦合, 则可直接用氧气来作氧化剂。



Jacobsen 等利用手性 Salen 钴催化剂 **3** 研究了外消旋的环氧化物与水的动力学拆分反应, 其中的 (*R*)-异构体与水快速发生原子经济性加成反应生成 (*R*)-1,2-丙二醇产物, 而其中的 (*S*)-异构体则没有发生反应, 这两个化合物可以很方便地得到分离^[6]。