

21世纪 宁夏博士学术专著

刘万毅 著

绿色有机化学 合成方法及其应用

GREEN ORGANIC CHEMISTRY-
SYNTHESIS METHODS AND APPLICATION



21.3
58
04

宁夏人民出版社

NINGXIA PEOPLE'S PUBLISHING HOUSE

21世纪

宁夏博士学术专著

绿色有机化学 合成方法及其应用

LUSE YOUJIHUAXUE
HECHENGFANGFA JIQI YINGYONG

刘万毅 著

宁夏人民出版社

NINGXIA RENMIN CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

绿色有机化学合成方法及其应用/刘万毅著. - 银川:宁夏人民出版社,2004.3

ISBN 7-227-02711-2

I. 绿… II. 刘… III. 有机化学-有机合成-IV. 0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 019435 号

绿色有机化学

合成方法及其应用

刘万毅 著

责任编辑 王 燕
封面设计 王敬忠
责任印制 来学军
出版发行 宁夏人民出版社
地 址 银川市北京东路 139 号
网 址 www.nx-cb.com
电子信箱 [nrs @ public.yc.nx.cn](mailto:nrs@public.yc.nx.cn)
经 销 新华书店
印 刷 宁夏精捷彩色印务有限公司
开 本 890 × 1240 1/32
印 张 4
字 数 120 千
版 次 2004 年 4 月第 1 版
印 次 2004 年 4 月第 1 次印刷
印 数 1000 册
书 号 ISBN 7-227-02711-2/O·3
定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究

《21 世纪宁夏博士学术专著》

编 审 委 员 会

主任委员 陈育宁
副主任委员 孙 涛 高 伟 许 兴
李 星 田军仓
委 员 (按姓氏笔画排列)
王玉炯 田建文 史远刚
吕跃凯 孙继红 孙振玉
杜建录 李春光 张 锦
宋琪如 施伟忠 贺达汉
姚爱兴 谢应忠 谭晶荣

总 序

当今世界,国际综合国力的竞争越来越取决于科技创新能力的竞争。创新是一个民族兴旺发达的决定性因素。创新的关键在人才,人才资源是第一资源。走人才强国之路是到 21 世纪中叶基本实现社会主义现代化、实现中华民族伟大复兴的战略选择。

高等学校肩负着培养大批各类专业人才的重任,努力为优秀人才脱颖而出创造条件,尤其是下功夫造就一批站在世界科学技术前沿的学术骨干和带头人,以带动和促进民族科技水平与创新能力的提高,是我们义不容辞的任务。

博士研究生教育是我国高等教育的最高层次。培养德智体全面发展、在本学科上掌握坚实宽广的理论和系统深入的专门知识、具有独立从事科学研究的工作能力、在科学理论或专门技术上做出创造性成果的高级专门人才是博士研究生的培养目标。

博士人才虽是当代青年的很小一部分,但却是最

富活力、最富创新能力的高素质尖子人才,与其他杰出人才一样,是建设党政人才、企业经营管理人才、专业技术人才三支队伍的骨干力量,是重点培养党政领导干部、企业家和学科带头人的关键人才。

编审出版本丛书的动机是为博士人才脱颖而出营造良好的学术氛围和社会环境,让他们施展才华,勇于创新;让他们相互交流,相互促进;让他们走向社会,接受选择;让他们再接再厉,永攀高峰。

本丛书涉及自然科学、社会科学、工程技术的各个领域,重点介绍博士人才在各自领域的理论成果和应用成果。其基本特点是:

1. 新颖性。本丛书专著有些是在博士学位论文基础上的研究成果,有些是博士新的科研成果,它们能及时反映我区各专业博士在各自学科领域的最新研究成果。

2. 创造性。本丛书专著针对各学科领域的专门问题,著者进行了创造性地工作,提出了一些创新性的观点、方法、措施和途径,具有理论意义和实用价值。

3. 独立性。本丛书专著是针对各学科某一专门问题进行研究的成果,每本书相互独立,自成体系,适应不同学科的研究生和科研人员参阅。

本学术专著丛书是在宁夏工作的毕业于全国各地院、校的博士回报宁夏人民的一份礼物,愿这份礼物对宁夏相关的教学、科研、产品开发应用以及西部大开发起到积极的推动作用,同时,也希望有更多的博士人才将他们最新的研究成果通过本丛书的形式与大家分享。承蒙著者盛情邀请,特撰数言,以之为序。

陈育宁

2002年10月于银川

摘 要

概述了绿色有机合成化学的基本原理、基本问题以及绿色合成化学的发展简史、国内外发展概况、最新研究进展及其应用。

应用绿色合成化学的原理,研究了一系列新型固态有机合成反应;在用 $\text{SiO}_2/\text{NaBH}_4$ 体系还原羰基为羟基、羟醛缩合反应、粉末 NaOH 催化的 Wittig 反应以及苯乙酮作为合成子与查尔酮类的 Macheal 加成反应等固态有机合成化学方面进行了有益的探索,首次合成了几个系列的新化合物。发现用 $\text{NaBH}_4/\text{SiO}_2$ 在干态下可以还原各种羰基化合物,提供了一条方便、有效、实用的制备各种芳苄基醇和二茂铁苄醇的途径;乙酰二茂铁或甲酰二茂铁与醛或酮在粉状氢氧化钠催化下,干法制得二茂铁烯酮,反应操作容易,收率较高;发现 1,1'-二乙酰二茂铁在无溶剂状态下,用 NaOH 催化与芳醛缩合得二茂铁基烯酮类化合物,对该类化合物在溶液中的构象异构体进行了讨论和分析;发现卤化苯甲基三苯基磷盐(磷叶立德)、碱(NaOH)、芳醛在干态下发生 Wittig 反应得到(E)——选择性占优势的二苯乙烯类化合物,反应在室温下快速完成且具有很高的收率;特别地,发现无溶剂 Wittig 反应不仅是一种快速、有效、温和且简单的合成乙烯二茂铁衍生物的新方法,而且是制备 E 式产物的一种有效方法;发现以苯乙酮作为亲核体,在干态下、在碱(NaOH)催化与烯酮发生共轭加成反应,合成一系列新的 1,5-二酮化合物,反应温和而方便、快速,收率令人满意,特别是利用此方法还方便地制备了新

的具有潜在应用价值的含二茂铁基的 1,5-二芳酮系列化合物。上述所有各类反应均具有绿色合成化学的一系列优点:快速、方便、温和、有效和操作简洁、不用溶剂、成本低廉以及环境友好等,且产物具有较好的选择型。获得了近 50 个新化合物,经元素分析、质谱、红外、核磁确证了结构。

关键词 绿色化学 固态有机合成反应 应用

Abstract

In this theme, we reviews firstly the green chemistry's foundational principal, it's scientific problems, it's historical development recall, it's newly recent development in solvent-free organic reactions and synthesis application in organic preparation.

In our studies, we have applied the green chemistry's foundation principal to novel solid state organic reactions such as in reduction reaction, condensation reactions, Wittig reaction and Michael addition reactions. Our results show that the $\text{SiO}_2/\text{NaBH}_4$ systems could reduce a variety of carbonyl compounds to corresponding alcohols; formyl - ferrocene. acetylferrocene. And 1,1' - bisacetylferrocene condensed with various phenylaldehydes to yield a variety of ferrocenyl - chalcones under dry state catalyzed by NaOH ; stilbenes and vinylferrocenyl derivatives could prepared using solvent - free's Witiig reaction in highly yields; 1,5 - diketons compounds could obtained by acetophenone addition to chalcones under solid state. All these new synthesis methods show obvious advantages such as short reactions, remarkable yields, cleaning operations, low cost, convenient and simplicity.

In this thesis, ferrocene derivatives prepared according to above – mentioned method are all tested by NMR, IR, and MS except for some known compounds.

Key Words Green chemistry Solvent-free organic reaction Synthesis application

目 录

第1章 概论	1
1.1 绿色化学的兴起和定义	1
1.2 绿色化学的原则	4
1.3 绿色化学的重要性	5
1.4 绿色化学浪潮	8
1.5 有关绿色化学与技术的学术活动	12
1.6 参考文献	14
第2章 绿色化学的进展简评	16
2.1 绿色化学中的基本问题	16
2.2 绿色化学的研究进展	17
2.3 参考文献	30
第3章 固相有机合成反应、应用及前景	33
3.1 固相有机合成反应	33
3.2 固相有机合成反应的几个重要历史阶段	34
3.3 固相合成反应机理	41
3.4 固相有机合成反应新进展	42

3.5	结论	54
3.6	参考文献	54
第4章	硅胶促进硼氢化钠固态反应合成芳基苄醇和二茂铁基苄醇	
4.1	合成路线	61
4.2	结果讨论	61
4.3	参考文献	65
第5章	固相法合成二茂铁烯酮	67
5.1	合成路线	68
5.2	实验部分	68
5.3	结果讨论	70
5.4	参考文献	71
第6章	固体状态下 1,1'-乙酰二茂铁与芳醛的缩合反应 ——二茂铁基单取代和双取代烯酮衍生物的制备	72
6.1	实验部分	73
6.2	结果讨论	74
6.3	参考文献	82
第7章	高选择性合成 ——(E)苯乙烯苯:固态的碱催化 Wittig 反应	83
7.1	实验部分	84
7.2	结果讨论	84

7.3 参考文献	86
第8章 无溶剂合成二茂铁乙烯衍生物	88
8.1 实验部分	89
8.2 结果讨论	93
8.3 参考文献	95
第9章 1,5-二芳基二酮衍生物的制备	
——无溶剂状态下苯乙酮与芳基烯酮的共轭加成	
反应研究	97
9.1 实验部分	98
9.2 结果讨论	107
9.3 参考文献	109
 博士期间发表的论文	 111
致谢	113
后记	114

Contents

Chapter 1	Introduction	1
1.1	Rise and Defination	1
1.2	Rule of Green Chemistry	4
1.3	Importance of Green Chemistry	5
1.4	The Tide of Green Chemistry	8
1.5	Interrelated Academic activity	12
1.6	Reference	14
Chapter 2	Brief Review on Green Chemistry Development	16
2.1	Basic Scientific Problem	16
2.2	Scientific Research Progress of Green Chemistry	17
2.3	Reference	30
Chapter 3	Application and Prospect of Solid Phase Organic Reaction	33
3.1	Solid Phase Organic Synthesis Reaction	33
3.2	Several Important History Development Stage	34
3.3	Mechanism of Solid Phase Synthesis Reaction	41
3.4	New Progress of Solid Phase Organic Synthesis Reaction	42
3.5	Summary	54
3.6	Reference	54

Chapter 4	Silicagel Promoted Solvent-free Synthesis of Anyl-carbinols and ferrocenylcarbinols	59
4.1	Synthetic scheme	61
4.2	Results and discusion	61
4.3	Reference	65
Chapter 5	Solvent-free Synthesis of Ferrocenylethene Derivatives	67
5.1	Synthetic scheme	68
5.2	Experiment	68
5.3	Results and discusion	70
5.4	Reference	71
Chapter 6	Aldd Condensation of 1,1' - Diacetylferrocene with Aromatic Aldehydes in Solid State	72
6.1	Experiment	73
6.2	Results and discusion	74
6.3	Reference	81
Chapter 7	Selective Synthesis of (E) - Stilbene Via Base - Catalyzed Wittig Reaction under Solvent-free Conditions	83
7.1	Experiment	84
7.2	Results and discusion	84
7.3	Reference	86
Chapter 8	Solid Phase Synthesis of Ferrocenylchalcone	88
8.1	Experiment	89

8.2	Results and discussion	93
8.3	Reference	95
Chapter 9	Preparation of 1,5 – Diketones Via NaOH – Catalyzed Addition of Acetophenone With Enones in Dry State	97
9.1	Experiment	98
9.2	Results and discussion	107
9.3	Reference	109
Published Arcticles During Ph. D		111
Gratitude		113
Postscript		114

第 1 章

概 论

固相有机化学反应(无溶剂的干反应)作为绿色化学的一个重要分支,已成为当代化学的研究前沿和热点之一。由于绿色化学的兴起只有十多年的历史,为使我们能比较全面地认识和了解本领域的发展趋势和研究方向,认识和理解本研究的目的和意义,有必要对相关领域的发展情况作一简要述评。

1.1 绿色化学的兴起和定义

20 世纪是化学工业蓬勃发展的世纪,也是人们逐步认识其对人类健康、社区安全、生态环境危害性的世纪。

人类已跨入新的世纪。新世纪是以可持续发展的思想为指导的世纪;新世纪科学技术正以前所未有的速度突飞猛进地发展,一大批高新技术应运而生,其发展势头有如涨潮的浪头强烈冲击社会的每一个角落。谁掌握了高新技术,谁就能成为新世纪的强者,这已成为共识,因此各国政府不惜重金纷纷组织宏大科技发展规划。我国政府在 1993 年世界与环境发展大会之后,编制了《中国 21 世纪议程》的政府白皮书,郑重申明走经济与社会持续协调发展道路,近