

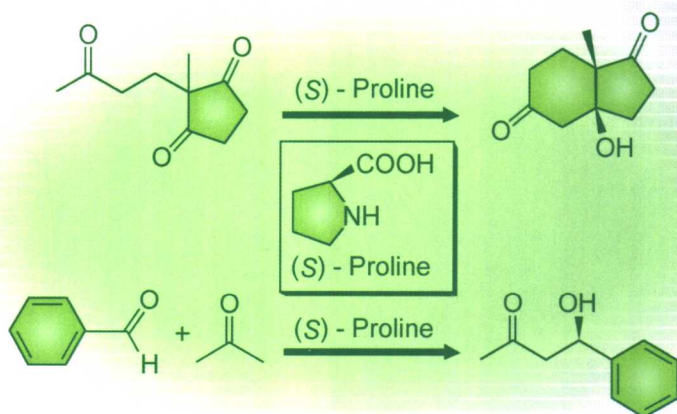
国家自然科学基金资助出版

绿色化学化工丛书

绿色有机催化

Green Organic Catalysis

赵刚 等编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书从不同的角度介绍了绿色有机催化的前沿动态和研究重点。其中涉及有机功能小分子催化有机反应、有机高分子负载催化剂在有机合成中的应用、无机高分子固载催化剂在有机合成中的应用、催化的水相形成碳-碳键的反应、氟两相催化有机反应、稀土 Lewis 酸催化有机反应和生物催化在有机合成中的应用。

本书资料新颖,涵盖面广,可供科研院所、企业和高等院校从事绿色化学化工研究开发的科技人员、管理人员,以及高等院校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色有机催化/赵刚等编著.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-680-0

I.绿… II.赵… III.有机化工-催化
IV.TQ203.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 131551 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

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 23 印张 4 插页 450 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月第 1 次印刷

定价:60.00 元

序 一

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”重大基础研究项目“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

传统的有机合成化学工业在生产人们所需产品的同时，在合成过程中也产生了大量有害的副产物、废物。这些有害物质对人类赖以生存的环境和人类健康造成了严重的影响和危害。要从根本上解决这些问题，必须要实现化学反应的原子经济性，采用催化反应代替化学计量反应等绿色合成方法；使用不易挥发、低毒甚至无毒的溶剂-水相体系、超(近)临界流体、无溶剂、氟两相体系以及离子液体介质条件下的反应替代有毒、易燃、易挥发的有机溶剂的反应。另一方面，合成产物与原料、副产物和催化剂的分离虽然也在有机合成中占据了相当重要的地位，却一直没有引起人们足够的重视。较之非均相反应，尽管均相反应具有选择性好、反应条件温和等优点，但可溶解在有机相中的催化剂的分离却往往比较困难，有时甚至不可能。这样既形成了污染，又造成了催化剂的浪费，整个合成过程的效率也大为降低。随着环境保护压力的增大和社会经济可持续稳定发展的要求，绿色化学作为化学和化学工业发展的方向越来越多地受到各国政府、学术界和企业的重视。同时，随着绿色与可持续化学概念的提出，人们把精力越来越多地投向环境友好的绿色化学的研究。而实现这一目标，绿色有机催化在整个有机合成化学与化工中起到核心作用。

绿色有机催化的研究涉及多个学科。近年来，有关这方面的研究发展很快，已引起化学工作者对这一领域的浓厚兴趣，有关这方面的研究论文或综述呈现迅速增加的趋势，国内已有科研院所和大学开展这方面的研究，但尚未见到有系统介绍绿色有机催化的专著。鉴于绿色有机催化在有机合成化学与化工等领域的重要作用，我们在本书编写过程中，既收集了一些绿色有机催化的典型反应，又尝试将反映本研究领域的最新研究成果介绍给国内学者、研究人员、工程技术人员、研究生及大学生等，以期起到抛砖引玉之效。随着科学的发展，书中一些观点和提法需要不断更新。期望更多的学者或研究人员参与绿色有机催化的研究。

本书编写过程中，得到了各位参编者的大力支持，正是他们的辛勤工作和努力才使得这本著作得以问世。本书第一、三、四章由中国科学院上海有机化学研究所赵刚研究员撰写，第二章由中国科学院上海有机化学研究所施敏研究员撰写，第五章由中国科学院北京化学研究所王东研究员和加拿大 McGill 大学李朝军教授撰写，第六章由中国科学院上海有机化学研究所吴永明副研究员撰写，第七章由华东师范大学化学系邹刚副教授和中国科学院上海有机化学研究所钱长涛研

究员撰写，第八章由中国科学院上海有机化学研究所李祖义研究员撰写。全书由赵刚统稿。

本书的编写得到了我的导师、中国科学院黄维垣院士和丁渝研究员的热情鼓励和支持。徐永梅、王广印、顾留群、尹月燕、李桂龙等为本书的资料收集、曲线图和结构式的绘制付出了辛勤劳动，此外，中国石化出版社何重金同志在本书编辑出版过程中倾注了大量心血，并提出了许多宝贵意见。在此一并表示衷心感谢。

由于编著者的能力及水平有限，书中可能有不少典型的研究成果纰漏，错误之处也恐难完全避免，恳请读者指正。

赵 刚

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

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

朱清时院士题词

《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

目 录

第一章 绪 论

参考文献	(4)
------------	-------

第二章 有机功能小分子催化有机反应

2.1 引言	(7)
2.2 Lewis 碱催化的 Baylis - Hillman 反应	(9)
2.2.1 起源和发展	(9)
2.2.2 不对称 Baylis - Hillman 反应	(17)
2.3 叔膦催化的贫电子不饱和烃的合成方法学	(25)
2.4 氨基酸催化的碳 - 碳键形成反应	(29)
2.5 有机功能小分子催化的还原和氧化以及一些偶联反应	(31)
2.6 其他	(35)
参考文献	(37)

第三章 有机高分子负载催化剂在有机合成中的应用

3.1 引言	(41)
3.2 有机高分子载体的常见种类	(41)
3.2.1 聚苯乙烯类载体	(41)
3.2.2 聚乙二醇类载体	(43)
3.3 有机高分子催化剂在有机合成中的应用	(44)
3.3.1 还原反应	(44)
3.3.2 氧化反应	(49)
3.3.3 碳 - 碳键形成反应	(63)
3.3.4 环加成反应	(93)
3.3.5 其他反应	(106)
参考文献	(107)

第四章 无机高分子固载催化剂在有机合成中的应用

4.1 引言	(112)
4.2 还原反应	(112)
4.2.1 碳碳双键催化氢化还原	(113)

4.2.2 羰基催化氢化还原	(128)
4.2.3 羰基硅氢化还原	(130)
4.2.4 羰基的不对称氢转移还原	(131)
4.3 氧化反应	(134)
4.3.1 烯烃的氧化反应	(134)
4.3.1 芳烃的氧化反应	(143)
4.4 碳-碳键形成反应	(146)
4.4.1 Heck 反应	(146)
4.4.2 Suzuki 反应	(147)
4.4.3 Pauson-Khand 反应	(149)
4.4.4 环丙烷化反应	(150)
4.4.5 Diels-Alder 反应	(151)
4.4.6 其他反应	(153)
参考文献	(154)

第五章 催化的水相形成碳-碳键的反应

5.1 引言	(163)
5.2 水相 Diels-Alder 反应	(165)
5.2.1 碳-Diels-Alder 反应	(165)
5.2.2 水相杂-Diels-Alder 反应	(166)
5.2.3 水相不对称 Diels-Alder 反应	(168)
5.3 水相 σ 移位重排反应	(169)
5.4 金属参与的水相形成碳-碳键的反应	(169)
5.4.1 烯丙基化反应	(169)
5.4.2 偶联反应	(171)
5.4.3 炔丙基化/丙二烯基化反应	(172)
5.4.4 Reformatsky 类型反应	(173)
5.4.5 烷基化反应	(174)
5.4.6 亲核取代反应	(174)
5.5 过渡金属催化的水相反应	(175)
5.5.1 钯催化的水相形成碳-碳键的反应	(175)
5.5.2 铑催化的水相形成碳-碳键的反应	(179)
5.5.3 钌催化的水相形成碳-碳键的反应	(182)
5.6 Lewis 酸催化的水相形成碳-碳键的反应	(186)
5.6.1 水相的醛醇缩合反应	(186)

5.6.2 水相的 Mannich 类型反应	(189)
5.6.3 水相的碳亲核试剂的加成反应	(191)
5.6.4 水相 Lewis 酸催化的烯丙基化反应	(192)
5.7 水相多组分反应	(193)
5.8 水相的自由基反应	(195)
5.9 水相的 Baylis - Hillman 反应	(196)
5.10 有机分子催化的水相反应	(197)
参考文献	(199)

第六章 氟两相有机反应

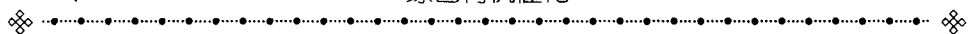
6.1 引言	(206)
6.1.1 氟两相化学的一些概念	(207)
6.1.2 氟相介质及其相行为	(208)
6.1.3 氟两相体系的原理	(210)
6.2 氟两相反应在有机合成中的应用	(212)
6.2.1 配体的合成	(212)
6.2.2 氧化和还原反应	(215)
6.2.3 碳 - 碳键形成反应	(219)
6.2.4 其他反应	(229)
6.2.5 组合化学	(235)
参考文献	(239)

第七章 稀土 Lewis 酸催化的有机反应

7.1 引言	(244)
7.2 稀土 Lewis 酸在有机合成中的应用	(246)
7.2.1 稀土 Lewis 酸催化的有机官能团转换反应	(246)
7.2.2 稀土 Lewis 酸催化的碳 - 碳键形成等分子骨架构建反应	(266)
7.2.3 芳烃亲电取代反应	(291)
参考文献	(298)

第八章 生物催化在有机合成中的应用

8.1 引言	(304)
8.2 生物催化在有机合成中的应用	(305)
8.2.1 氨基水解酶在有机合成中的应用	(305)
8.2.2 环氧水解酶	(313)
8.2.3 生物催化用于立体选择性地形成碳 - 碳键	(321)



8.2.4 生物催化在分子合成中的应用	(330)
8.3 生物催化产业化进展	(343)
8.3.1 BASF 公司	(343)
8.3.2 DSM 公司	(344)
8.3.3 Nitto 公司	(345)
8.3.4 Lonza 公司	(345)
8.3.5 DuPont 公司	(345)
8.3.6 Degussa - Hüls 公司	(347)
8.3.7 其他公司	(348)
参考文献	(349)

第一章

绪 论

赵 刚

绿色化学主要研究用某种技术和方法去减少那些对人类健康、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用，同时也要在生产过程中不产生有害的副产物、废物。绿色化学的理想目标是将反应物的原子全部进入产物中从而实现废物的零排放。从环境观点看，它是从源头上减少污染和消除污染；从经济观点看，它是合理利用资源和能源，降低生产成本。随着环境保护压力的增大和社会经济可持续稳定发展的要求，绿色化学作为化学和化学工业发展的方向越来越多地受到各国政府、学术界和企业的重视。同时，随着绿色与可持续化学(Green and Sustainable Chemistry)概念的提出，人们把精力越来越多地投向环境友好的绿色合成方法的研究。

传统的有机化学合成在生产出人们所需要的产品的同时，在合成过程中也产生了大量有害的副产物、废物。这些有害的物质对人类赖以生存的环境和人类健康造成了严重的影响。要从根本上解决这些问题，必须实现化学反应高的原子经济性，采用催化反应代替化学计量反应等绿色合成方法。另一方面，合成产物与原料、副产物和催化剂的分离虽然也在有机合成中占据了相当重要的地位，却一直没有引起人们足够的重视。较之非均相反应，尽管均相反应具有选择性好，反应条件温和等优点，但可溶解在有机相中的催化剂的分离却往往比较困难，有时甚至不可能。这样既形成了污染，又造成了催化剂的浪费，整个合成过程的效率也大为降低。目前，绿色合成方法，一般从以下几个方面着手：一方面是变有毒、易燃、易挥发的有机溶剂为不易挥发、低毒甚至无毒的溶剂——水相体系^[1]，氟两相体系(FBS)^[2]，离子液体介质^[3]，超临界流体^[4]，以及无溶剂条件下反应^[5]。另一方面将昂贵及有毒的催化剂或试剂固载^[6]或改造为适用于前面提到的绿色溶剂体系的化合物，以实现催化过程的“绿色化”和催化剂/试剂的回收，一些有毒物质固载以后还可以降低气味和毒性，减少废液的排放。这样，从经济 and 环境保护两个方面都获益。液液两相反应是除有机相以外，再引入另外一相，