

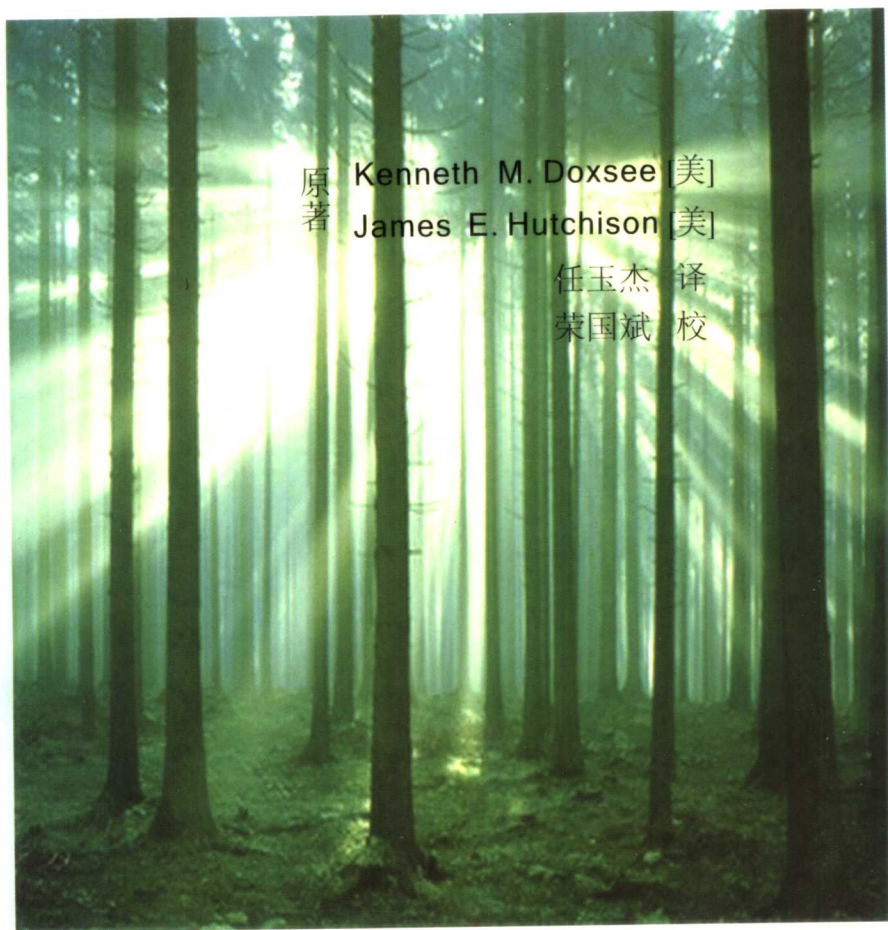
当·代·有·机·化·学·译·丛

# 绿色有机化学

## ——理念和实验

GREEN ORGANIC CHEMISTRY  
*Strategies, Tools, and Laboratory Experiments*

原著 Kenneth M. Doxsee [美]  
James E. Hutchison [美]  
任玉杰 译  
荣国斌 校



21  
22



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

THOMSON

当·代·有·机·化·学·译·丛

# 绿色有机化学

## 理念和实验

0621  
D192

GREEN ORGANIC CHEMISTRY  
*Concepts, Tools, and Laboratory Experiments*

原著 Kenneth M. Doxsee 美  
James E. Hutchison 美

任玉杰 译  
荣国斌 校

本书为 Thomson Learning 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究。

### 图书在版编目(CIP)数据

绿色有机化学—理念和实验/(美)道格西(Doxsee K. M.), (美)哈奇森(Hutchison J. E.)著;任玉杰译. —上海:华东理工大学出版社, 2005. 11

书名原文: Green Organic Chemistry *Strategies, Tools, and Laboratory Experiments*

ISBN 7-5628-1802-9

I. 绿... II. ①道... ②哈... ③任... III. 绿色有机化学—实验 IV. O621.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 113806 号

著作权合同登记号:“图字:09-2005-264 号”

Copyright © 2004 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning  
All Rights Reserved

Translation from the English language edition:

Green Organic Chemistry *Strategies, Tools, and Laboratory Experiments* (ISBN: 0-534-38851-5)

By Kenneth M. Doxsee, James E. Hutchison

Authorized Simplified Chinese Edition by Thomson Learning and East China University of Science and Technology Press. No Part of this book may be reproduced in any form without the express written permission of Thomson Learning and East China University of Science and Technology Press.

责任编辑 荣国斌

封面设计 王晓迪

当代有机化学译丛

## 绿色有机化学—理念和实验

任玉杰 译

荣国斌 校

出版 华东理工大学出版社

社址 上海市梅陇路 130 号

邮编 200237 电话(021)64250306

网址 www.hdlgpress.com.cn

印刷 上海展强印刷有限公司

开本 787×960 1/16

印张 13

字数 237 千字

版次 2005 年 11 月第 1 版

印次 2005 年 11 月第 1 次

印数 1—4050 册

ISBN 7-5628-1802-9/O·155

定价:26.00 元

## 译校者的话

绿色化学是近 10 年来蓬勃发展起来的一门新兴学科, 又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学等。绿色化学的目标在于不再使用有毒、有害的物质, 不再产生废物, 不再处理废物, 最终实现零排放和零污染。绿色化学是一门从源头上阻止污染的化学。推广和实施绿色化学不光是科技界和工业界的责任, 也是教育界一项极其重要的教学主题和实践活动。让学生在接受化学教育的同时就能认识到, 化学工作者是环境的好朋友, 在为了更美好的生活而创造大量物质财富的同时也能够为人类留下一个更为洁净的自然界。

由 University of Oregon 的两位教师 Kenneth M. Doxsee 和 James E. Hutchison 所编著的《Green Organic Chemistry Strategies, Tools, and Laboratory Experiments》一书是由 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning 公司于 2004 年出版发行的, 该书首先介绍了绿色有机化学的理念和实施要点, 然后给出了 19 个绿色有机化学的实验, 这些实验既有对经典实验的修正, 也有反映当代有机化学在材料、生命等学科中的新型应用性实验。他们都可成为大学有机化学教学的内容。本书中所有的实验都由大学生在原书作者指导下操作完成过, 验证是可重复的、正确的和安全的。中文版的译校工作对英文原作中的一些差错作了改正, 英文人名和某些商品名在某些场合未作翻译, 某些非法定计量单位也未换算成 SI 制单位, 但给出了换算。索引部分是按照汉语拼音为序而编排的, 并给出了对应的英文词汇。尹淑美也参与了本书部分实验初稿的翻译工作, 在此深表谢意。

本书从理论和实验两方面着手阐述绿色有机化学, 取材新颖, 反映时代特征和要求, 是一本可供我国大专院校化学化工及相关专业的师生和有关科研工作者在教学改革和科技实践中借鉴、参考和使用的著作。

任玉杰(clab@ecust.edu.cn)

荣国斌(ronggb@ecust.edu.cn)

2005 年 10 月于上海华东理工大学

# 前 言

随着绿色有机化学项目在 University of Oregon 的进一步发展,我们明显地感受到对绿色化学实验室材料的需求已变得十分急迫并且这种需求正在迅速地增加。随着绿色化学领域在继续飞速拓展和不断的变化,出版这方面的教材已成为迫切需要。将来的版本将包括:新的绿色化学策略和材料的研究讨论;新问题探索的同时展示一些新的实验方法,他们的设计为生活带来了演变的概念和现代有机化学的实践知识。

本教材第一部分的内容主要是对绿色有机化学和以后在具体实验实施过程中所用到的工具和方法的描述。这些材料是对后面实验描述的一个基本补充。实验中对绿色有机化学定义的研究只是基于实验室的。也就是说,实验对本教材前半部分的讨论并不是必须的。我们希望这本教材能够对广大有兴趣学习绿色化学基本原理的读者有所帮助。

我们并不计划在书中出现通常所谓的“技术”和“程序”——熔点的测定、重结晶、谱学等这些通常会在有机化学实验教材中出现的内容。我们期待读者们能将这本书与那些包括描述这些技术和方法的教材结合使用。我们还未编写配有答案指南的实验程序与那些有关某种技术的教材配套。<sup>\*</sup>但是,我们认为这恰恰给了广大读者最大的自由空间去选取适合自己情况的配套教材。因为我们将根据读者的意见继续以后版本的工作,所以,所有该书的读者和使用者的建议和评论都将对我们有非常重要的价值。亲爱的读者朋友们,你们会乐意选择这本书作为你们唯一的教材吗?或者使之成为你们所用“技术”教材的伴侣吗?

本书包括了 19 个实验,这些实验的设计是作为典型的大学有机化学教材内容一个补充,它阐明了绿色有机化学的基本原理和战略方法。书中实验的顺序是按照我们所认为的较为实用的顺序排列的,然而他们也适用按其他顺序安排

---

<sup>\*</sup> 那些教材包括:R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, & P. Feist, *Organic Laboratory Techniques*, 3<sup>rd</sup> Ed.; Brooks/Cole: Pacific Grove, CA, 2001; J. R. Mohrig, C. N. Hammond, P. F. Schatz, & T. C. Morrill, *Techniques in Organic Chemistry*; W. H. Freeman & Co.: New York, 2003; J. W. Zubrick, *The Organic Chemistry Lab Survival Manual: A Student Guide to Techniques*, 5<sup>th</sup> Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2000.

设计的教材。本书的后续版本将包括范围更为广阔实验,其中会涉及几类正在积极发展的领域。在了解了本书特点的同时,广大读者同样也有很大机会影响到它今后的发展,恳请告知我们您个人的实验经验,并且大胆提出修改建议,甚至包括那些您认为有益的实验题材。我们期待着您的建议,不仅仅对于本版中涉及到的常量实验步骤,更希望在再版版本中的微量方法上也都能有你们的意见。

Kenneth M. Doxsee

James E. Hutchison

2003年2月11日

---

这本书中所有的实验都是在作者指导下,由大学生在实验室操作完成,验证是正确的和安全的。当然,如果没有遵守规定的操作规程;不正确地运用化学物质测定方法;或者不适当地操作仪器以及其他的一些原因,意料之外的潜在的危险性还是有的。因此,作者和发行人拒绝承担那些使用本书所造成的人身伤害或财产损失的投诉。

## 致 谢

本文中所涉及的各个实验的设计和验证是由作者和一批出色的同事共同合作完成的,在此作者表示由衷的感谢,Dr. Scott Reed, Lauren Huffman, Marvin Warner, Dr. Robert Gilbertson, Gary Succaw, Lallie McKenzie, Kathryn Parent 和 Gerd Woehrle 都对本书的实验撰写作出了重要的贡献。其中我们尤其要感谢 Dr. Leif Brown 的努力,他是第一个“将实验规模扩大”的人,将本实验课程贯穿到整个有机化学实验体系当中,并且他所提供的实验常见问题点拨与解释具有重要的参考价值。我们还感谢 Leif 对本文中实验的详细描述。Lane Community College 的 Dr. John 对我们的实验室的改进提出了许多宝贵的意见,很多都是来源于他在 LCC 课堂内的实践,在此我们一并感谢。

本项目是在化学系和校管理部门的协助下完成的。我们要特别感谢 Prof. Tyler 和 Prof. David Johnson,他们是这个项目的发起人。很多同事和相关工作者还有很多参与绿色化学教育年会的与会者也做出了很多贡献。同时也要感谢 Dr. Paul Anastas, Dr. Mary Krichhoff, Dr. Julie Haack, Dr. Lauren Heine, Dr. Robert Hembre and Dr. Richard Wolf,他们对我们工作的一贯支持是我们前进的动力。Dr. Haack 作为院长助理对于本项目的支持和她对发展绿色化学教学材料的不懈努力都值得我们在此深表感谢。在对于本项目的各项资料的准备和年会的组织工作中,Kristi Mikkelsen 先生来自行政方面的支持是我们的重要保障。最后,我们衷心地感谢化学系内的各位同仁,还有参加每年由 University of Oregon 举办的绿色化学教育年会的各位与会者,他们的建议和帮助使我们的项目出色顺畅地完成。

非常感谢国家科学基金、Alice C. Tyler 慈善基金、美国化学学会绿色化学所、环境保护局和美国化学学会对本项目的支持。

最后,我们要表达对来自 University of Oregon 化学 337 和 338 班的同学的感谢,尤其要感谢亲自参与新实验的校对和优化的同学。行文至此,我们要特别

感谢“神奇技师”Ryan Stasel, 他从一台损坏的电脑里将本书的电子版给挽救了回来。

Kenneth M. Doxsee

James E. Hutchison

2003 年 2 月 11 日



# 序

本书是 University of Oregon 绿色化学有机化学实验课程发展计划六年工作的结晶。希望能用一套绿色的课程来完全替代过去的有机化学实验课程计划,使得学生们在学习有机实验化学时所学的是绿色有机化学。能够掌握有机化学理论与实践的精髓是有机化学实验理论的基本特点。同时学生们还得到了关于化学过程对环境及人类健康所造成影响的评估方法。在定义、设计及更替我们的绿色有机实验课程之后是一条非常复杂的道路。所以我们觉得在下文中编者的有关经验和思考过程也许会对将要从事绿色课程的读者们有所启发和帮助。

## 实验室绿色有机化学:实践结果和宝贵机遇

我们当中很多人都有过苦苦挣扎以求解决以下问题的经历。即如何才能改进有机化学实验课程来提供一种现代的有机化学实验经历,同时减少产生的废物排放量使实验室对学生们更安全。现在常规的减少废物和提高有机实验室安全的方法包括微量实验的操作和提供更多的通风装置。我们开始时也延续这种方法,花大投资来更新实验室,为每一个做微量实验的学生提供一个通风橱。尽管这些改变减少了废物排放量,提供了较安全的工作环境,但几个重大缺陷使我们很头疼。一个很重要的实际问题就是每个实验室可容纳 18 名学生,这就要求我们要抽出晚间和周末的时间来安排学生进实验室。安装通风橱和保持通风橱连续工作费用昂贵,并且在有限的视觉工作区域里产生出很大的噪音。更重要的是,我们认为仅仅依赖于微量实验方法并不能为学生提供足够的适应大规模的工业化或实验研究的工作能力。

在阐述这些问题的过程中,我们提出这样一个问题:“能否运用绿色化学的方法加上标准的廉价玻璃容器,在操作台上教授有机化学实验技能和化学概念呢?”我们的目的是利用绿色化学研究的最新进展来制定一套新的实验室课程以减少我们对通风橱的依赖,产生更少的危险废物并提高安全性。绿色化学方法并不是简单地试图通过安全程序来防止暴露出有毒物质以消除危险,而是通过运用理想化的实验室教程设置来达到其目的。我们刚开始实施计划的时候,一些优点很快地表现起来。仅仅使用标准的玻璃实验仪器,绿色化学方法就能减

少所有反应规模下的危险物排放,甚至是最大量的实验。绿色化学提供了综合提高有机实验课程的机会,更替了许多虽然经典但也许已经是过时的实验,为我们带来了更多有关危险化学品物质及他们对人类健康和环境影响的讨论。

我们很快就发现了几乎没有现存的绿色实验能适合有机化学的实验教学,那么现实就要求我们只能寻找能被修改成绿色的经典实验,或是可能被修改成教学实验的新型绿色实验方法。以下是我们判断新实验是否合适的标准。

- 能减少实验废物和危险物的排放。
- 能阐述出绿色化学的概念。
- 在讲解理论课程的同时,能传授现代反应化学及其技术。
- 能在教室里提供有关环境问题的讨论平台。
- 学生们通过一段有机实验周期能完成该项实验。
- 实验中使用的是便宜的、绿色的溶剂和反应物。
- 可以适应大量和微量两种实验。

在修改实验的过程中,我们遵循了一套规则。

- 尽可能地减少反应介质所用的和由溶剂进行分离操作中产生的有毒溶剂。
- 尽量去确定并使用最温和的反应物,例如,用更具有选择性且温和的反应物来替代传统的过于活泼的反应物。
- 发展和使用高效的反应化学——例如,催化作用和原子经济性,等。

在过去的五年中,我们已开发了一些基于以上准则的实验,并通过了学生们的测试。同时我们还发现,绿色有机化学实验方法以一种更安全、更友好的方式传授着核心概念与技能,是一种非常实用的机制。在检测该项课程当中,我们甚至发现了一些意想不到的好处。因为我们要求学生评价与该实验相关的化学物质的毒性并学会采取合适的预防措施;所以,他们不再简单地认为所有的化学物质全都有毒性,而是学会了如何正确地评价化学物质的毒性。这对消除他们对化学的负面看法是有好处的。

另一个显著的优势来源于学生们,他们所面对的是我们“化学绿色化”中所运用的方法和策略。如果一个人仅仅是将绿色化学实验作为有机实验课程的主

体而丝毫不去参与绿色化学的讨论,那么将会失去一个绝佳的机会来改变学生们看待绿色化学的方式和提升他们为之努力的化学水平。在每一个实验中,我们向学生们展示绿色化学方法如何区别于传统的方法,并给他们讲述我们及其他人改进实验的过程。通过重复的分析反应条件及寻找替代方法的过程,学生们能够学会评估有毒物质的条件和排泄物的相似性,能够鉴定可以减少有毒化合物排放的新方法,能够探究替代实验如何作用于反应的过程和速率,并评价整个过程在安全性和环保问题上更广泛的影响。作为“绿色化学大使”,他们意识到掌握了这项知识,这些策略和思维将能在学术上和工业生产中推广出更好更稳定的化学实验。

尽管我们的绿色有机化学实验课程仍然在进展当中,可自己仍然因为它的实际优势和它作为一门重要科学为促进化学提供了独一无二的机遇而兴奋不已。通过引入艺术层次上的绿色化学方法,有目的地去讨论化学有毒物质并帮助学生们描绘化学实践的未来,我们可以向他们演示化学可以用来解决而不是制造环境问题。这样做,我们将正向引导学生们对待化学的观点,并鼓励他们为社会创造未来的化学而积极努力。

# 目 录

|                        |    |
|------------------------|----|
| 实验图解摘要 .....           | 1  |
| 第一章 引言 .....           | 10 |
| 第二章 化学危险物的鉴定与评价 .....  | 14 |
| 第三章 化学暴露和环境污染 .....    | 23 |
| 第四章 化学危险物的信息来源 .....   | 29 |
| 第五章 绿色化学导论 .....       | 34 |
| 第六章 溶剂的替代 .....        | 38 |
| 第七章 试剂的替代 .....        | 58 |
| 第八章 反应设计和效率 .....      | 66 |
| 第九章 原料和产物的替代 .....     | 72 |
| 第十章 大局面和绿色化学度量标准 ..... | 77 |

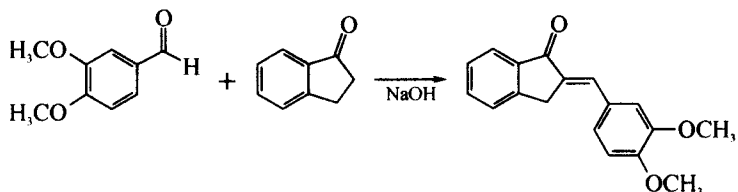
## 绿色有机化学 实验

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 第十一章 实验部分序言 .....                          | 82  |
| 实验 1 无溶剂反应:羟醛缩合反应 .....                    | 87  |
| 实验 2 烯烃溴化:1,2-二苯乙烯二溴化物的制备 .....            | 91  |
| 实验 3 1,2-二苯乙烯的绿色溴化 .....                   | 95  |
| 实验 4 环己烯的制备和蒸馏 .....                       | 98  |
| 实验 5 己二酸的合成与重结晶 .....                      | 103 |
| 实验 6 炔烃的氧化耦合: Glaser-Eglinton-Hay 耦合 ..... | 108 |
| 实验 7 气相合成,5,10,15,20-四苯基卟啉的气相色谱和可见光谱 ..... | 115 |
| 实验 8 5,10,15,20-四苯基卟啉的微波合成 .....           | 121 |
| 实验 9 5,10,15,20-四苯基卟啉的金属化 .....            | 124 |
| 实验 10 溶剂效应的测定:叔丁基氯水解的动力学过程 .....           | 127 |
| 实验 11 分子力学模型 .....                         | 133 |
| 实验 12 亲电芳香碘化反应 .....                       | 139 |
| 实验 13 钯催化的炔烃偶联/分子内炔加成:天然产物的合成 .....        | 144 |
| 实验 14 树脂基的氧化化学 .....                       | 150 |

|       |                                        |     |
|-------|----------------------------------------|-----|
| 实验 15 | 羰基化学:硫胺(维生素 B1)促进的糠醛的苯偶姻(安息香)缩合 .....  | 153 |
| 实验 16 | 固相光化学 .....                            | 157 |
| 实验 17 | 有机化学的应用:以分子膜摹制表面 .....                 | 161 |
| 实验 18 | Friedel - Crafts (傅-克)反应:二茂铁的乙酰化 ..... | 172 |
| 实验 19 | 组合化学 抗生素药物的发现 .....                    | 177 |
| 附录 A  | 绿色化学的十二条规则 .....                       | 183 |
| 参考文献  | .....                                  | 185 |
| 索引    | .....                                  | 189 |

## 实验图解摘要

### 1. 无溶剂反应: 羟醛缩合反应(P. 87~90)



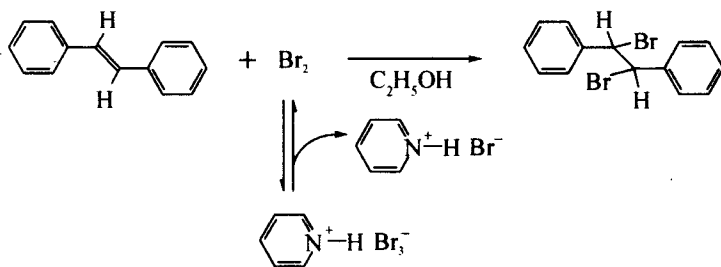
#### 概念/技术:

羰基化学; 羟醛反应; 固体和混合物的熔点测定; 重结晶。

#### 绿色化学信息:

固体间无溶剂反应; 原子经济性。

### 2. 烯烃的溴化: 1,2-二溴-1,2-二苯乙烯的制备(P. 91~94)



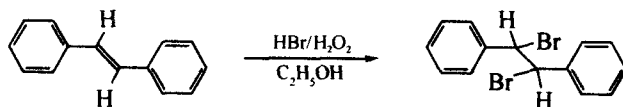
#### 概念/技术:

烯烃卤化; 升温反应; 真空过滤; 熔点测定。

#### 绿色化学信息:

安全溶剂; 安全试剂。

### 3. 1,2-二苯乙烯(芪)的绿色溴化(P. 95~97)



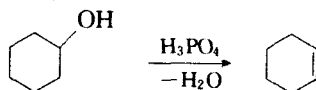
**概念/技术:**

烯烃的卤化;升温反应;真空过滤;熔点测定。

**绿色化学信息:**

安全溶剂;安全试剂;原子经济性;“绿色化学”的相关特性。

### 4. 环己烯的制备和蒸馏(P. 98~102)



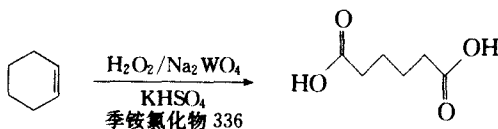
**概念/技术:**

醇的脱水;多步合成;液-液萃取;干燥剂;简单蒸馏和分馏;沸点测定;红外光谱(IR)。

**绿色化学信息:**

安全试剂;无溶剂合成。

### 5. 己二酸的合成和重结晶(P. 103~107)



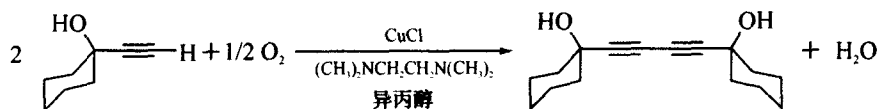
**概念/技术:**

烯烃  $C=C$  双键的氧化断裂;相转移催化;重结晶;熔点测定;聚合物化学。

**绿色化学信息:**

催化作用;反应介质的选择;试剂的再利用。

## 6. 炔烃的氧化耦合: The Glaser-Eglinton-Hay 耦合 (P. 108~114)



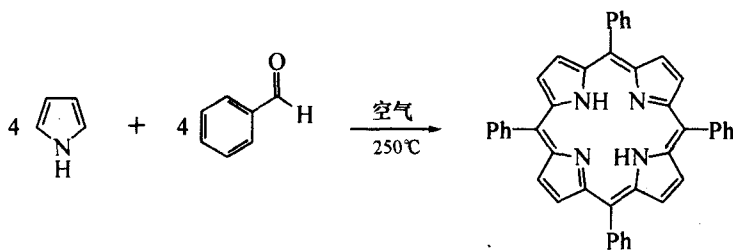
## 概念/技术:

炔烃的氧化耦合; 脱色; 薄层色谱 (TLC); 红外光谱 (IR); KBr 片的制备。

## 绿色化学信息:

催化作用; 溶剂选择; 温和反应物 (分子氧)。

## 7. 气相合成, 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉的柱色谱和可见光谱 (P. 115~120)



## 概念/技术:

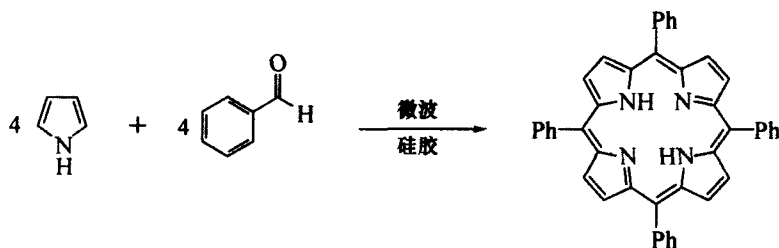
卟啉的合成; 亲电芳香取代; 气相反应; 柱色谱; 紫外-可见光谱; 薄层色谱。

## 绿色化学信息:

无溶剂反应; 替代选择溶剂; 避免使用腐蚀性试剂; 空气氧化。



8. 5,10,15,20-四苯基卟啉的微波合成(P. 121~123)



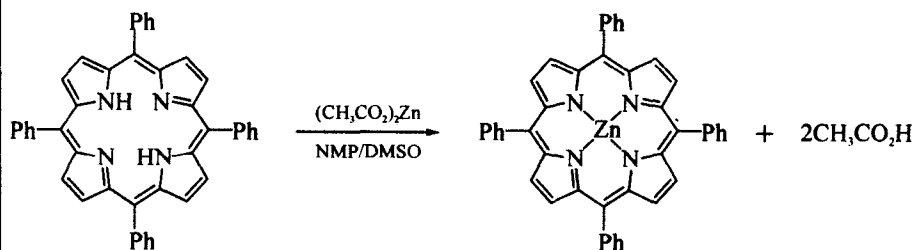
概念/技术:

亲电芳香取代;柱色谱;可见光谱;薄层色谱。

绿色化学信息:

无溶剂反应;固相合成;微波加热反应混合物;更安全的溶剂(色谱用)。

9. 5,10,15,20-四苯基卟啉的金属化(P. 124~126)



概念/技术:

配位化学;可见光谱。

绿色化学信息:

更安全的溶剂;需要加热的消除。