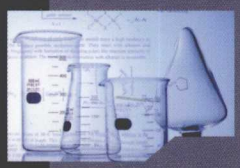
EXPERIMENTATION

绿色有机化学实验



贾瑛 许国根 张剑 编

西北工业大学出版社

高等学校教材

绿色有机化学实验

贾　瑛　许国根　张　剑　编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据少学时有机化学课程的教学计划及大纲编写的实验教材，编写中始终贯穿绿色化学的“无毒、低毒、低污染”的理念。全书包括4章内容：第1章简单介绍绿色化学的基本理念及常用的有机实验仪器设备等；第2章介绍有机化学实验基本操作；第3章是有机化合物的制备实验；第4章是综合实验，涉及提取、鉴定、设计3种类型的实验。

本书既可作为化学专业、环境工程专业等有机化学的实验教材，也可供其他相关专业作为实验教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

绿色有机化学实验/贾瑛，许国根，张剑编. —西安：西北工业大学出版社，2009.8
ISBN 978-7-5612-2626-1

Ⅰ.绿… Ⅱ.①贾…②许…③张… Ⅲ.有机化学—无污染技术—化学实验 Ⅳ.O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第148019号

出版发行：西北工业大学出版社
通信地址：西安市友谊西路127号 邮编：710072
电 话：(029)88493844 88491757
网 址：www.nwpup.com
印 刷 者：陕西丰源印务有限公司
开 本：787 mm×1 092 mm 1/16
印 张：6.875
字 数：162千字
版 次：2009年8月第1版 2009年8月第1次印刷
定 价：20.00元

前　言

有机化学是一门实验性很强的学科，为了更深一步理解有机化学的理论及各化合物的性质，有机化学实验成为有机化学教学中必不可少的环节。有机化学实验可以培养学生理论联系实际的能力，独立分析及解决问题的能力，进一步提高学生的实验技能，为今后独立从事相关领域的研究打下坚实的实验基础。

在传统的有机化学实验中，产生大量的废物及较高的操作危险性，使得学生对有机化学实验望而却步。如何对传统的有机化学实验进行改革，使之降低危险性并提高安全性，一直是我们在有机化学教学中思考的问题。绿色化学提供了这样的机会。

绿色化学是在20世纪90年代由于人们认识到传统化学的不足而产生的一门新兴学科。它是运用化学原理和方法来减少或消除工业生产过程中使用或产生的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，从源头上阻止了化学物质对环境的污染，是化学未来发展的方向。

本书根据不同的实验要求，依据绿色化学的基本原则，以绿色环保为宗旨，编排有机化学实验。编排时，尽量选择可以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，或能在最温和条件下反应的，或具有高效反应性的实验。对于产率低、反应物用量要求较多的传统的有机实验操作，优先选取无毒、无害、无二次污染的反应物和催化剂；对于要用到有毒有害物质的实验则采用微型实验，或者在保证合成产物不变的条件下，直接选用无毒、无害的反应物质。微型有机化学实验的优点在于，可节约实验的仪器费用和药品费用；反应物用量少，反应及产品后处理时间也相应减少，可缩短实验时间；使用的药品量少，相应产生的废气、废水和废渣也少，可大大减少对环境的污染。

在实验教学过程中，教师不应只是单纯地要求学生按照要求完成每一个实验项目，更为重要的是通过讲解绿色化学与传统化学的区别，使学生在掌握相关有机化学理论的基础上，评价与实验相关的化学物质的毒性并掌握合适的预防措施；学生则要通过实验，理解和掌握绿色化学的理念，学会评估有毒物质和废物产生的条件，鉴定可以减少有毒化合物排放的绿色化学的新方法，并评价整个过程的安全性及环境影响，为在今后的工作中践行绿色化学理论打下基础。

全书共分4章内容：第1章是介绍绿色化学的基本理念；第2章是有机化学实验基本操作练习；第3章通过有机化合物的制备进一步掌握实验技能及绿色化学的理念；第4章则安排综合实验以训练学生独立分析问题和解决问题的能力。各章内容相互衔接，由浅入深。特别是第4章要求学生通过查阅文献资料，自行设计实验方案，确定实验条件，制备产物，表征产品结构，归纳总结，在此基础上撰写科技论文。通过该章节的训练可提高学生阅读和查阅科技文献的能力和独立实验的能力，为毕业论文的写作及未来从事研究和实际工作奠定基础。

使用本书时可以根据实验室条件、学生基础和教学学时数来选择相应的实验内容。

本书在编写过程中，参阅了有关著作和部分兄弟院校的教材，在此向作者一并表示衷心地感谢。由于编者水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者提出宝贵意见，以便今后修改采纳。

编　者

2009 年 3 月于西安

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

目　录

第 1 章　绪论 …… 1

1.1　绿色化学及绿色有机合成 …… 1
1.2　实验室安全守则，事故的预防和处理 …… 9
1.3　有机化学实验常用仪器和设备 …… 11
1.4　实验常用装置 …… 16
1.5　玻璃仪器的洗涤和保养 …… 18
1.6　加热与冷却 …… 20
1.7　实验预习、记录和实验报告 …… 22
1.8　手册的查阅及常用参考书、文献简介 …… 23
1.9　关于设计性实验及新产品设计 …… 31

第 2 章　有机化学实验基本操作练习 …… 36

2.1　简单玻璃加工操作 …… 36
2.2　熔点的测定 …… 37
2.3　沸点的测定 …… 38
2.4　简单的蒸馏 …… 39
2.5　分馏 …… 40
2.6　液态有机化合物折光率的测定 …… 41
2.7　重结晶提纯法 …… 42
2.8　萃取 …… 43
2.9　旋光度的测定 …… 45
2.10　减压蒸馏 …… 45
2.11　水蒸气蒸馏 …… 47
2.12　回流 …… 49
2.13　有机元素定性分析 …… 51

第 3 章　有机制备实验 …… 53

3.1　环己烯的制备 …… 53
3.2　正溴丁烷的制备 …… 54
3.3　苯甲醇的制备 …… 56
3.4　正丁醚的制备 …… 57

3.5 环己酮的制备 …… 59
3.6 己二酸的制备 …… 60
3.7 乙酸乙酯的制备 …… 61
3.8 乙酸正丁酯的制备 …… 63
3.9 邻苯二甲酰亚胺的制备 …… 64
3.10 苯甲酸的制备 …… 65
3.11 甲基橙的制备 …… 65
3.12 9,10-二氢蒽-9,10-α,β-马来酸酐的制备 …… 67
3.13 羟醛缩合反应 …… 68
3.14 1,3-二苯乙烯的绿色溴化 …… 69
3.15 肉桂酸的光化学反应 …… 70
3.16 二茂铁的乙酰化 …… 71
3.17 5,10,15,20-四苯基卟啉的微波合成 …… 72
3.18 叔丁基氯水解速率测定 …… 74

第4章 综合性、设计性实验 …… 76

4.1 从茶叶中提取咖啡因 …… 76
4.2 从果皮中提取果胶 …… 78
4.3 有机未知物的鉴定 …… 79
4.4 苯甲酸乙酯的制备 …… 80
4.5 生物柴油的合成 …… 81
4.6 液体推进剂偏二甲肼的再利用 …… 81
4.7 用于从气体中脱除二氧化碳的吸收剂的合成研究 …… 82

附 录 …… 83

附录1 常用元素的相对原子质量 …… 83
附录2 常用酸碱溶液密度及百分组成表 …… 83
附录3 常用有机溶剂沸点、密度表 …… 88
附录4 常见有机溶剂的性质 …… 89
附录5 水的蒸气压力表(0～100℃) …… 91
附录6 常用洗涤液的配制 …… 91
附录7 常用有机溶剂的纯化 …… 92
附录8 试剂的配制 …… 96
附录9 危险化学药品的使用与保存 …… 100

参考文献 …… 104

第1章 绪 论

1.1 绿色化学及绿色有机合成

1.1.1 绿色化学的提出和内涵

长期以来，化学品的开发、生产和应用为人类社会的进步做出了巨大贡献。无论工业、农业，还是人类生活的衣、食、住、行、保健与美化诸多方面，都与化学品的供应及其质量密切相关。然而，由于化学品的滥用和大量化学品本身存在的毒性效应，已造成严重而普遍的生态环境和资源的破坏，并对生物界甚至人类健康产生明显危害。长期的化学品环境污染治理的实践经验证明，只依靠末端治理是不能彻底解决化学污染的问题，如不从化学品设计、生产过程等环节彻底革新以消除造成负面影响的根源，那么，就治理来说，只是实现了污染物的转移，在治理的过程又可能产生新的污染。这样的恶性循环，将会使人类丧失对化学学科的信任，从而对化学学科的发展产生威胁。根本而有力的措施就是把化学改革成可持续发展的学科。由于人类社会可持续发展的迫切需要，绿色化学这一崭新的学科就应运而生。

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，时任美国总统克林顿、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。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发展的主要方向之一。

绿色化学，又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学，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小，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。它是利用新的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。作为新世纪的化学科学，不但要不断地发展新的、对环境更友好的绿色化学，而且要让年轻化学工作者了解绿色化学，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。长期以来，合成化学只注意合成产品的生产率，对于合成工艺和加工生产过程中是否使用或产生有毒物质或废物则很少考虑。1991 年，美国著名的有机化学家 Trost 首次提出了原子经济性的概念，为此他获得了 1998 年度的“总统绿色化学挑战奖”的学术奖。原子经济性也就是充分利用反应物中的各个原子，从而既能充分利

用资源，又能防止污染。一般用原子利用率来衡量反应的原子经济性，即

$$\text{原子利用率}=\frac{\text{目标产物的相对分子质量}}{\text{反应物质的相对原子质量之和}}\times 100\%$$

原子经济性的目标就是当设计合成路线时尽量使原料分子中更多或全部地变成最终预期产物。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，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。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。绿色有机合成是应该具有原子经济性的。

绿色化学的核心内容之二主要体现在四个“R”上：第一是 Reduction 即减少用量，实验微型化可以减少药品的用量；第二是 Reuse 即重复使用实验材料和产品，诸如化学工业过程中的催化剂、载体等，能回收的尽量回收再用，这是降低成本和减少废物排放的需要；第三是 Recycling 即循环使用，它可以有效实现省资源、少污染、减成本的要求，提高药品利用率；第四是 Rejection 即拒用危害品，改革合成方法，尽量不用危害品，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，因而过程和末端均为零排放或零污染。显然，绿色化学技术不是针对末端或生产过程的污染进行控制或处理，因而绿色化学技术与三废处理技术有着根本的区别，后者是末端污染控制。

根据绿色化学科研实践成果和工业生态学的一些基本原则，绿色化学工作者总结了以下 12 条绿色化学的基本原则，这些基本原则是绿色化学基础和应用研究实践活动中重要的指导性纲领。

(1)预防。防止产生废物比产生后再处理更好。

(2)原子经济性。当设计合成方法时，应尽可能地使用于生产加工过程中的原材料全部进入最后的产品中。

(3)无害(或少害)的化学合成。所设计的合成方法应对人类健康和环境具有小的危害或小的毒性。

(4)设计无危险的化学品。化学产品应该设计为有效地显示所期望的功能而毒性最小。

(5)安全的溶剂和助剂。所使用的辅助物质包括溶剂、分离试剂和其他物品，在使用时应是无毒的。

(6)设计要讲求能效。尽量节省化学加工过程中的能源消耗及对环境的负面影响。如果可能，合成方法应在室温和常压下进行。

(7)使用可再生的原料。当技术或经济上可行，原料和加工的粗料都应尽可能再生利用。

(8)减少衍生物。如果可能，尽量减少和避免利用衍生化反应。

(9)催化作用。采用具有高选择性的催化剂比按化学计量学进行反应的助剂优越得多。

(10)设计要考虑降解。化学产品的设计应使它们在功能终了时，能分解为无害的可降解产物并不在环境中长期存在。

(11)为了预防污染进行实时分析。须要进一步开发新的分析方法，使之可以进行实时的生产过程监测并在有害物质形成之前予以控制。

(12)防止事故发生的固有安全化学。在化学过程中使用的物质和物质形态的选择，应尽

可能地减少发生化学事故的潜在可能性，包括释放、爆炸以及着火等。

1.1.3 绿色有机合成实现的途径

绿色化学的目标为有机合成实现“绿色”指明了方向。绿色化学在强调使用更有效和更经济的新技术和新方法生产化学品的同时减少化学危害，一般可以通过以下4种途径实现这个目标：

(1)防止形成废物；

(2)使用较安全的反应物或溶剂；

(3)执行高选择性和有效性的转化；

(4)避免不必要的转化。

任何一个化学转化过程通常可以由以下的方程来表示：

$$\text{起始原料} \xrightarrow[\text{溶剂、能量}]{\text{反应物}} \text{产物}+\text{副产物}$$

当建立一个绿色有机合成方法时，首先要分析已有的过程，确定各个物质(起始物、反应试剂和溶剂)和产物(包括产物和任何副产物)及反应条件(温度、压力等)，然后确定各个物质潜在的危险性并考虑能量输入的方法，最后检验反应或过程的总有效性，以及用来得到最终产物的整个反应顺序。在考虑这些因素的基础上，提出改进的方法或步骤，并检验提出的方法是否有效和减少了危险。在一个新的绿色的方法被建立前，须要反复地进行评估和检验，并对发现的问题作进一步的修正和测试。如果不存在传统的有机合成方法，则根据绿色化学的12条基本原则，建立新的绿色化学合成方法。

1. 溶剂的替代

有机化合物被广泛应用于各种反应过程和制备中，其中许多溶剂因为具有挥发性、易燃、易爆和毒性，当发生泄漏及意外释放时会对人的健康和环境产生相当大的影响。例如，普遍使用的烃类溶剂一般都具有挥发性和易燃性，因而它们很容易引起火灾；另外它们的挥发性也使其很容易被人偶然地或无意地吸入。又如一些烃类物质会对人体健康造成较大的伤害，长期地暴露会导致很严重的健康问题；并且烃类化合物基本上来自于不可更新的化石类燃料资源中，依据产品全寿命周期分析方法，可以明显地判断出在它们生产的过程中已经造成了环境危害。其他不属于绿色溶剂的还有卤代烃、芳烃，前者特别是氯化烃，被发现能导致多种健康问题。而芳烃绝大多数是公认的“三致”化合物。在某种程度上，醇类、烷烃还有某些偶极非质子溶剂由于毒性较小，通常是候选的绿色溶剂。

为了代替传统有机反应溶剂，替代的新溶剂一定要符合很多要求。首先，替代溶剂必须能够溶解起始原料和反应物，使它们能够按照要求的方式进行反应。其次，替代溶剂必须是无活性的，不能干扰正常的反应。最后考虑选择的替代溶剂将会怎样影响反应速率。在这些基本要求的基础上，再考查替代溶剂的一些环保性质：

(1)怎样让反应在新的溶剂中有效地进行？新溶剂加强还是减弱了副反应及其副产物？

(2)与被替代溶剂相比，新溶剂是无毒的或是毒性减少的？

(3)挥发性(即蒸气压大小)如何？会减少挥发或暴露吗？

(4)水溶性如何？如果是水溶性的，它会使分离和纯化过程简化还是复杂了？它会增加循环使用的难度吗？

(5)脂溶性如何？这种溶剂在非极性溶剂中可溶吗？如果是脂溶性的物质，它会在体内或组织内累积吗？

(6)生物降解性如何？如果可以生物降解，那么降解速率多大？降解产物是否安全？

(7)能否循环使用？如有可能，被提纯的溶剂仍然有效吗？或者它是否含有潜在的危险杂质？

除以上替代溶剂的要求外，还可以通过允许使用已知的相对安全的传统溶剂(如乙醇)的化学反应及过程、新的安全的溶剂设计、不需要溶剂的新反应工程等方法达到替代溶剂的环保性质。

(1)开发更绿色的传统溶剂。有3条途径可以减少因使用溶剂而产生的对健康和环境的危害。一是通过避免使用毒性或污染环境的溶剂而使用相对无毒的溶剂，就能够减少因使用、暴露和释放溶剂而造成的固有的健康危害；二是较少使用挥发性溶剂，就能够使因为挥发而无意释放或暴露达到最小化；三是通过回收溶剂，能够避免必须处理废液溶剂，减少化学活动所造成的环境负担。

附录4提供了很多常用有机溶剂的常用的物理化学参数，以供在选择溶剂时参考。附录中相对乙酸丁酯的挥发速率和闪点表示了溶剂挥发性；水溶性则可以说明任何因意外释放化学物质所造成的水资源污染的潜能；正辛醇和水互溶体系的分配系数则表示该溶剂在细胞间的传输及脂肪组织内积累的可能情况；最低嗅觉阈值表示了感受某种化合物的难易程度。LD_{50}(半致死量)说明了该溶剂的毒性。而溶剂对环境影响的作用参数可以通过诸如空气中的半衰期、城市臭氧层生成和生物降解时间范围的潜能等判断。

替代溶剂在很大程度上都可以立即起作用，但是寻找有些传统溶剂如卤代烃的合适的绿色替代溶剂是很困难的，当溶剂是反应体系的媒介时更是如此。

(2)设计新溶剂或寻找替代反应媒介。发明新溶剂和反应媒介是绿色有机合成努力的方向，也是绿色化学尚待开发的领域。下面是几种新型的绿色有机溶剂和替代反应媒介。

1)安全的有机溶剂。理论及实践经验告诉我们，对现有的溶剂作改进以减少挥发性、毒性和环境危害，或者是找到能被发展成为溶剂的液体都是可行的。有些较为安全的新溶剂已被广泛用做反应溶剂和其他很多应用上。例如，乳酸乙酯(2-羟基-丙酸乙酯)是许多聚合物和树脂的极好溶剂，它是由发酵而来，也是生物可降解的和可循环使用的。双丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)作为丙酮的有效替代品，可溶解多种脂肪、油、蜡和树脂，同时又保留了水混溶性，PC(碳酸1,2-丙二醇酯)是很多环氧化作用的有效溶剂。

2)氢氟碳化合物。氢氟碳化合物(HFC)保留了氟里昂(CFC)所需的主要特性，但不会破坏臭氧层，因此可以作为良好的CFC替代物，但由于溶解性的差异，它并不能作为溶剂来使用。

3)水。从对健康的危害和环境的影响来分析，水是唯一最好的溶剂。但事实上水在有机化学中使用得非常少，主要原因是绝大多数有机化合物是非水溶性，而且很多有机反应物和中间体都能与水作用而产生大量的副产物。通过改善有机物的水溶性、降低反应物(包括中间体)的活性以减少它们与水作用的可能性等方法有可能会扩大水在有机化学中的应用。例如，使用金属铟代替镁，可以在水溶液中使用格氏试剂。

水在作为反应媒介时，须要注意的是反应完成后，不能随意排放废水，否则废水中的污染

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

物会污染水源，而且水的纯化成本要比其他有机溶剂高得多。

4)超临界溶剂。超临界溶剂是指处于超临界状态下的某些物质。在超临界状态下，物质的物理化学性质介于气体和液体之间，兼具两种状态的特点，如具有与液体相近的溶解能力和传热系数，同时具有与气体相近的黏度系数和扩散系数。最常用的超临界溶剂是超临界二氧化碳(临界温度31.3℃以下，临界压力7.38MPa)，它是一种极不平常的溶剂，可以像传统溶剂一样溶解化合物，还能像气体那样穿过小气孔和裂纹。它的毒性阈值为5 000mg/kg，远比许多有机溶剂的毒性小，通常在室温25℃条件下对反复接触的人体是安全的，使用过程中产物的提纯也非常简单，只要减小压力就可以使二氧化碳转化到气态并释放出溶解的化合物。它适于作小分子反应的介质，包括氢化、胺化、羟基化、异构化、氧化、成环作用等，也可用于无机和有机金属的反应、自由基反应。

5)离子性液体。离子性液体是由离子组成的，在室温下呈液态的盐。一般由有机阳离子(烷基铵离子、烷基鏻离子、*N*-烷基吡啶等)和无机阴离子(BF_4^-，PF_6^-，SBF_6^-，$CF_3SO_3^-$ 等)组成。离子液体蒸气压非常低，甚至低于一般仪器的检测限，不可燃、热稳定性高(可达300℃)且可以回收。它是20世纪末出现的现已逐步广泛应用于无机、有机和高分子化合物的优良溶剂，可溶解多种有机化合物，如原油、墨汁、塑料，甚至DNA。但对离子性液体毒性方面还知之甚少，它们可能在某种条件下分解成为有毒的物质，须加强这些知识点的研究。

(3)不需要溶剂的新过程设计。解决溶剂问题最好、最彻底的方法是反应体系中不使用溶剂。尽管在任何反应体系中完全不使用溶剂现阶段还非常困难，但从环境保护角度出发，还是非常值得作这方面的努力与研究的。现在已经证明某些反应能够在固态有效进行，有些反应则可以在气相中实现。

2.试剂的替代

绿色化学采用两种方法来减少现有试剂对健康及环境的影响，一是使用更安全的试剂或非传统的试剂，二是发展对有害或导致废弃物产生的试剂需求量最小的、更具选择性和更高效的反应。

(1)安全的试剂。一个反应试剂的活性越高，反应的选择性就越差，也就意味着会产生大量的反应副产物。有机化学反应中有很多是使用高反应活性试剂进行简单的化学转化，而这些高反应活性试剂通常是有毒性或对环境有害的。从对环境影响的程度评价，很明显这些反应不属于绿色化学。事实上选择具有恰当的活性以获得更大的反应选择性，避免副反应的发生是减少反应对环境影响的一种较好的途径。寻找安全的替代试剂就意味着寻找一种较温和的试剂，既可以满足反应所需要的转化，又不会产生不可接受的危害。例如，在高活性试剂中引入保护基团，就可阻止官能团副反应的发生并减少反应在分子其他位置发生的可能反应。安全替代试剂的使用可以使形成副产物的量最少，减少分离和提纯需要的步骤。

寻找安全的替代试剂须考虑下列3个原则。

1)功效。替代试剂必须能够具有和原试剂相当或更优秀的效率去实现所希望的转化。

2)安全性。替代试剂和现有试剂相比，要有较低的挥发性、易燃性、毒性和反应活性并有更高的稳定性。要尽量避免使用腐蚀性、刺激性、致癌性的化学试剂。

3)环境影响。使用替代试剂要能降低由于试剂本身不易控制的排放和过程副产物或废物的释放而对环境的影响。

由于寻找安全的试剂是一项非常困难的工作，因此，如果一种替代试剂不能满足上面所述的全部原则，它仍然可以作为安全试剂的候选来进行研究。

己二酸是重要的化工原料和合成中间体，目前国内、外有机实验和工业生产中大多采用浓硝酸或高锰酸钾直接氧化法制备己二酸，但这些方法都存在着操作复杂、收率不高等缺陷。特别是使用浓硝酸作氧化剂，由于它的强氧化性，会强烈氧化原料而生成戊二酸、丁二酸等副产物，同时释放大量的 NO_2、N_2O、硝酸蒸气等有毒气体以及高浓度的废酸液，严重污染环境。实验要求在强力通风橱内进行，操作复杂且极不安全。改进后的方法以中等氧化性的过氧化氢代替浓硝酸作为氧化剂，反应条件温和，易于控制，副反应少，并且环境污染也较少，是绿色合成己二酸的好方法。

(2)非传统试剂。在人工合成的有机化学品中，绝大多数是由石化原料制备，而原油的精炼要消耗大量能源，并且在使原油转化成有用化学品的方法中，要经过氧化、加氧或类似的过程，这些过程都可能会严重污染环境。所以从这个角度出发，使用任何传统意义的试剂都会对环境造成影响。

但是换一种思维方式，就有可能提出许多绿色的非传统试剂。如用电子、光子、有机体和酶等代替传统意义上的试剂，就会克服传统试剂使用过程中存在的问题。

有机体和酶等农业性原材料和生物性原材料是很好的非传统原材料，因为这些原材料的分子中多数都含有大量的氧原子，所以用它们取代石油作起始原料可以消除污染严重的氧化步骤。生命有机体和酶即生物试剂在低温条件下仍具有高效率和高活性，得到有机化学所需要的许多反应，并且一般都能够由一种可再生的植物源提取出来，或通过天然存在的有机体发酵获得。电子也是一种有效的氧化或还原试剂替代物。电子替代反应实际上就是电化学合成。利用一对电极和一个电池来代替传统的氧化还原试剂，它显示出较高的有效性和潜在的独特的选择性。光子替代物即为光合成(包括超声波和微波)，由太阳光或由更专用的光源所提供的能量，通常被用来形成或断裂化学键。

(3)非传统催化剂。催化剂是化学工业的基石，化学工业上的重大变革、技术进步大多因新的催化材料或技术的产生而受影响。催化剂的正确选择，对化学反应速率、反应的选择性和转化率以及减少或消除产生副产物等有重要影响。无毒无害和高效催化剂的研究和开发是绿色化学的一个重要研究方向，现已获得了不少优良的非传统催化剂。如采用安全的像分子筛、杂多酸等固体催化剂代替腐蚀性强的有害液体催化剂；在精细化工工艺中采用不对称催化技术，得到有毒有害副产物较少的光学纯手性产品；采用生物催化法以减少废物；药物合成中使用超分子催化剂，并进行分子记忆和模式识别技术，在同一合成化学工艺体系中，同时采用酶、无机和有机金属催化剂。

环己烯的制备是高校有机化学实验中一个典型的合成实验。实验室通常采用浓硫酸或85%磷酸作为催化剂对环己醇经液相脱水来制备环己烯。该方法收率一般只有56%～66%，使用强无机酸催化时操作不便、氧化性强、副产物多。采用合适的催化剂如固体超强酸、杂多酸等代替传统的无机酸有利于增加反应选择性、提高反应收率。根据文献，实验室中可采用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 作为催化剂，通过催化环己醇脱水来制备环己烯。结果表明，在优化的实验条件下，环己烯的收率大于或等于85%，纯度大于98%。该方法操作简便，后处理工艺简单，可省去碱洗、水洗、干燥等步骤。同时，催化剂 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 廉价，易于保存，使用安全方便，可

重复使用，产物环己烯的收率和纯度都大幅度提高，实验效果良好，对在有机化学实验教学过程中渗透绿色化学思想有积极的指导作用。

除寻找安全的试剂之外，还可以考虑使反应物能够再次回收和使用的方法，即绿色化学中的3个“R”——回收(Recovery)、循环使用(Recycling)及再生(Regeneration)。

回收是指在反应完成后分离溶剂和失效的反应物(包括催化剂)。由于传统的分离方法大多比较耗能，难度大且投资大，有时方法本身也对健康及环境产生影响(例如重结晶时的溶剂，层析时用的载体)，所以只有当反应物和副产物价值非常大，或者危害较大时才考虑回收。循环利用是指溶剂或反应物使用前要经过处理或纯化。这里主要考虑的是催化剂的循环使用，因为常见催化剂的成本一般都很高。

再生是指通过特定的方法使失效的反应物重新获得反应活性。此方法特别适用于容易回收的反应物。反应物通过共价健或离子健与不可溶物质(载体)连接而制成的固体载体反应物是一个特别吸引人的方法。载体既可以是有机物也可以是无机物(如有机聚合物、黏土、玻璃珠等)。反应完成后，通过简单过滤就很容易从消耗的反应物中分离带有需要产物的溶液，而反应物仍然附着在固体载体上。回收的失效的反应物可以用化学方法转化到它的活性状态，固体载体也可以回收重复使用。

3. 反应设计与效率

更为绿色的化学理念是探索提高反应效率的方法和设计可替代、更环保的反应的流程，以最小化或消除有害物质的形成。

一个反应的产率达到99%，通常被认为是一个完美的反应，但如果同时产生大量的污染物，或毒性更大的副产物，那么这个反应并不能算是一个完美的反应。所以化学产率并不能真正体现化学反应的实质。绿色化学中使用原子经济性来衡量反应的有效性。原子经济性是指出现在最终产物中的原子质量和参与反应的所有起始物的原子质量的比值。通过这个参数值，可以计算有多少反应物被转化为废物。但原子经济性仅仅是一种理论上原子可能的利用率，并不能反映实际的原子利用率。因为为了加速反应或帮助反应完成，在实际上通常使一种或多种反应试剂过量。真正反映反应中原子利用率的是实验原子经济性，即理论上获得产物的质量与全部使用的反应试剂的质量比。

对一个反应而言，只有同时考虑化学产率(反映反应的选择性)和实验原子经济性(反映反应的固有效率)，有时甚至还要考虑任何与反应的理论计算量(反映反应的实际效率)相偏离的因素，才能真实评价反应的效率。一般情况下计算反应的效率为

$$\text{反应效率} = \text{化学产率} \times \text{实验原子经济性}$$

一个好的绿色方法必须同时具备高的选择性和效率，使废物最小化和纯化简单化。

(1)替代反应设计。最理想的方法是寻找一种真正的理论突破的绿色化学设计。一个目标化合物能否通过使用危害较小的起始原料、反应物或溶剂，并且产生较少的废物和消耗较少的能量的一套替代转化来合成，取决于一个人的创造力，更大程度是取决于一个人对有机化学反应的理解。通过已知化学反应的应用，对现存方法的改进和新反应的发现等，可以达到这个目标。

(2)可替代的合成路线。加成反应是绿色化学的最佳选择，因为它有非常高的原子经济性。催化剂是设计绿色反应的一个极好的手段，因为使用的催化剂的量比化学计量系数少，并且从被催化的反应的实验原子效率经济性角度看，它们没有任何损耗。

取代反应是绿色反应的良好候选，不同原子的取代反应具有不同绿色化学效应。消去反应是原子经济性非常差的反应。反应中保护基团的应用就原子经济性而言，也不是一个好的选择。保护基团的引入及去除都会消耗更多的能源，并产生相当多的废物。

当评价一个替代反应是否绿色环保，除了要考虑反应效率外，还要考虑下列一些因素：

(1)反应是否由反应物的化学计量数决定，或是否使用了催化剂。

(2)反应程度，即反应是否完全？是否是平衡反应？

(3)反应条件。是否在室温下进行，或是否需要加热或冷却？

(4)产物纯度及提纯。是否容易得到纯产品，或需要的废物分离纯化步骤是否复杂。分离和净化步骤往往会产生副产物，这不仅引起无效的反应物和废物，而且没有被完全研究清楚的副产物还会带来潜在的对健康的危害和环境的影响。

(5)反应是否复杂，实验结果是否容易重复。

(6)工程化。能否容易实现较大规模的生产。

(7)反应器或玻璃器皿清洗。如果实验结束后，清洗过程须要用到挥发性的、有毒的或对环境有害的溶剂，在时间方面受限制或费用太高，那么该实验方法并不能认为是一种绿色或经济的方法。

微量、半微量有机化学实验是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。

微量、半微量有机化学实验是指在不改变常规实验方法、操作技术的前提下，采用常规的小容量仪器，在保证实验现象明显、效果显著的基础上，使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 1/10～1/5，其试剂用量比对应的常量实验节约 80%以上。实践证明，药品用量的半微量化与常量化在实验的准确性与严密性上并无明显差别。

1.1.4 绿色化学的度量标准

绿色化学是非常复杂的，因为它不仅研究化学反应本身，同时还要考虑反应的各个环节对健康和环境的影响。这就需要一整套相当复杂的参数来评价和分析一个反应的可行性及绿色性。这些参数包括纯化学的一些参数指标，如试剂的有关化学危险性、毒性、环境影响、反应性和可燃性等；实际的操作指标、参数指标，如反应需要的溶剂、试剂，纯化需要的溶剂、试剂，反应时间和温度；经济成本指标参数，如原料的成本、能量消耗、分离的难易、产品的纯度、回收和可再生的难易、废物处理的成本等。

值得注意的是，一种化学品对健康和环境的影响分析需要应用产品的全寿命周期分析法，即不能仅考虑产品使用过程中，还要考虑其生产及废弃阶段等生命的各个环节中，相关原料和过程对健康和环境的影响。如果一种起始原料、试剂或溶剂仅在考虑环境问题上是可使用的，但它若是消耗了石油资源，经多步加工生产，或须付出其他代价才能得到，都不能真正体现绿色的特点。表 1.1 列出了合成己二酸的传统方法和绿色方法在某些参数上的差异，从而可判断这两个方法的绿色性。

表 1.1 两种己二酸合成方法的比较

比较参数	环己醇的硝酸氧化	相转移/环己烯的钨酸盐催化
试剂的危险因素	高—毒性、腐蚀性、反应激烈	中等—PTC 稍微有毒
生产起始原料的影响因素	不好	不好
试剂的成本	较高	无催化剂循环使用时较高，否则较低
反应效率	高	高
反应时间	短(小于 1h)	较长(约 3h)
反应温度/℃	80～90	100
分离的难易	容易	容易
副产物的毒性	氮氧化物有毒	现阶段还不能确定
产物的纯度	好	好
回收和再利用的难易	不可能	容易
废物处理	低	低
加工成本	无	高

1.2 实验室安全守则，事故的预防和处理

有机化学实验使用的原料和溶剂多数是有毒、可燃、腐蚀性和挥发性的，甚至有爆炸性；使用的仪器大部分是玻璃制品，特殊条件下还使用高压容器如高压釜、高压气瓶等。因此，在有机化学实验过程中，要充分认识药品的理化性质，了解潜在的危险，集中精力，严格按正确的操作规范进行每一步实验，避免发生人员伤害、火灾、爆炸等事故。

1.2.1 实验室的安全守则

(1)设计合理的实验步骤，尽量选择反应条件温和的实验方法。

(2)确保仪器完好无损，正确安装实验装置。实验装置安装完毕后，征得指导教师同意后，方可开始实验。

(3)实验过程中，不得离开岗位，应仔细观察实验进行的情况以及装置有无漏气和破裂等情况。

(4)对所进行的实验的危险性要有充分的认识，以采取必要的安全防范措施。必须穿戴实验服。

(5)使用易燃、易爆药品时，应远离火源。实验试剂不得入口。严禁在实验室内吸烟、喝水或进食。实验结束后要认真、仔细洗手。

(6)熟悉安全用具，如灭火器材、砂箱以及急救药箱的放置地点和使用方法。安全用具和急救药品应放置在取用方便的地方，且不能移作它用。

1.2.2 实验室事故的预防

1. 火灾的预防

实验室中使用的有机溶剂大部分是易燃的，因此，着火是有机实验中的常见事故。防火的基本原则有如下几点：

(1)在操作易燃的有机溶剂时要特别小心，实验装置的安装应远离火源，勿将易燃液体化合物放置在敞开的容器中加热。实验室常见的易燃溶剂有乙醚、二硫化碳、烃类(己烷、苯、甲

苯等)、醇类、酮类(丙酮、丁酮)以及酯类(乙酸乙酯)等。

(2)对低沸点易燃有机化合物应使用水浴加热,也可使用蒸气浴或电热装置。当可燃液体在加热蒸馏和回流时,应确保所有接头紧密且无张力。蒸馏时接引管的出口应远离火源,特别对于低沸点的物质如乙醚,应用橡皮管引入下水道或室外。

(3)在明火几米的范围内,勿将可燃溶剂从一个容器倒至另一容器。在进行易燃物质实验时,应养成先将酒精一类易燃的物质搬开的习惯。

(4)决不可以加热一个密封的实验装置(即使装有冷凝管),因为加热而导致的压力增加会引起装置炸裂,引发火灾。

(5)用油浴加热,必须十分注意避免油锅中水的溅入,特别是冷凝水。

(6)凡进行放热反应时,应准备冷水或冷水浴。一旦发现反应失去控制,即能将反应器浸在冷水浴中冷却。当用电加热套对装置进行加热时,电加热套应有足够的活动空间,以便在加热剧烈时能方便地拆卸。

(7)不得将带有火星的火柴梗、纸条等在实验室乱抛乱丢。也不能丢入废物缸中,否则会引发危险。应将火星灭掉后,丢入废物缸中。

2.爆炸的预防

(1)蒸馏装置不能安装成密封体,应与大气相通。减压蒸馏时要用圆底烧瓶作接收器,不能用三角烧瓶。否则,易发生爆炸。

(2)一些气体或有机溶剂的蒸气与空气相混时,在一定的比例范围内,如遇到一个热的表面,或是一个火花、电花就会引起爆炸,所以要预防这些物质的挥发。

(3)在使用醚类物质时,必须用亚铁氰化钾检查有无过氧化物存在。当有过氧化物存在时,应用硫酸亚铁除去,以免发生爆炸。对于以过氧化物作引发剂的那些反应,在后续操作中应特别注意这点。

(4)卤代烃和钠的反应剧烈,易发生爆炸,应分隔放置,金属钠屑须放在指定的地方。

(5)对于易爆炸的固体,如炔化银、炔化亚铜、苦味酸的金属盐、三硝基甲苯等都不能重压或撞击,以免引起爆炸,残渣必须小心销毁。例如,炔化银、炔化亚铜可用酸使它分解而销毁。

3.玻璃割伤的预防

玻璃割伤是常见的事故之一。避免玻璃割伤的最基本原则是切记勿对玻璃仪器的任何部分施加过度的压力或张力。

(1)当玻璃部件插入橡皮或软木塞的时候,务必将手握在玻璃部件靠近橡皮或软木塞的部位。

(2)有张力的玻璃器皿在加热时会破碎,因此,安装实验装置时应避免装置产生张力。

(3)玻璃管截断时应先锉痕,再折断。只能向同一方向锉痕,不能来回拉锉。锉出凹痕后,两手分别握住凹痕的两边,凹痕向外,两个大拇指分别按在凹痕的两侧,用力急速一压带拉。为了安全起见,要用布包住玻璃管,并尽可能远离眼睛,以免玻璃破碎伤人。

4.使用化学物品的注意事项

(1)切勿让化学物品不必要地与皮肤接触,特别注意避免伤口及创伤部位与毒品接触。不要用诸如丙酮、酒精之类的有机溶剂洗涤皮肤上的化学品,因为这些溶剂能增加皮肤对化学物品的吸收速度。实验结束后应该认真洗手。

(2)实验室通风设施应处于良好状态。尽可能地在通风橱内进行实验操作。如果反应过程中产生有害气体(如氯化氢),则应安装有效的气体吸收装置。避免吸入化学物品,特别是有

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com