

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

年来也大大加强了环保的立法与治理。

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学，而在其基础上发展起来的技术称为绿色技术、环境友好技术或清洁生产技术，其核心是利用化学原理从源头上减少或消除化学工业对环境的污染。绿色化学已成为当前化学研究的热点和前沿，而且是 21 世纪化学发展的重要方向之一。

回顾世界环境治理的历史，可以说人类在认识化学物质与环境的关系方面经历了三个时期：

第一个时期是将化学物质与环境割裂开来的时期，即在价值取向上只注重化学物质的纯经济价值。在 20 世纪中期以前人们对化学物质的毒性的时间性 (chronic toxicity)、生物聚集作用 (bioaccumulation) 和致癌性 (carcinogenicity) 尚无所认识，对废水、废气和废渣的排放没有立法来限制，人们普遍认为只要把废水、废渣和废气稀释排放就可以无害，这时期的环保对策可以称为“稀释废物来防治环境污染”。后来由于对化学品的环境危害有了更多的了解，环保法规就开始限制废物的排放量，特别是废物排放的浓度，这时期的环保对策就进入了“管制与控制”的时代。由于环保法规日益严格，于是对一些废水、废气和废渣不得不进行后处理才能进行排放，这样就开发了一系列废物的后处理技术，如中和废液、洗涤排放废气、焚烧废渣等等。

1984 年美国环保局 (EPA) 提出“废物最小化”基本思想是通过减少产生废物和回收利用废物以达到废物最少，这是绿色化学的最初思想。但废物最小化有一定的局限性，因为它主要是一个与有害废物有关的术语，包括废物的回收利用，而未能将注意力集中在生

产过程上。因而,1989年美国环保局又提出了“污染预防”的概念。污染预防是指最大限度地减少生产场地产生的废物,包括减少使用有害物质和更有效地利用资源,并以此来保护自然资源。至此,绿色化学的思想初步形成^[1]。

1990年美国通过了《污染防治条例》[The Pollution Prevention Act (PPA)],将污染的防止确立为国策,宣称环境保护的首选对策是在源头防止废物的生成,这样即可避免对化学废物的进一步处理与控制。该法案条文中第一次出现了“绿色化学”一词,其定义为采用最少的资源和能源消耗,并产生最小排放的工艺过程。这就开辟了环境保护的第三个时期,也就是在继续对环境污染废物进行后处理的同时,要大力加强从源头消除污染环境。1992年美国环保局又发布了“污染预防战略”。这些活动推动了绿色化学在美国的迅速兴起和发展,并引起全世界的极大关注。1995年美国政府设立了“总统绿色化学挑战奖”,1999年英国皇家化学会创办了第一份国际性《绿色化学》杂志,日本也制定了以环境无害制造技术等绿色化学为内容的“新阳光计划”绿色化学很快成为国际化学科学的前沿^[1,2]。

从社会意义上讲,绿色化学就是从源头消除污染的一项措施,其内容包括新设计或者重新设计化学合成、制造方法和化工产品来根除污染源,是最为理想的环境污染防止方法,是人类实现可持续发展的技术基础之一。从科学技术意义上讲,绿色化学就是原材料环境友好、制造方法和过程环境友好、生产和使用的产品环境友好,其中绿色合成化学是其核心内容。

1.2 绿色化学的原则

R. T. Anastas 和 J. C. Waner 曾提出绿色化学的 12 条原则^[3]：

(1) 防止废物的生成比在其生成后再处理更好。

(2) 设计的合成方法应使生产过程中所采用的原料最大量地进入产品之中。

(3) 设计合成方法时，只要可能，不论原料、中间产物和最终产品 均应对人体健康和环境无毒、无害（包括极小毒性和无毒）。

(4) 化工产品设计时，必须使其具有高效的功能，同时也要减少其毒性。

(5) 应尽可能避免使用溶剂、分离试剂等助剂，如不可避免，也要选用无毒无害的助剂。

(6) 合成方法必须考虑过程中能耗对成本与环境的影响，应设法降低能耗，最好采用在常温常压下的合成方法。

(7) 在技术可行和经济合理的前提下，原料要采用可再生资源代替消耗性资源。

(8) 在可能的条件下，尽量不用不必要的衍生物（derivatization），如限制性基团保护 / 去保护作用、临时调变物理 / 化学工艺。

(9) 合成方法中采用高选择性的催化剂比使用化学计量（stoichiometric）助剂更优越。

(10) 化工产品要设计成在其使用功能终结后，不会永存于环境中，要能分解成可降解的无害产物。

(11) 进一步发展分析方法，对危险物质在生成前实行在线监测

和控制。

(12) 选择化学生产过程的物质,使化学意外事故(包括渗透、爆炸、火灾等)的危险性降低到最小程度。

这 12 条原则目前为国际化学界所公认,它也反映了近年来在绿色化学领域中所开展的多方面的研究工作内容,同时也指明了未来发展绿色化学的方向。

国内有关专著对原子经济反应、无毒无害原料和可再生资源、无毒无害催化剂、无毒无害溶剂以及环境友好产品对国民经济的重大意义,对环境保护的影响和根治的途径,特别是近年来取得实效的工业化成果以及今后的努力方向等基本问题有专门研究与介绍^[3~6]。

1.3 绿色化学的重要性^[1~6]

迄今化学家已经拥有主要通过合成超过 2500 万个化合物,20 世纪 90 年代以来每年新增的化合物约为 60 多万个。近年来,由于化学工业向大气、水和土壤等排放了大量有毒、有害的物质,以 1993 年为例,美国仅按 365 种有毒物质排放估算,化学工业的排放量为 30 亿磅。1992 年,美国化学工业用于环保的费用为 1150 亿美元,清理已污染的地区花去 7000 亿美元。1996 年,杜邦公司的化学品销售额为 180 亿美元,环保费用为 10 亿美元。所以,从环保、经济和社会的要求看,化学工业不能再承担使用和产生有毒、有害物质的费用,需要大力研究和开发从源头上减少和消除污染的绿色化学。

1990 年,美国颁布了污染防治法案,将污染防治确立为美国的

国策。所谓污染防治就是使废物不再产生，不再有废物处理问题。绿色化学正是实现污染防治的基础和重要工具。美国化学会主席 E. D. Wasserman 在 1999 年总统绿色化学挑战奖授奖庆典上指出：“绿色化学的进步将证明，我们有能力为我们生存的地球负责。获奖成就只是绿色化学运动发展的一个缩影，但它们发出这样的信息：绿色化学是有效的也是有益的。绿色化学是对人类健康和生存环境所做的正义事业。”

目前，绿色化学作为未来化学工业发展的方向和基础以及新型生态工业发展的先导，越来越受到各国政府、企业和学术界的关注。1995 年 4 月美国副总统 Gore 宣布国家环境技术战略，其目标：至 2020 年地球日时将废弃物减少 40% ~ 50%，每套装置消耗原料减少 20% ~ 25%。1996 年美国设立了“总统绿色化学挑战奖”。日本也制定了“新阳光计划”在环境技术的研究与开发领域确定环境无害制造技术、减少环境污染技术和二氧化碳固定与利用技术等绿色化学的内容。欧洲和拉美地区也纷纷制定了绿色化学和技术的科研计划。绿色化学和技术已成为世界各国政府关注的最重要的问题与任务之一。国际学术界久负盛名的 Goldon 会议 (Goldon Research Conference) 从 1997 年起，每年举办以绿色化学为主题的会议，该会议 1999 年在英国 Oxford 召开，在欧洲掀起了绿色化学的浪潮。在英国出版了《绿色化学理论与实践》专著。1996 年还创办了绿色化学 Green Chemistry 国际杂志。

我国在绿色化学方面的活动也逐渐活跃^[6]。1995 年中国科学院化学部确定了绿色化学与技术的院士咨询课题。1996 年召开了“工业生产中绿色化学与技术”研讨会，并出版了专集。1997 年，国

国家自然科学基金委员会与中国石油化工集团公司联合立项资助了“‘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”；中国科技大学绿色科技与开发中心在该校举行了专题讨论会 并出版了《当前绿色科技中的一些重大问题》论文集 香山科学会议以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主题召开了第七十二次学术讨论会。1998年，在合肥举办了第一届国际绿色化学高级研讨会；《化学进展》杂志出版了《绿色化学与技术》专集；四川联合大学也成立了绿色化学与技术研究中心。1998年以来，我国已连续举办了三届国际绿色化学高级研讨会。1992年2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”九华论坛会。上述活动推动了我国绿色化学的研究与发展。总之，绿色化学的研究已成为国外企业、政府和学术界的重要研究与开发方向。这对我国既是严峻的挑战，也是难得的发展机遇。

绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿，它吸收了当代化学、物理、生物、材料、信息等科学的最新理论和技术，是具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科。从科学观点看，绿色化学是化学科学基础内容的更新；从环境观点看，它是从源头上消除污染；从经济观点看，它合理利用资源和能源，降低生产成本，符合经济可持续发展的要求；从生态观点看，它将传统的化学学科与资源环境的协同发展联系起来，更加强调化学的生态价值要求与实践。

1.4 绿色化学浪潮

——各国政府采取的绿色化学行动简介

1.4.1 美国“总统绿色化学挑战奖”

1995年3月16日美国总统克林顿宣布设立“总统绿色化学挑战奖”(The Presidential Green Chemistry Challenge Awards)并于1996年7月在华盛顿国家科学院颁发了第一届奖项。这是世界上首次由一个国家的政府出台的对绿色化学实行的奖励政策,其目的是通过将美国环保署与化学工业部门作为环境保护的合作伙伴的新模式来促进污染的防止和建立工业生态的平衡,更确切地说,设立该奖是为了重视和支持那些具有基础性和创新性,并对工业界有实用价值的化学工艺新方法,以通过减少资源的消耗来实现对污染的防止。美国“总统绿色化学挑战奖”共设立了变更合成路线奖、变更溶剂/反应条件奖、设计更安全化学品奖、小企业奖以及学术奖5个奖项。这些奖项为个人、团体和组织提供了一个机会,可以通过竞争“总统奖”来获取对某些基础性突破的支持。这些突破可使化学过程变得更为清洁、更为经济、更为美好。该奖还体现了国家对将绿色化学原理应用到化学的设计、加工和应用过程而产生的技术的重视。“总统绿色化学挑战奖”的评选标准涉及对人身健康和环境有益,具有科学创新性和应用价值等方面。另外,美国在国家实验室、大学与企业之间组成了绿色化学院(The Green Chemistry Institute)。

1.4.2 日本的“新阳光计划”

日本的东京曾在 20 世纪中叶遭受光化学烟雾、水俣病、痛骨病等闻名于全球的化学污染事件，引起了当时日本政府的高度重视。在 20 世纪 70 年代发生了世界能源危机后日本启动了一批诸如研究开发新能源技术的‘阳光项目’、研究开发节能技术的‘月光项目’和其他环境保护技术开发项目。进入 20 世纪 90 年代，一个由政府规划旨在防止全球气候变暖、在 21 世纪重建绿色地球的“新阳光计划”开始实施，其主要内容为能源和环境技术的研究开发。该计划提出了“简单化学”(Simple Chemistry) 的概念，即采用最大程度节约能源、资源和减少排放的简化生产工艺过程来实现未来的化学工业，为了地球环境而变革现有技术。该计划还指出绿色化学就是化学与可持续发展相结合，其方向是化学的发展适应于改善人们健康和保护环境的要求。1990 年 7 月 27 日日本成立了由工业界、学术界和政府联合组织的为地球而创新技术的研究院 RIIIE(Research Institute of Innovative for the Earth) 来承担促进重建‘21 世纪新地球’活动的最重要角色之一，还成立了日本化学创新研究院 JCII(Japan Chemical Innovation Institute) 其目标是通过工业界、学术界和政府的共同努力来实现社会的可持续发展，把学术界和工业界的不同知识结合在一起，以发展创新并开创新的工业领域。

1.4.3 欧洲国家的绿色化学发展状况

德国从 20 世纪 80 年代中期开始，政府认识到环境与经济发展是相辅相成的，实施了一系列环境保护措施。在绿色化学方面，1997

年底联邦政府正式通过了一个名为“为环境而研究”的计划，主要包括三个主题：区域性和全球性环境工程、实施可持续发展的经济及进行环境教育。计划的年度预算达 6 亿美元，其中将实施可持续发展经济的部分内容交给了化学工业。此外，德国联邦教育科学研究和技术部还与化学工业在研究、技术开发、教育和创新等方面建立了正常的对话，可持续发展的化学被确定为这一对话固定的主题之一。

在英国，1999 年正式发行 Green Chemistry(绿色化学)出版物。一项由 RSC、Salters' Company、Jerwood Charitable Foundation、DTI 和 DEIR 等资助的英国绿色化学奖将于 2000 年开始颁发，该奖分为三类：一是被称作“Jerwood—Salters 环境奖”的年度学术奖，奖金金额为 10000 英镑，由 Salters' Company 和 Jerwood Charitable Foundation 共同资助，用于奖励那些与工业界密切合作而卓有成就的年轻学者；另两项年度奖用于奖励在技术、产品或服务方面作出成绩的英国公司，其中至少有一家为中小型企业，这两项奖励为奖品和证书。

荷兰利用税法条款等方法来推进清洁生产技术的开发和应用，对采用革新性的清洁生产或污染控制技术的企业，其投资可按 1 年折旧（其他投资的折旧期通常为 10 年）。国家每年都组织一批工业界和政府的专家对这些革新性的技术进行评估，一旦某项技术被认为已获得足够的市场，或被认为应定为法律强制要求采用者，即不再评为革新性技术。清洁生产的概念在荷兰已相当深入广泛，由于荷兰在清洁生产领域的成功，其编制的若干清洁生产审核手册（包括通用性和行业性的）已被联合国环境规划署和世界银行译成英文向世界各国推广。

1.4.4 绿色化学在中国的前景与展望

中国虽然幅员辽阔 资源丰富 但由于人口众多 人均能源和资源拥有量位于世界后列。目前中国已是除日本之外世界上第二大粮食进口国 也是纯能源 主要是石油及其加工品 进口国。改革开放后中国经济以每年 10% 的速度持续发展, 但经济格局仍以粗放型经营为主, 不仅造成能源和资源消耗强度巨大, 而且带来了严重的环境污染等社会问题。

在进入 21 世纪之际 世界各国都在为未来经济与社会的持续发展制定发展战略。中国也制定了“科教兴国”和“可持续发展”战略, 并在 1993 年世界环境与发展大会之后 编制了《中国 21 世纪议程》的政府白皮书, 郑重声明了走经济与社会协调发展道路的决心。面对国际上兴起的绿色化学与清洁生产技术浪潮, 有关部门和机构也开展了相应的行动。1995 年中国科学院化学部组织了《绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径》院士咨询活动, 对国内外绿色化学的现状与发展趋势进行了大量调研, 并结合国内情况, 提出了发展绿色化学与技术、消灭和减少环境污染源的七条建议, “建议国家科技部组织调研, 将绿色化学与技术研究工作列入‘九五’基础研究规划”。1997 年由国家自然科学基金委和中国石油化工总公司联合资助的“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》正式启动, 项目涉及我国石油化工的一些重要过程, 按导向基础性研究、技术可行性的初步探索和技术可行与经济合理性的重点探索三个层次, 开展采用无毒无害原料、催化剂和“原子经济”反应等新技术的探索研究 为解决现有生产工艺

存在的环境问题奠定基础。同年，为实施科教兴国战略，实现到 2010 年以及 21 世纪中叶我国经济、科技和社会发展的宏伟目标，确保科技自身发展能力不断增强，迎接新世纪挑战的迫切需要而制定的《国家重点基础研究发展规划》，亦将绿色化学的基础研究项目作为支持的重要方向之一，国内有关单位已经积极组织申请立项。此外，一些院校也纷纷成立了绿色化学研究机构，如中国科学技术大学绿色科技研究与开发中心，四川大学绿色化学与技术研究中心，中国科学院兰州化学物理研究所成立了生态与绿色化学发展研究中心等召开了 5 次专题研讨会 许多高校开设了绿色化学课程，《绿色化学与化工》和《绿色化学导论》已经出版。

随着环境问题日益得到普通百姓和各级政府的高度重视，绿色化学的发展得到了进一步推动。我国已把可持续发展确立为 21 世纪的发展战略。为消除“白色污染”，许多城市禁止生产、销售、使用不可降解的塑料制品，对臭氧层有害的氟里昂也被普遍拒绝。人们对绿色产品的需求，政府部门对“三绿工程”的实施，都在推动着我国绿色化学的发展。

1.5 有关绿色化学与技术的学术活动

早在 1994 年 8 月的第 208 届美国化学学会年会上就举办了专题为“为环境而设计：21 世纪的新范例”的讨论会，讨论了环境无害化学、环境友好工艺或绿色技术等问题。1996 年久负盛名的哥顿会议（Goldon Conference）第一次以环境无害有机合成为主题召开，讨论了原子经济、环境无害溶剂等，这是在世界高学术水平的学术论坛

上首次讨论绿色化学专题，这次会议与美国“总统绿色化学挑战奖”一起被 R. B Dow 在“化学的绿色化”的评论中称为 1996 年“两项重要的第一次”。次年 8 月在英国召开的 1997 年哥顿会议仍以绿色化学的有关内容为主题。

以美国化学会、美国化学工程师协会等多家单位发起的第一届“绿色化学与工程会议”于 1997 年 6 月在华盛顿国家科学院召开，主题为“2020 年的应用展望”(Implementing Vision 2020)。此后每年举行一届会议，均包括一个绿色化学的主题内容。2000 年 6 月召开的第四届会议的主题是“可持续发展的技术：由研究到工业应用”(Sustainable Technologies: From Research to Industrial Implementation)。

由美国环保署 P. T. Anastas 等编写的《绿色化学》丛书陆续出版，1996 年出版的第一辑副标题为“为环境设计化学”，1998 年出版的第二辑副标题为“无害化学合成和工艺的前沿”。此外 Anastas 等在 1998 年出版的《绿色化学——理论与实践 (Theory and Practice)》一书中详细阐述了绿色化学的定义、原则、评估方法及发展趋势使之成为绿色化学的经典之作。

由英国皇家化学会主办的国际性杂志《绿色化学》于 1999 年 1 月创刊，其内容涉及清洁化工生产技术各方面的研究成果、综述和其他信息，并站在现代化学研究的前沿，涵盖了通过化学品的应用或加工来减轻对环境影响的所有研究活动。

近几年国内有关绿色化学的学术活动也很活跃。1997 年 5 月，以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主题的香山科学会议第 72 次学术讨论会在北京举行，中心议题为可持续发展对物质科学的挑战，化学工业中的绿色革命，绿色科技中的一些重大

科学问题和我国绿色化学发展战略。1998年在合肥举办了第一届国际绿色化学高级研讨会,1999年在成都、2000年在广州分别召开了第二、第三届研讨会,并编辑出版了各届会议的论文集。1999年12月,由国家自然科学基金委组织在北京举行了第16次九华科学论坛,从科学发展和国家需求的战略高度对“绿色化学的基本科学问题”等进行了充分的研讨,并提出了如何在“十五”期间优先安排和部署我国在该领域的研究工作的意见。

从以上可以看出,绿色化学从原理和方法上给传统的化学工业带来了革命性的变化,在设计新的化学工艺方法和设计新的环境友好产品两个方面通过使用于经济反应、无毒无害原料、催化剂和溶剂)剂来实现化学工艺的清洁生产通过加工、使用新的绿色化学品使其对人身健康、社区安全和生态环境无害化。绿色化学是可持续发展的化学,是对人类健康和我们的生存环境所作的绿色事业。

1.6 参考文献

1. Anastas P T, Willamson T C. Green chemistry - designing chemistry for the environment. ACS Symposium Series 626th. Washington D C; American Chemical Society, 1996.
2. Anastas P T, Warner T C. Green Chemistry: theory and practice. London; Oxford Science Publications, 1998.
3. 闵恩泽 陈家镛 等. 绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径. 中国科学院院士咨询报告, 总 1998]C003(化 06号).
4. 闵恩泽 傅军. 绿色化学的进展. 化学通报, 1999, (1): 10.

5. a) 麻生明 . 环境友好的合成化学 . 1999 年科学发展报告 . 北京 科学出版社 ,1999;101 - 105.
b) 仲崇立 . 绿色化学导论 . 化学工业出版社 2000 - 06
6. a) 麻生明 . 绿色合成化学 . 中国基础科学 ,2000,(1):31.
b) 梁文平 唐晋 . 绿色化学——解决 21 世纪环境、资源问题的根本出路之一 . 自然科学进展 ,1998,10(12):1143.

第 2 章

绿色化学的进展简评

绿色化学又称环境无害化学 (Environmentally Benign Chemistry)、环境友好化学 (Environmentally Friend Chemistry)、清洁化学 (Clean Chemistry)。绿色化学即用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康、社会安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物等的使用和产生。绿色化学的理想在于不再使用有毒、有害的物质,不再产生废物、处理废物。它是一门从源头上阻止污染的化学^[1-4]。

2.1 绿色化学中的基本问题^[4,6]

综观国际学术界对绿色化学的基本科学问题的研究和认识,其核心主要包括:1)选择绿色的起始原料和试剂,2)选择绿色的溶剂、反应条件和催化剂,3)尽可能不用溶剂(无溶剂反应),4)设计绿色的产品、目标分子和安全化学品^[2,3,5~8]。

近年来,绿色化学的研究主要是围绕化学反应、原料、催化剂、溶剂和产品的绿色化开展的,如图 1 所示:

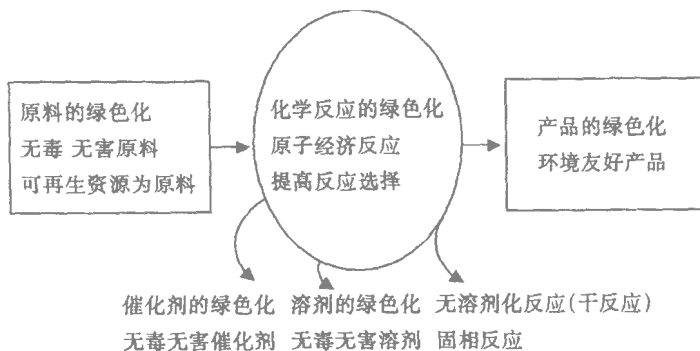


图 1 绿色化学基本示意图

2.2 绿色化学的研究进展^[3~27]

绿色化学是近 10 年才产生和发展起来的,它涉及化学的有机合成、催化、生物化学、分析化学等学科内容广泛。美国化学界已把“化学的绿色化”作为迈向 21 世纪化学进展的主要方向之一,美国“总统绿色化学挑战奖”则代表了在绿色化学领域取得的最高水平和最新成果,该奖设立以来已连续多年颁发了各奖项。绿色化学的核心内容之一是采用‘原子经济’反应而反应的‘原子经济性’概念最早由美国 Stanford 大学的 B. T. Trost 教授提出的。针对一般仅用经济性来衡量工艺是否可行的传统做法, B. T. Trost 明确指出应用一种新的标准来评估化学工艺过程,即选择性和原子经济性两个概念。后者是考虑在化学反应中究竟有多少原料的原子进入到了产品之中。这一标准既要求尽可能地节约那些一般是不可再生的原料资源,又要求最大限度地减少废物排放。“原子经济”的重要性目