

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202003053

www.dxhx.pku.edu.cn

有机化学课程中的绿色发展理念

杨占会*, 许家喜*

北京化工大学化学学院, 有机化学系, 北京 100029

摘要: 将习近平绿色发展理念的内涵和要求融入到有机化学课程中, 对课程思政进行了探索和尝试。以五个重要知识点为例, 指出了存在的废水、废“泥”、废气、废物和高能耗问题, 列出了已有的解决方案。本文的探索和尝试旨在培养同时具有专业技术能力和绿色发展理念的人才, 为建设美丽中国做好智和德两方面的准备。

关键词: 课程思政; 有机化学; 绿色发展理念

中图分类号: G64; O64; G41

Green Development Concept in Organic Chemistry Course

Zhanhui Yang*, Jiaxi Xu*

Department of Organic Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China.

Abstract: By integrating the connotation and requirements of Xi Jinping green development concept into organic chemistry course, we explored and attempted the course ideology and politics. Taking five key points of organic knowledge as examples, we point out the problems on waste water, waste “mud”, hazardous gas, and high energy consumption, and present the well adopted solutions. The present attempt aims to cultivate talents with both professional technical capabilities and green development concept, and to prepare for building a beautiful China in both intellectual and moral aspects.

Key Words: Course ideology and politics; Organic chemistry; Green development concept

十八大以来, 习近平总书记多个重要场合对绿色发展理念进行了系列阐述, 反复强调生态文明建设和绿色发展的重要性, 提出了著名的“绿水青山就是金山银山”的重要论断^[1,2]。党的十九大报告明确了“绿色发展, 建设人与自然和谐共生的现代化”定位^[2]。另一方面, 有机化学作为一门专业性极强的学科, 在课程思政背景下, 如何融入新时代鲜明的思想特征和新时期特色的社会需求, 培养既具有过硬专业本领又具有很高思想觉悟的“德才兼备, 内外兼修”型人才, 是新时代对有机化学专业、对有机化学教师提出的一个新挑战。本文结合有机化学教学实际经历, 将具体有机化学反应与习近平绿色发展理念有机融合, 探索课程思政的实现形式。有机化学课程的授课对象涵盖化学、化工、材料、医学、农学、生物等学科, 因此探索关于有机化学课程与绿色发展理念的思政非常有必要。

1 Friedel-Crafts 酰基化反应中的废水问题

在芳香烃相关章节中, 讲到了 Friedel-Crafts 酰基化反应^[3]: 在无水 AlCl_3 催化下, 芳香烃与酰氯、酸酐等反应, 生成相应的芳香酮。每投入 1 mol 芳香烃, 就需要消耗 1 mol 以上的无水 AlCl_3 。

收稿: 2020-03-16; 录用: 2020-05-09; 网络发表: 2020-05-26

*通讯作者, Email: zhyang@mail.buct.edu.cn; jxxu@mail.buct.edu.cn

基金资助: 北京化工大学有机化学和中级有机化学课程思政示范课项目

反应结束后, 还需要加入酸溶液, 除掉催化剂, 以便进行产物的分离。作为大学一年级学生, 他们对讲授的这些理论知识以及相关操作程序没有深刻的理解, 无法理解这个经典反应背后的环境污染问题与解决方案。

在实际教学过程中, 笔者结合自己与某选矿药剂公司合作的实际案例, 以浮选剂中间体 1-(2-羟基-5-壬基苯基)丙-1-酮(3)的合成为例, 讲述该过程中的三氯化铝废水问题和相应解决方案(图 1)。该公司通过 4-壬基苯酚(1)与丙酰氯(2)的反应制备邻羟基酮(3), 反应中需加入超过 4-壬基苯酚 1 倍摩尔量的无水三氯化铝(严格意义上讲, 该反应为 Fries 重排)。反应结束后, 加入酸溶液处理。粗产品进入精馏塔, 溶剂四氯乙烯回收, 含三氯化铝的废水则运输至另一家生产新兴净水材料聚合三氯化铝的公司, 从而实现变废为宝。

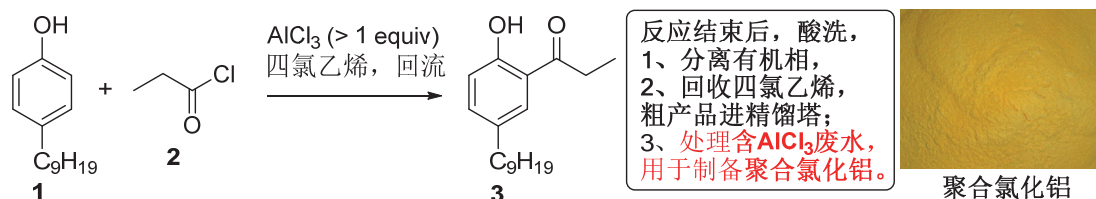


图 1 壬基酚酮生产中的三氯化铝废水问题

含三氯化铝的废水对设备有很大的腐蚀性, 且氯化铝很难回收。此类废水的处理问题, 在 20 世纪末一直是化工行业的一道难题, 尤其是在制药行业繁荣的江浙一带。由于那时对环保的重视程度不够, 废水直接排放, 造成了严重的环境污染, 危害人民群众的生命健康。进入 21 世纪以来, 国家和政府对环保日益重视, 倡导绿色发展理念, 要求任何经济行为都必须以保护环境和生态健康为基本前提, 任何经济活动不仅不能以牺牲环境为代价, 而且要有利于环境保护和生态健康^[2]。国家对“边发展边污染, 先污染后治理”的现象零容忍, 决不以牺牲环境为代价去换取一时的经济增长^[2]。政策逼着企业进行技术投入和研发, 三氯化铝废水的处理实现了技术突破。多家企业先后实现了从三氯化铝废水制备聚合三氯化铝的新技术, 解决了三氯化铝废水的污染问题。

2 铁粉还原硝基苯的废“泥”问题

苯胺是一种重要的化工原料, 在染料、药物、树脂、橡胶等生产制造领域有着广泛用途。在有机含氮化合物这一章, 讲到了通过铁粉还原硝基苯(4)的方法制备苯胺(5)(图 2a)。虽然该方法是一种经典的还原硝基化合物的方法, 并且在实验室中有着广泛的应用, 但是我们必须向学生说明该方法存在的一系列问题。作为最早的工业生产苯胺方法, 铁粉还原法需要用到过量的铁粉和盐酸, 虽然试剂成本低, 操作简便, 但设备腐蚀严重, 操作、维护费用高。最大的问题是反应后产生的铁泥。铁泥形状粘稠, 易包裹大量产品, 且属于危险废弃物, 环境污染严重, 难以处理, 回收成本非常高。一些无良企业为追求利润, 大量采用铁粉还原法, 却置危险废弃物铁泥带来的环保问题于不顾。这与绿色发展理念背道而驰。绿色发展是以效率、和谐、持续为目标的经济增长和社会发展方式^[2], 而铁粉还原工艺则是低效和不可持续的。鉴于此, 国家发改委 2005 年正式发文, 禁止了铁粉还原工艺在工业上的使用。

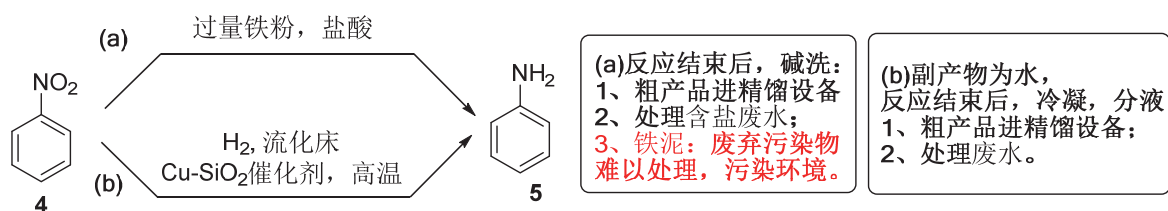


图 2 (a) 硝基苯的铁粉还原工艺; (b) 流化床气相催化加氢工艺

当今世界,绿色发展已经成为一个重要趋势,许多国家把发展绿色产业作为推动经济结构调整的重要举措^[2]。我国以绿色发展为导向,淘汰落后产能,积极引导产业优化升级。在淘汰铁粉还原工艺后,目前我国主要采用流化床气相催化加氢工艺生产苯胺(图 2b)。高温下将硝基苯汽化,与氢气以一定的摩尔比混合后,进入流化床反应器,在催化剂作用下发生催化加氢反应,产物为苯胺和水,硝基苯转化率高达 99.5%,反应选择性 99%以上。将反应后的混合气体冷却,即可回收氢气,分离粗产品和副产物水。该方法不需要使用溶剂,反应转化率和选择性高,分离操作简单,副产物为水,不产生有毒有害污染物。

3 氯化亚砷氯化反应中的废气问题

氯化亚砷是淡黄色发烟液体,在有机化学工业中有广泛用途,常用于农药、医药、染料等的生产中。在农药行业,氯化亚砷主要应用于戊菊酯、氟氰戊菊酯、水胺硫磷、灭幼脲等的大规模生产。在醇相关章节^[3],讲到了利用氯化亚砷把醇(6)转化为氯代烷(7);在羧酸相关章节,讲到了利用氯化亚砷将羧酸(8)转化为酰氯(9)(图 3)。在上述两个反应中,反应转化率高,选择性好,且副产物是氯化氢和二氧化硫气体,反应结束后不会存在于反应体系中。因此,氯化亚砷氯化具有体系干净、产物易分离等优点,非常适合工业生产。然而,副产物氯化氢和二氧化硫属于典型的工业废气。如果放任它们排放到大气中,会造成酸雨,给生态环境带来不可逆的伤害。

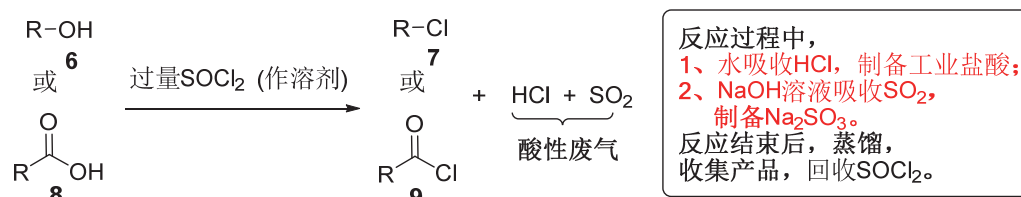


图 3 氯化亚砷氯化反应中的废气问题

“生态环境没有替代品,用之不觉,失之难存。保护环境就是保护生产力,改善环境就是发展生产力。”因此,我们必须加大生态建设和污染防治力度。在实际工业生产中,会对这两种尾气进行处理,将它们转化为有价值的产品。将含有氯化氢和二氧化硫的尾气通入水中,氯化氢被吸收掉,形成工业盐酸;剩余气体再通入氢氧化钠溶液,生成亚硫酸钠溶液,经过浓缩等工艺,可得亚硫酸钠产品。通过尾气处理操作,氯化亚砷氯化反应在工业使用中实现了零排放和对环境的零污染。

4 Mitsunobu 反应中的废物问题

在醇的相关章节,介绍了仲醇的 Mitsunobu 反应^[3]。在三苯基膦和偶氮二甲酸二乙酯(11)存在下,仲醇(10)与多种亲核试剂发生 S_N2 亲核取代反应,得到构型翻转的产物(12)(图 4a)。这类反应能够高选择性地实现手性仲醇中与羟基相连的碳原子的构型翻转,被广泛应用在有机合成,特别是药物和天然产物的合成中。然而,当 1 mol 醇反应时,经典的 Mitsunobu 反应要用到 1 mol 以上三苯基膦和 1 mol 以上危险易爆的偶氮二甲酸酯,且副产物三苯氧膦和肼-1,2-二甲酸酯(13)会严重影响产品的分离和提纯。从立体化学的角度来看,该反应具有极高的实用性;从绿色化学的角度来看,该反应具有非常低的原子经济性。大量无用废物三苯氧膦和肼-1,2-二甲酸酯的产生,严重制约了该反应在大规模工业合成中的应用。

针对上述问题,英国诺丁汉大学化学系 Denton 教授团队^[4]发展了一种催化 Mitsunobu 反应模式(图 4b)。他们采用全新的氧化膦催化剂(14),不用加入三苯基膦和偶氮二羧酸酯,也不用加入任何氧化剂或还原剂,直接实现了亲核试剂对醇的 S_N2 亲核取代反应,高产率、高转化率得到构型翻转的

取代产物。催化 Mitsunobu 反应的副产物为水，且催化剂可重复使用，在保留传统 Mitsunobu 反应构型翻转特性的同时，又解决了废物产生的问题。催化 Mitsunobu 反应符合绿色发展理念——绿色、低碳、环保^[2]。

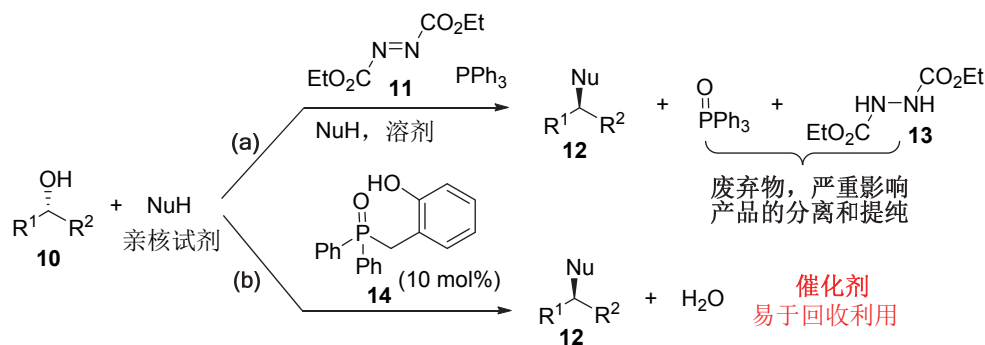


图 4 (a) 经典 Mitsunobu 反应; (b) 催化 Mitsunobu 反应

mol%为摩尔百分比

5 Ullmann 缩合反应中的高能耗问题

在卤代芳烃相关章节，讲到了 Ullmann 缩合反应^[3]。1903 年，Ullmann 报道了苯胺与邻氯苯甲酸在计量铜粉存在下的缩合反应，得到邻苯胺基苯甲酸。此后，铜催化或介导的卤代芳烃(15)与胺(16)之间的缩合反应被命名为 Ullmann 缩合反应(图 5a)^[5]。由于芳胺类化合物在染料、医药、材料等行业有着重要作用，Ullmann 缩合反应在有机合成中的地位非常重要。然而，诞生于工业化早期的传统 Ullmann 缩合反应有着明显的时代烙印：需要计量或亚计量的铜源，在大于 200 °C 的温度下加热 48 h 以上，能耗非常大，污染严重。

在社会主义新时代，我们必须走一条节约资源、保护环境的绿色发展之路，在生产活动中坚持节约优先的方针^[2]。20 世纪末以来，我国的马大为课题组对传统 Ullmann 缩合反应进行了改良(图 5b)^[5]。通过加入氮配体，使反应温度降至 100 °C 以下，反应时间也大大缩短，效率大幅提高。改良 Ullmann 缩合反应在国内多家药企使用，用来合成多个临床药物^[5]。

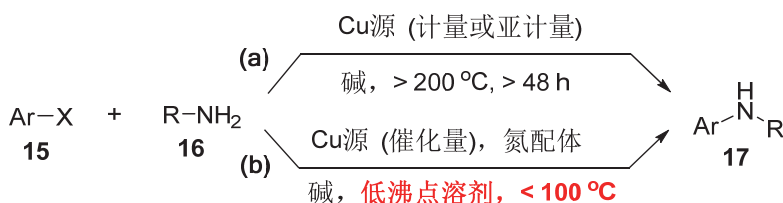


图 5 (a) 传统 Ullmann 缩合反应; (b) 改良 Ullmann 缩合反应

化学工业在国民经济中有着极其重要的地位。然而，近期人们谈“化”色变，对化学工业有很深的误解，认为化学工业高危险、高能耗、高污染。以上五个教学案例，分别从基础有机化学教学中的五个知识点出发，结合各个反应的具体特点，提出了相应的污染防治办法，勾勒出了五幅“绿色化工”简图。每个案例都融入了习近平绿色发展理念。在学习具体有机化学知识的同时，学生也能够学习绿色发展理念，并将二者有机地融为一体。我们期望学生在走上工作岗位后，利用自己专业技能的同时，自觉践行绿色发展理念，为“中国梦”贡献自己的力量，最终“形成节约资源和保护环境的空间格局、产业结构、生产方式和生活方式，让群众呼吸上新鲜的空气、喝上干净的水、吃上放心的食物、生活在宜居的环境中，实现人民富裕、国家强盛、中国美丽”^[2]。

参 考 文 献

- [1] 张乐民. 理论学习, **2016**, No. 2, 7.
- [2] 中共中央文献研究室. 习近平关于社会主义生态文明建设论述摘编. 北京: 中央文献出版社, 2017.
- [3] Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2013.
- [4] Beddoe, R. H.; Andrews, K. G.; Magné, V.; Cuthbertson, J. D.; Saska, J.; Shannon-Little, A. L.; Shanahan, S. E.; Sneddon, H. F.; Denton, R. M. *Science* **2019**, 365, 910.
- [5] 戴立信. 化学进展, **2018**, 30 (9), 1257.