

浅谈原子经济

杨秋华 傅希贤

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘 要 原子经济是指有多少反应物原子转化为目标产物的概念, 某一化学反应原子经济性的
高低可由原子经济百分数来衡量。本文简介了原子经济的概念、产生背景以及对实际生产的指导意
义。

关键词 原子经济 绿色化学 原子经济百分数

A Brief Introduction of on Atom Economy

YANG Qiuhua, FU Xixian

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The concept of atom economy considers the amount of starting materials incorporated into
the desired final product. The concept of atom economy, its background and guide to practical manufacturing
are discussed in this paper.

Key words Atom economy, Green chemistry, The percentage atom economy

绿色化学(Green Chemistry)又称环境无害化学(Environmental Benign Chemistry), 是指在反
应中尽量减少或彻底消除使用或产生有毒、有害物质的化学, 在其基础上发展的技术称为环境
友好技术(Environmental Friendly Technology)或洁净技术(Clean Technology)。它所研究的中心问
题是使化学反应及其产物具有以下特征: (1) 采用无毒、无害的原料; (2) 在无毒、无害的条
件(包括催化剂、溶剂)下进行; (3) 具有“原子经济性”, 即反应具有高选择性、极少副产物,
甚至实现“零排放”; (4) 产品应该是环境友好的。此外, 它还应当满足“物美价廉”的传统标
准。因此, 绿色化学可以看成是最高层次的化学, 发展绿色化学离不开原子经济。原子经济的
概念是由斯坦福大学的 Barry Trost 教授提出的^[1], 其目标是开发这样的合成反应, 即反应中绝
大多数甚至全部的反应物原子都被引入目标产物, 产生极少甚至不产生副产物, 以达到“零排
放”的目的。

1 原子经济产生的背景

通常, 化学工作者在做合成反应时关心的是要使反应具有较高的选择性和产率^[2]。其中,
选择性包括化学选择性、区域选择性、立体选择性及非对映异构选择性; 产率则是描述反应效
果最常用的参数, 产率以下式表示:

$$\text{产率} / \% = \frac{\text{产物的实际产量}}{\text{产物的理论产量}} \times 100$$

其中理论产量指的是由反应物能产生的产物的最大产量。尽管有些反应具有较高的产率，但在反应中只有少数的反应物原子被引入目标产物，相当一部分反应物被用来产生副产物。按传统的评价反应效果的观点看，此类反应是有效的。但是原子经济则认为，评价一个化学反应除了要考虑反应的选择性和产率外，还必须考虑在化学合成中反应物的原子是否都被有效利用。

2 原子经济的概念

原子经济指的是有多少反应物原子被引入目标产物的概念。其定量表示是原子利用率百分数^[3]，可由下式计算：

$$\text{原子利用率} / \% = \frac{\text{目标产物的分子量}}{\text{所有产物分子量总和}} \times 100$$

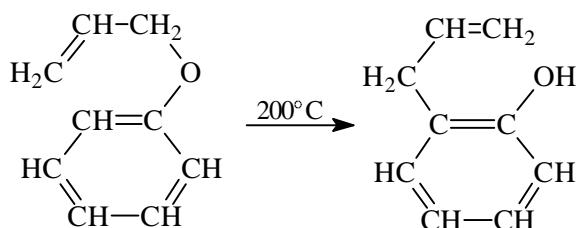
其中，所有产物分子量的总和=目标产物的分子量+副产物的分子量。

由于不少反应中副产物难以确定，副产物分子量很难求得，因而原子利用率不易求。庆幸的是，可以利用质量作用定律计算出一个与之相同的数，即原子经济百分数：

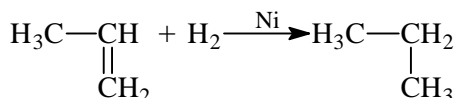
$$\text{原子经济} / \% = \frac{\text{被利用的原子化学式重}}{\text{所有反应物的化学式重}} \times 100$$

有些反应本身固有较高的原子经济性，如常见的有机反应中加成反应和重排反应；而有些反应本身固有的原子经济性较低，如消除反应和取代反应^[4]。以下就这四种反应类型分别加以说明。

重排反应是改变原子之间的相连关系引起碳骨架变化的反应，由于这种反应途径只是简单地改变分子中原子之间的连接方式，不引起反应物原子的流失，反应中所有原子都被引入到产物当中，因此是一种原子经济性的反应。比如，Claisen 重排反应的原子经济百分数为 100%。

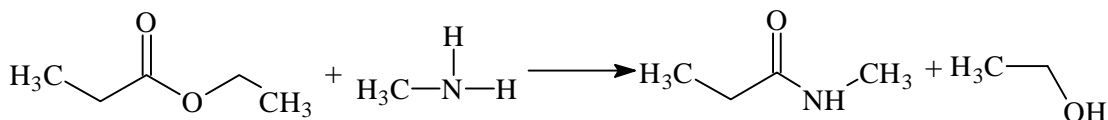


加成反应也是一种原子经济性的反应，在加成反应中一个基团或原子被加合在双键或三键上，如丙烯的催化加氢反应：



在这个反应中两个氢原子和丙烯分子都被引入目标产物，原子经济百分数为 100%。

取代反应中，一个原子或基团被另一个原子或基团取代，由于被取代下来的原子或基团没有被引入目标产物，所以取代反应的原子经济性要比加成反应和重排反应低，如丙酸乙酯与甲基胺的反应：

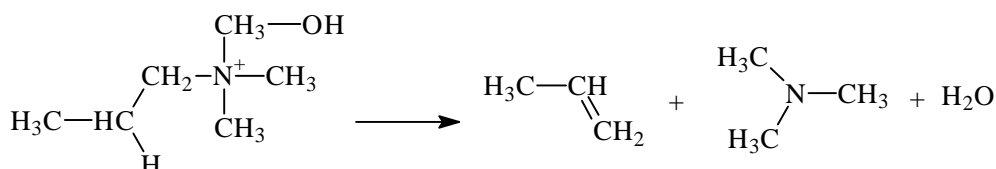


有关的化学式重见表 1，由此计算的原子经济百分数为 65.41%。

表 1 丙酸乙酯与甲基胺反应有关化学式重 (g/mol)

总反应物化学式重		被利用的原子化学式重		没被利用的原子化学式重	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102.132	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$	57.057	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	45.061
CH_5N	31.057	CH_4N	30.049	H	1.008
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	133.189	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	87.106	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.069

消除反应也是原子经济性较低的反应，如霍夫曼消除反应：

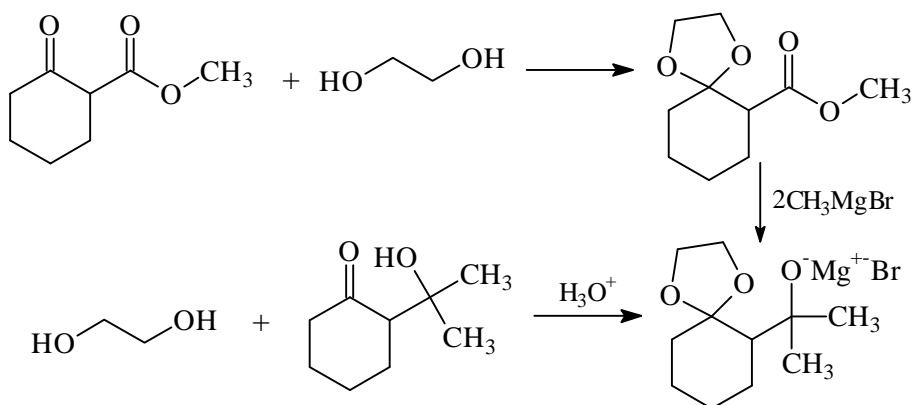


其有关化学式重如表 2 所示，由此计算的原子经济百分数为 35.30%。

表 2 霍夫曼消除反应中有关化学式重 (g/mol)

总反应物化学式重		被利用的原子化学式重		没有被利用的原子化学式重	
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}$	119.205	C_3H_6	42.080	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}$	77.125

此外，反应中保护基团的使用也是影响原子经济的一个重要因素，如使用 1,2- 乙二醇保护酮基使之不与格氏试剂发生反应就是一个典型例子，反应式为：



由于保护基团乙二醇没有被产物所利用，使得该反应具有较低的原子经济性。

原子经济是评价反应物原子是否被有效利用的一个极其有价值的工具，但若称一个反应是“绿色”的，还必须考虑以下因素：

- (1) 副产物的是否有毒有害？
- (2) 反应所需能量是多少？是否需要过多的能量来完成反应？
- (3) 合成时是否需要溶剂或其它辅助原料来分离提纯产物？
- (4) 反应是化学选择性、区域选择性、立体选择性还是非立体选择性的？

3 原子经济对实际生产的指导意义

Trost 等^[5]使用不同的过渡金属作催化剂开发出了多种原子经济性的反应。国外几家大公司也已利用原子经济的概念去开发新的合成反应,如 BHC 公司开发了一种常用的抗炎镇痛药布洛芬生产的新工艺^[6],老工艺中原子经济百分数为 40%,而新工艺中原子经济百分数为 77%。两者的合成路线见图 1。

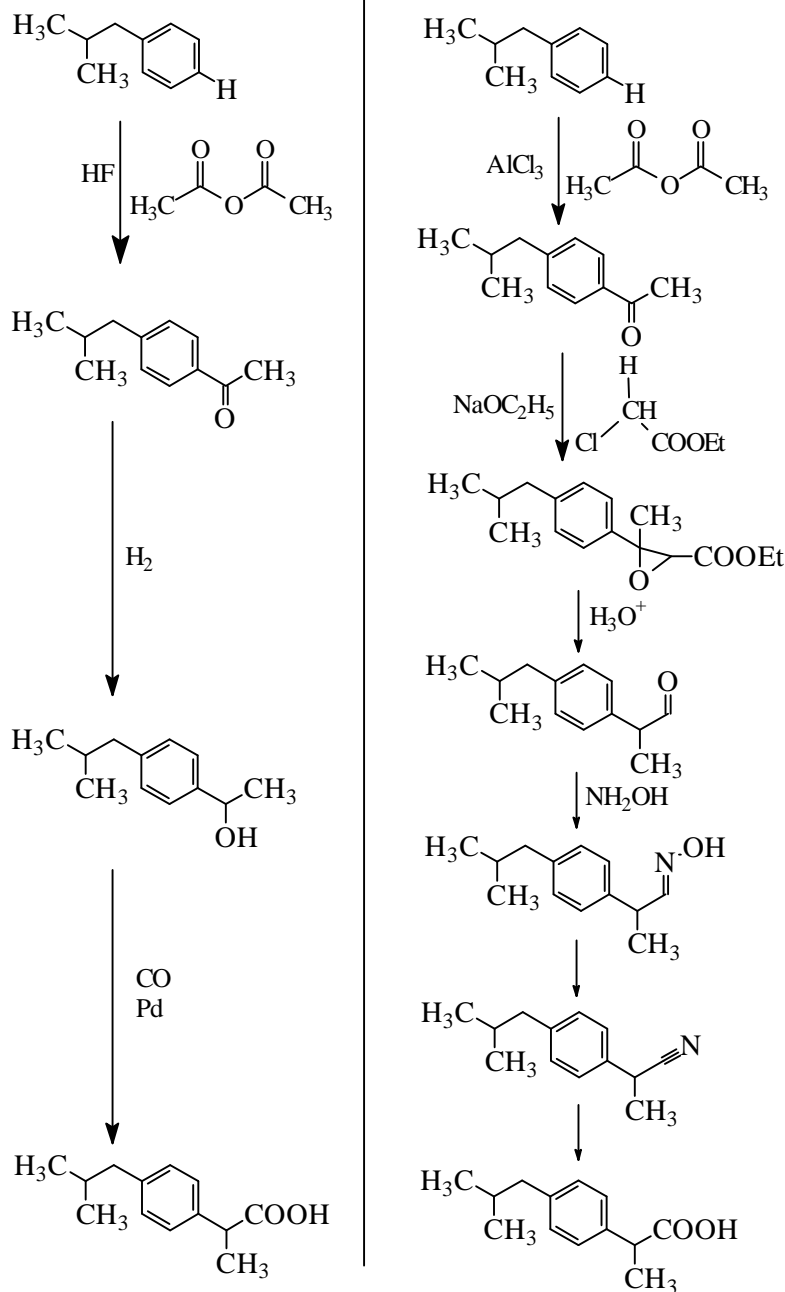
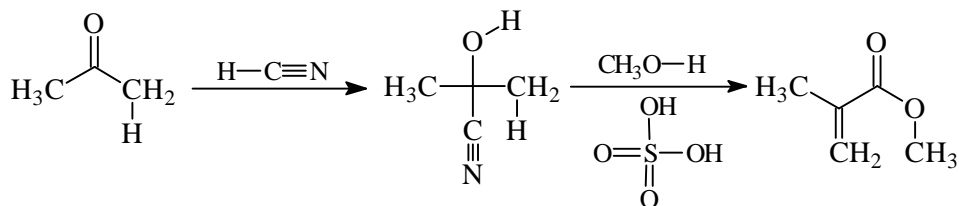


图 1 布洛芬的两种生产工艺的合成路线

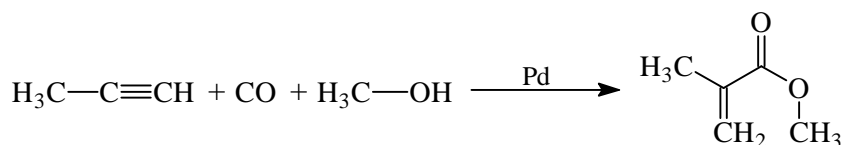
左: 新工艺; 右: 旧工艺

另一个例子是 Shell 公司开发的甲基丙烯酸甲酯的合成^[7]，在传统工艺中原子经济百分数为 47%，而由于新的合成路线中使用了 Pd 催化剂，原子经济百分数为 100%。合成路线如下：

旧工艺：



新工艺：



正如美国化学会主席 Paus Anderson 所指出，绿色化学除了要求在过程末端控制废物外，还要求在化学品的生产过程中产生更少的废物甚至达到“零排放”，以便找到生产有用化学品的新方法。目前绿色化学已经引起全球各国政府、企业家、研究者和开发商的高度重视，要实现绿色化学这一目标，就要站在原子经济的高度去开发新的合成反应。

参考文献

- [1] Trost B M. Science, 1991, 254:1471~1477.
- [2] Trost B M. Science, 1983, 219:245~249.
- [3] Sheldon R A. Chem. Ind., 1992:903~906.
- [4] Anastas P T, Warner T C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University, Press: New York, 1998.
- [5] Trost B M. The development of the atom economy, a proposal submitted to the Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, 1998.
- [6] Sheldon R A. Chem. Ind., 1997 (1) :12~15.
- [7] Sheldon R A. Chemtech., 1994:24, 38~47.