

绿色氧化技术在有机合成中的研究现状与环境效益

刘 彤

国家能源集团西部能源投资有限公司新疆煤制气公司 新疆 昌吉 831509

摘要：氧化反应作为有机合成化学中构建分子骨架、引入官能团的核心转化，在医药、农药等领域应用广泛。但传统氧化方法依赖高毒性、高腐蚀性的化学计量氧化剂，或产生大量有害副产物，威胁生态环境与人类健康。在可持续发展理念和环保法规推动下，发展高效、安全、环境友好的绿色氧化技术成为有机合成领域重要研究方向。本文综述近年来绿色氧化技术进展，重点阐述以分子氧和过氧化氢为终端氧化剂的催化氧化体系、电化学氧化、光催化氧化及生物催化氧化等前沿策略。分析各类技术的反应机理、催化剂设计等情况，探讨其相比传统方法在提升原子经济性、减少废弃物、降低能耗及增强安全性等方面的环境效益。最后展望其挑战与未来趋势，为有机合成工业转型提供参考。

关键词：绿色化学；氧化反应；电化学氧化；光催化氧化；环境效益

引言

有机合成是现代化学工业基石，氧化反应是构建高附加值化学品的关键步骤，在制药和精细化工行业合成路线中，氧化步骤占比达25%至30%。但传统氧化反应存在严重环境问题，工业和实验室常用基于重金属或卤素的化学计量氧化剂，如经典的琼斯氧化，虽效率高，但会产生剧毒且致癌的六价铬废料；高锰酸钾氧化会产生大量难处理的二氧化锰污泥。这些方法原子经济性低、E因子高、能耗大、操作危险，与绿色化学原则相悖。为此，化学家致力于开发“绿色氧化技术”，其核心是使用清洁、廉价、可再生的氧化剂（如O₂或H₂O₂），辅以高效、可循环催化剂，实现高选择性、高原子经济性和近零排放。自1990年代绿色化学概念提出，该领域发展迅速。本文将梳理绿色氧化技术研究方向，剖析科学原理，评估环境与经济效益，为科研和产业界提供综述。

1 绿色氧化剂的选择与优势

1.1 分子氧（O₂）

空气中的氧气（约占21%）是地球上最丰富、最廉价的氧化剂。以其为终端氧化剂的反应，理论上唯一的副产物是水，原子经济性可达100%，完美契合绿色化学理念。此外，O₂无毒、不易燃（在常规条件下），操作安全性高。然而，O₂分子具有稳定的三重态基态（triplet ground state），动力学惰性，直接活化困难。因此，开发能够有效活化O₂的催化剂是实现其在有机合成中广泛应用的关键。目前，过渡金属催化剂（如Pd, Cu, Fe, Co等）因其可变的氧化态和配位能力，在O₂活化方面展现出巨大潜力。

1.2 过氧化氢（H₂O₂）

过氧化氢被誉为“绿色氧化剂中的明星”。其水溶液稳定、易于运输和储存，且还原产物仅为水，不引入任何额外的杂质离子。与O₂相比，H₂O₂的氧化能力更强，反应活性更高，适用的反应类型更为广泛。特别是近年来，蒽醌法生产工艺的改进使得H₂O₂的成本大幅下降，为其大规模工业应用扫清了障碍^[1]。然而，H₂O₂也存在一些挑战，例如在某些条件下可能发生非选择性的自由基分解，导致目标产物收率降低。因此，设计高选择性的催化剂以引导H₂O₂进行特定的氧化路径至关重要。

2 主要绿色氧化技术的研究现状

围绕O₂和H₂O₂这两大绿色氧化剂，科学家们发展了多种催化体系，并结合新兴的物理场（如电场、光场）和生物手段，形成了多元化的绿色氧化技术格局。

2.1 催化氧化体系

2.1.1 以O₂为氧化剂的催化体系

（1）钯（Pd）催化体系：Wacker氧化是O₂催化氧化的里程碑式反应，可将末端烯烃高选择性地氧化为甲基酮。经典的Wacker过程使用PdCl₂/CuCl₂催化体系，其中Cu(II)作为共催化剂将被还原的Pd(0)再氧化为Pd(II)，而O₂则负责将Cu(I)重新氧化为Cu(II)。近年来，研究者们致力于开发无铜、无氯的改良Wacker体系，以减少腐蚀性和毒性。例如，使用Pd(OAc)₂与特定配体（如phenanthroline衍生物）组合，在温和条件下实现了高效的烯烃氧化。（2）铜（Cu）催化体系：铜基催化剂因其廉价、低毒和良好的O₂活化能力而备受青睐。TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基）/Cu(I)协同催化体系是醇选择性氧化为醛/酮的典范。在此体系中，Cu(I)首先被O₂氧化为Cu(II)-超氧配合物，后者氧化TEMPO为

TEMPO⁺，最终由TEMPO⁺完成对醇的氧化。该体系条件温和、选择性好，已被成功应用于多种复杂分子的后期修饰。(3) 铁(Fe)和钴(Co)催化体系：作为地球上储量最丰富的过渡金属，铁和钴催化剂的研究是实现真正可持续氧化的核心。Fe/PDP(吡啶-2-羧酸衍生的配体)体系能够在O₂氛围下高效催化烷烃的C-H键羟基化，模拟了细胞色素P450酶的活性。钴基催化剂则在烯烃的环氧化和胺的氧化偶联等反应中表现出色。尽管其活性通常低于贵金属催化剂，但其环境友好性和成本优势使其具有巨大的工业化潜力。

2.1.2 以H₂O₂为氧化剂的催化体系

(1) 钛硅分子筛(TS-1)催化体系：TS-1是绿色氧化领域最具代表性的工业成功案例。它是一种具有MFI拓扑结构的微孔分子筛，其中部分Si⁴⁺被Ti⁴⁺取代。TS-1/H₂O₂体系能够高选择性、高效率地催化丙烯环氧化制环氧丙烷(HPPO工艺)，彻底摒弃了传统氯醇法产生的大量含氯废水和二氯丙醇副产物。该工艺原子经济性高，E因子极低，是绿色化学在工业界落地的典范。(2) 钨(W)和钼(Mo)基多金属氧酸盐(POMs)：POMs是一类由过渡金属氧簇构成的阴离子化合物，对H₂O₂具有优异的活化能力。它们可以催化多种底物的氧化，如硫醚氧化为亚砜/砜、醇氧化、烯烃环氧化等。通过调控POMs的组成和结构，可以实现对反应选择性的精确调控^[2]。此外，许多POMs具有良好的热稳定性和可回收性。

(3) 仿生催化剂：受自然界氧化酶(如甲烷单加氧酶MMO)的启发，化学家们设计合成了多种仿生催化剂，如金属卟啉、金属salen配合物等。这些催化剂能够模拟酶的活性中心，在温和条件下利用H₂O₂或O₂实现高选择性的C-H键活化与官能团化，为复杂天然产物的合成提供了新思路。

2.2 电化学氧化

电化学氧化技术通过在阳极施加电势，直接从底物分子中移除电子来实现氧化，无需外加化学氧化剂。其最大的优势在于“电子”作为清洁的氧化试剂，反应的驱动力来自电能，副产物极少(通常是阴极产生的氢气)，过程高度可控。近年来，随着可再生能源(如太阳能、风能)发电成本的下降，利用绿色电力驱动电化学合成成为可能，进一步提升了其可持续性。电化学氧化已成功应用于多种转化，如Kolbe电解(羧酸脱羧偶联)、醇的选择性氧化、C-H键官能团化等。通过精心设计电极材料(如石墨烯、掺硼金刚石BDD)和电解质体系，可以有效抑制析氧副反应，提高目标反应的法拉第效率。流动电解池(flow electrolysis cell)的发展更是解

决了传统批次电解中存在的传质限制问题，为电化学氧化的规模化应用铺平了道路。

2.3 光催化氧化

光催化氧化利用光敏剂(如TiO₂、有机染料、金属配合物)在光照下产生高活性的激发态或自由基物种(如单线态氧¹O₂、超氧阴离子O₂^{-·}、羟基自由基·OH)，从而驱动氧化反应。该技术通常在室温常压下进行，能耗低，且能利用太阳光这一免费、清洁的能源。有机光氧化还原催化是近年来的热点，利用廉价的有机染料(如eosin Y, methylene blue)或Ir/Ru配合物，在可见光照射下，通过单电子转移(SET)或能量转移(EnT)机制，实现了多种传统方法难以实现的氧化转化。例如，利用氧气和光催化剂，可以在温和条件下将苄位C-H键直接氧化为羰基，避免了使用强氧化剂。光催化与其它催化模式(如电催化、酶催化)的结合，即所谓的“协同催化”，正成为拓展反应空间、提升效率的新范式。

2.4 生物催化氧化

生物催化利用酶或全细胞作为催化剂，具有无与伦比的区域、立体和化学选择性，且反应通常在生理条件下(水相、中性pH、室温)进行，环境足迹极小。氧化还原酶(如单加氧酶、双加氧酶、过氧化物酶、醇脱氢酶)是执行氧化反应的主力军。尽管酶的稳定性、底物普适性和大规模生产的成本曾是其应用的瓶颈，但随着蛋白质工程(定向进化、理性设计)和合成生物学技术的进步，这些问题正逐步得到解决^[3]。例如，通过定向进化改造的P450酶，其催化活性和稳定性已大幅提升，可用于药物中间体的高选择性羟基化。固定化酶技术的发展也使得酶催化剂可以重复使用，降低了成本。生物催化氧化代表了绿色氧化的终极形态——在温和、水相环境中，利用空气中的氧气，实现近乎完美的选择性转化。

3 绿色氧化技术的环境效益分析

3.1 原子经济性与E因子的优化

原子经济性(Atom Economy)衡量的是有多少反应物原子被整合到最终产物中。传统氧化剂如CrO₃(分子量100)用于氧化一个伯醇(RCH₂OH, 分子量~45+R)到羧酸(RCOOH, 分子量~45+R)，其原子经济性远低于50%。相比之下，O₂或H₂O₂作为氧化剂的催化反应，原子经济性通常超过80%，甚至接近100%。这直接导致了E因子的急剧下降。以HPPO工艺为例，其E因子不到1，而传统的氯醇法E因子高达40以上。这意味着生产相同数量的产品，绿色工艺产生的废物量减少了数十倍。

3.2 废弃物最小化与毒性消除

绿色氧化技术从根本上消除了重金属和卤素废物的

产生。不再有含铬、含锰污泥需要进行昂贵的无害化处理,也不再含有氯有机废水污染水体。这不仅大幅降低了企业的环保合规成本和潜在的环境风险,也减轻了对生态系统和公共健康的长期压力。反应溶剂也趋向于使用水或生物可降解的绿色溶剂(如乙醇、2-MeTHF),进一步减少了VOCs(挥发性有机物)的排放。

3.3 能源效率的提升

许多绿色氧化反应(如TS-1催化环氧化、光催化氧化)可以在常温常压下进行,避免了传统高温高压氧化过程的巨大能耗。电化学和光催化技术虽然需要输入电能或光能,但其过程精准、副反应少,整体能量利用效率更高^[4]。特别是当与可再生能源结合时,整个生产过程的碳足迹可以降至极低水平。

3.4 过程安全性的增强

摒弃了强腐蚀性(浓硫酸、发烟硝酸)、高毒性(CrO_3)和易爆性(过氧酸)的试剂,使得生产过程中的操作更加安全,对操作人员的职业健康保护水平显著提高。温和的反应条件也降低了设备要求和事故风险。

4 挑战与未来展望

尽管绿色氧化技术取得了长足进步,但在迈向全面工业化的道路上仍面临诸多挑战。(1)催化剂的稳定性与成本:许多高效催化剂(尤其是基于贵金属或复杂配体的)在苛刻的氧化环境中容易失活,且成本高昂。开发高稳定性、高活性、基于丰产金属的催化剂是未来的核心任务。(2)反应的选择性控制:对于含有多个可氧化位点的复杂分子,如何实现单一、高选择性的氧化仍是难题。需要更深入地理解反应机理,并设计出具有分子识别能力的智能催化剂。(3)工艺放大与工程集成:实验室的成功往往难以直接复制到工厂。如何将电化学、光催化等新型技术有效地集成到连续流反应器中,解决传质、传热和光/电分布均匀性等问题,是工程放大的关键。(4)多学科交叉融合:未来的突破将更多地

依赖于化学、材料科学、工程学、生物学和人工智能的深度融合。例如,利用机器学习加速催化剂的筛选与设计;将合成生物学与化学催化相结合,构建人工代谢通路;开发新型光电极材料以提升电/光催化效率。(5)标准化评估体系的建立:需要建立一套统一、全面的绿色度评估标准(如综合考虑LCA生命周期评价、PMI过程质量强度等指标),以客观、公正地比较不同氧化技术的优劣,为工业界的技术选型提供科学依据。

5 结语

绿色氧化技术作为绿色化学的核心组成部分,正在深刻地重塑有机合成的面貌。从以 O_2 和 H_2O_2 为基础的催化氧化,到利用电、光、生物等清洁能源驱动的新兴氧化模式,这些技术不仅在科学上展现了强大的创新活力,更在实践中证明了其卓越的环境效益。它们通过提升原子经济性、消除有毒废物、降低能耗和增强过程安全,为解决传统氧化工艺带来的环境痼疾提供了切实可行的方案。展望未来,随着基础研究的不断深入和工程技术的持续进步,绿色氧化技术必将在更多领域实现规模化应用。这不仅是化学学科自身发展的必然趋势,更是人类社会实现可持续发展目标的迫切需求。化学家、工程师和政策制定者应携手合作,共同推动这场绿色变革,让有机合成真正成为一门既创造价值又守护地球的“绿色艺术”。

参考文献

- [1]崔海洋.绿色化学在有机合成及化学工程中的融合与应用[J].化工设计通讯,2025,51(05):21-23.
- [2]绿色化学、有机合成与功能材料研究专栏[J].广州化学,2025,50(02):85.
- [3]仲惟.绿色化学在有机合成中的应用[J].化工设计通讯,2022,48(11):76-78.
- [4]罗小会,汪钢强,袁兵,等.绿色有机合成的研究现状和展望[J].化工管理,2021,(03):125-126.