

海外纵横

2010年第九届日本绿色和可持续发展 化学奖获奖项目评述

程海涛

(衡水学院化工学院,河北衡水053000)

摘要:详细介绍了2010年第九届日本绿色和可持续发展化学奖4个获奖项目,分析了获奖项目的创新和价值。

关键词:绿色和可持续发展化学奖;评述;2010;日本

中图分类号:TQ-9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0087-02

Review of Japan's 9th Green and Sustainable Chemistry Awards in 2010

CHENG Hai-tao

(Department of Chemistry, Hengshui College, Hengshui 053000, China)

Abstract: The four items of awards of Japan's 9th Green and Sustainable Chemistry Award is introduced in detail, the innovation and value of the awarded winning items are analyzed.

Key words: Green and Sustainable Chemistry Award; review; year 2010; Japan

日本绿色和可持续发展化学奖由2000年成立的日本绿色和可持续发展化学网(GSCN)发起,从2002年开始授予第一届绿色和可持续发展化学奖,到现在已经有9届的历史,2010年授予了第九届绿色和可持续发展化学奖。绿色和可持续发展化学奖旨在通过化学革新推动环境和人类健康、安全研究与发展,授予促进该领域绿色和可持续发展的个人、团体或公司,例如:减少二氧化碳排放,废物、垃圾填埋及有害环境副产品的减少等。绿色和可持续发展化学奖包括经济产业省授予奖、文部科学省授予奖、环境省授予奖、绿色和可持续发展化学网直接授予奖4个项目。

本文中重点介绍了2010年第九届绿色和可持续发展化学奖(GSC)4个获奖项目的创新和价值。

1 经济产业省授予奖

2010年经济产业省授予奖授予花王株式会社的研究者:Tabata Osamu、Itirou Makoto Tanahashi、Takeshi Shirasawa、Uno Minoru、Saitou Akiyoshi,他们共同开发了一种利用亚临界水(对环境影响很小)合成实际应用型表面活性剂的新工艺。

为了提高起泡性,洗发液、皮肤冲洗剂和餐具用洗涤剂广泛使用非离子型表面活性剂和烷基缩水甘油醚(AGE),这些表面活性剂可以通过产生小分

子水的缩合反应而合成。传统生产工艺中,即使在酸、碱催化剂、溶剂存在的条件下,缩合合成的烷基缩水甘油醚(AGE)几乎不溶于水。此外,还需要经过分离,除去催化剂和溶剂工序,同时也会产生很多副产物。

花王株式会社研究者开发的新工艺不使用任何催化剂和溶剂,只需要高温、高压亚临界状态的水就可完成反应。亚临界状态的水与通常的水相比:①亚临界水介电常数降低,表现出溶剂性质;②解离度的提高促进了亚临界水具有催化剂特征。处于亚临界状态的水可同时发挥溶剂和催化剂的作用,水可作为反应物,反应体系均一化,从而使合成得以实现。

这种新技术使得反应时间从原来的9 min缩短为3 min,生产效率实现了飞跃性的提高。反应器的大小是传统工艺反应器容积的1/260,同时设备的负荷得以降低。进一步反应只产生烷基缩水甘油醚而不使用任何催化剂和有机溶剂,产生的水可以重复利用,因此废弃物大大减少。该技术降低了工业化生产对环境的影响,可以说该过程实现了绿色与可持续发展。

该技术采用管式连续反应器,水量、混合性、反应时间精确控制使反应的选择性得以提高,实现了AGE高产率。另外,合成工艺中的高温热能可以

收稿日期:2010-10-20

作者简介:程海涛(1981-),男,硕士,主要从事功能分子化学修饰与分析及性能研究,精细化工产品合成与分析及性能研究,chenghaitao123456

@163.com。

回收利用,从而出色地控制了二氧化碳排放量。从 2005 年开始,位于花王和歌山的工厂开始运转,生产非常顺利,制造出的 AGE 在生产中已经得到应用。

利用亚临界状态的水选择性地工业化合成特定化合物的例子几乎没有。亚临界的水可用于反应控制、AGE 的合成等其他用途。以亚临界水为例的环境负荷低、效果好、绿色与可持续化学为目标的反应流体利用技术将是今后实现全面可持续社会所期待的。

2 文部科学省授予奖

2010 年文部科学省授予奖授予大阪大学(Osaka University)工程科学研究生院的 Mashima Kazushi 和 Ooshima Takashi。他们在多核金属簇催化剂的环境协调型直接变换反应研究方面有突出的贡献。

目前人类面临着各种各样的环境问题,在环境负荷允许的情况下,大批量合成功能分子反应的开发是 21 世纪有机化学最重要的研究课题之一。现有的化学反应产物有多种可能性,同时伴有副反应发生(大部分是废物),从环境协调和经济观点出发,由“环境污染型合成化学”到“环境可负荷型绿色合成化学”的转变是一种迫切的要求。

获奖者所在研究小组根据生物体内酰胺水解反应中双核金属酶的结构和催化剂活性的提示,新开发了 1 项含锌的四核簇催化剂,有助于多个金属在集群内同时发挥作用,结果表明,这种催化剂对于各种催化反应都是有效的。使用该催化剂,目前的酯化反应和杂环化反应等合成过程只产生水和低醇类化合物等副产物,使得环境协调型合成过程成为可能。这一催化反应已成功合成了酯类化合物如:苹果香水(环境影响因子只有 0.66)。

该催化剂的特点是:反应条件温和,可以与各种各样的活性酸共存,即使有大量配位化合物存在下也不抑制催化剂活性。该催化剂在脂肪族羟基化合物与氨基酸发生酰化反应方面具有特殊的化学选择性,使 1 个单一的一步合成过程代替 1 个传统的多步骤过程成为可能。这是人工催化剂首次使用的例子,在一般基质上,有超过酶数量的催化剂的话可以实现。

此次开发的锌-簇催化剂在精细有机合成反应中非常有用,不仅原子效率高,反应容易操作,而且催化剂容易制造且安全,在工业化方面也非常经济。今后进一步开发环境协调型催化反应将大大有助于

绿色可持续化学的发展。

3 环境省授予奖

2010 年环境省授予奖分别授予东京工业大学研究生院 Takata ten 和大创株式会社的 Yamada。他们利用硅烷偶合剂开发了一种新的节能轮胎生产方法。

有研究表明,机动车燃油消耗的 20% 是由于受到轮胎的影响。因此,减少轮胎的滚动阻力,是提高能源效率的 1 个重要因素。单一加入含有硅化物的硅烷偶联剂,可以减少 5% ~ 6% 的燃油消耗。这相当于减少 1.0% ~ 1.2% 的二氧化碳排放量,也有助于改善轮胎在潮湿环境下的抓地力度。因为质高价廉的轮胎用硅烷偶联剂不能够稳定供应,目前在日本这样的节能轮胎没有被普及使用。

获奖者在这样的背景下,以 Natoriumuorigosurufido(硅烷偶联剂的原料之一)作为原料,建立了单质硫和金属钠的固-固反应体系,打破常规利用有机溶剂作为反应媒介的反应体系,开拓出硅烷偶联剂的新制造方法。单质硫和金属钠可以发生爆炸反应,作为 1 个实用的生产方法是传统工艺难以控制的。该制造方法中,原料溶解发生反应,但是生成物难以分散溶解,从而实现了硅烷偶联剂的定量合成。高品质的节能用轮胎硅烷偶联剂,在经过大规模生产建立成熟的技术,开设新的生产工厂之后,实现了工业化,为节能轮胎的普及做出了贡献。该研究是大学基础研究、经济产业局研究和资助企业研究共同开发的结果。

此外,2009 年 12 月宣布的“促进低油耗轮胎普及的有关规定”,2010 年 1 月后将适用于任何轮胎销售公司,此规定将于 2011 年 12 月开始适用于所有轮胎。本规定制定了滚动阻力系数和潮湿环境下抓地力的等级,硅烷偶联剂的使用将有助于推动节能轮胎的普及。

4 绿色和可持续发展化学网直接授予奖

2009 年绿色和可持续发展化学网直接授予奖由京都大学工学研究院的 Yoshida Hazime Zyun 获得。他研究开发了环境友好型微米级有机合成反应器(微反应堆)。

到目前为止,厘米、公尺数量级的反应器已经用于有机合成。最近,比通常的有机合成反应器尺寸小得多的微米级有机合成反应器(微反应堆)备受

(下转第 90 页)

滤纸片,滴加待测样品及生物素的标准样品,通过检测标准生物素生长圈直径大小及时校正回归方程的方法以及根据生物素浓度与生长圈直径之间的关系图,确定选择平板生长圈直径大小在 1.0 ~ 2.0 cm 时,检测结果最为精确。

此实验的重点在于固体平板生长圈直径与生物素含量关系的确定,由此才能绘制准确的生物素标准曲线。此方法的检测极限为 1 ~ 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,适用于复杂天然有机物中生物素的检测。

1.1.2 管碟法

管碟法测生物素含量与平板生长圈法的操作较为相似,都以测定固体平板生长圈为基本方法。管碟法的测定相对更为准确,但操作步骤较平板生长圈法复杂。

郑巍振等^[2]通过探讨生物素浓度的对数值与生长圈直径的线性关系,建立了一种快速简便检测生物素含量的方法。试验以产氨短杆菌(*Corynebacterium ammoniagenes*)为指示菌,在涂有供试菌的平板上,放置 4 只牛津杯,以相对位置的牛津杯中加入质量浓度 75 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的生物素标准液为中心浓度来检测一系列生物素浓度的生长圈,绘制生物素标准曲线。试验关键是减少不同培养皿及不同批次检测的误差,需采用修正直径 D_i , D_i 的计算方法为 $D_i = d_i + (T - t_i)$ (T 为全部培养皿中心圈直径平均值; t_i 为一种浓度下中心圈平均直径; d_i 为生物素标准液的平均直径)。生物素质量浓度为 15 ~ 90 $\mu\text{g}/\text{L}$,测定方法的平均回收率值一般在 95% ~ 105%,总平

均回收率为 101.0%,准确率较好。此方法的检测极限为微克级,可用于饲料级生物素等含量的测量。

管碟法检测生物素具有操作简单、重复性好、灵敏度高、抗杂质干扰等特点,为微生物法检测生物素含量提供了一种新的选择,也可为那些采用一般理化方法检测困难,但可以为微生物生长因子的活性物质的定量检测提供参考。

1.1.3 液体培养管法

液体培养管法利用检测生物素标准样品系列吸光度值的方法绘制生物素标准曲线,在操作中更为简便。

汤水平等^[3]采用液体培养管法测定了婴幼儿配方乳粉中游离生物素的含量。试验利用植物乳杆菌对生物素有很高灵敏性的特异性,通过其生长情况来测出乳粉中游离生物素的含量。样品通过 0.3 mol/L 硫酸溶液酸化处理,进行测定即可得出良好的测定结果。基本流程:配制生物素标准溶液若干 \rightarrow 以试管盛装 \rightarrow 铝箔纸盖口 \rightarrow 高温灭菌 \rightarrow 毛细管滴加菌悬液(1 d) \rightarrow 培养 \rightarrow 于 550 nm 检测吸光度 \rightarrow 绘制生物素标准曲线图。结果显示生物素质量浓度在 0.1 ~ 0.6 ng/mL 时呈良好线性关系,加标平均回收率在 102.15% ~ 102.28%。该实验的重现性好,方法简便,检测数量级为微克级,为食品工业测定游离生物素做了指导。

从以上实验可以看出,平板生长圈法、管碟法和液体培养管法,都是基于细菌的培养以及绘制生物素标准曲线法进行生物素测定的微生物法。此法的

(上接第 88 页)

关注。微反应器内,由于分子扩散和热传导使反应在很短时间内发生,与其他反应器相比能够更精密地控制反应,可以精确合成目标产物。微反应器内发生的反应是连续性的,所以可以合成比反应器体积量大得多的产物,同时在实际工业生产中已经开始使用这种微反应器。

获奖者在表明微反应器特性的同时,也证明其是环境协调友好的合成反应器。苯等芳香族化合物引入有机阳离子和卤素的反应,可以有选择性地引入 1 个基团,而引入 2 个或 2 个以上的基团非常困难,使用微反应器显示出非常高的选择性,这样的结果表明微反应器中的分子扩散在很短的时间内发生。基于这一概念,获奖者对 JST 进行了“资源循环型有机碘化合物功能材料的电解过程”研究。此外,这一概念,它可以有效地控制合成聚合物的分子

质量及分子质量的分布,在微反应器中的阳离子聚合、自由基聚合、阴离子聚合中得以证实。特别是阳离子聚合,聚合反应中不添加任何添加剂,结果也表明,无需超低温条件就可以很容易地进行阴离子聚合。

在精细化学品合成中,以及实验室中经常用保护措施和辅助手段,实际生产中,从资源和成本来看不是最好的。利用微反应器可以精确控制反应条件,不使用任何保护措施简单地直接合成目标产物。例如:酯与有机锂化物发生剧烈的反应,通过精确控制微反应器中反应物的滞留时间,在没有任何保护措施的条件下,酯与有机锂化物可以共存。同时,有机锂化物反应的工业化瓶颈是超低的反应温度(-78°C),而在微反应器中只需要在室温或者 0°C 下就可以发生该反应。因此,微反应器今后有可能大大改变传统意义上的化学合成。■