

“碳”无“酯”境

赵紫璇*, 范苗

北京化工大学化学学院, 北京 102202

摘要: 二氧化碳浓度的增加可能会导致全球变暖, 使得生态系统受损, 但它也可以被利用和转化为有价值的化学品。二氧化碳和环氧化合物可以发生环加成反应, 该反应生成的产物碳酸酯能够作为化工原料被有效利用。本文采用第一人称视角和拟人化手法, 将二氧化碳和环氧化合物比作两个受到环境破坏困扰而决心重建家园的孩子: 冰冰和火火, 通过他们冲破重重阻碍收集碳酸酯的历险过程, 对环加成反应机理和典型的催化剂进行了介绍, 并阐述了碳酸酯的应用。

关键词: 二氧化碳; 环氧化合物; 碳酸酯; 催化转化; 节能减排

中图分类号: G64; O6

“Carbon” with No “Ester”: A Boundless Journey of CO₂ Transformation

Zixuan Zhao*, Miao Fan

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 102202, China.

Abstract: Increased carbon dioxide concentrations may contribute to global warming, damaging ecosystems; however, CO₂ can also be captured and converted into valuable chemicals. Carbon dioxide and epoxy compounds can undergo a cycloaddition reaction, producing carbonates that can be effectively utilized as chemical raw materials. This article adopts a first-person perspective and personification, comparing carbon dioxide and epoxy compounds to two children—“Ice” and “Fire”—who are troubled by environmental degradation but determined to rebuild their home. Through their adventurous journey to overcome numerous obstacles and collect carbonates, the article introduces the mechanism of the cycloaddition reaction, typical catalysts, and the applications of carbonates in various industries.

Key Words: Carbon dioxide; Epoxy compounds; Carbonate esters; Catalytic conversion; Energy conservation and emission reduction

冰冰是冰之国的普通市民, 然而由于冰之国的人口过多, 在高速发展经济的同时并没有注重保护环境, 全球气候变暖, 冰川消融, 海平面持续上升。最终, 冰之国洪水肆虐, 打破了长久以来的宁静祥和, 有志之士冰冰决定游历四方, 寻求智者的帮助。然而, 祸不单行, 伴随着惊天动地的巨响, 火之国的火山喷发, 熔岩滚滚, 一片生灵涂炭, 火火也只好背井离乡, 开启他的流浪之旅。

1 初遇巨龙

这天, 火火闯进了一片深山密林中, 隐约听到了谈话声。寻声摸索过去, 发现了一位身着蓝色长衣的翩跹公子, 正是冰冰。冰冰略显踌躇, 火火上前搭话。原来, 冰冰被一只巨龙拦住了去路。

收稿: 2024-09-06; 录用: 2024-11-06; 网络发表: 2024-11-28

*通讯作者, Email: 2023800019@buct.edu.cn

基金资助: 2024年化学学院本科教育教学改革研究项目(2024HXJG22)

巨龙转向火火：“你们胆敢闯入我的森林，那就要为你们的无知付出代价，必须满足我提出的条件才能离开。我最近在寻找一种宝藏，它的学名叫碳酸酯。碳酸酯可以作为涂料装饰我的洞穴，可以做成油墨在我无聊的时候涂涂画画，可以作为电电池的电解质溶液为我带来光明，也可以做成敷料促进我的伤口恢复，还可以作为调味料改善我的饮食，还能添加到护肤品中美白我的皮肤，它的用途实在太多啦^[1]！因此，我需要碳酸酯来丰富我的生活，当你们找来足够多的碳酸酯时，我才会放你们离开。”

冰冰是一种无色、无味的气体，他是大气中最为丰富的含碳化合物，也是光合作用和呼吸作用过程中的关键分子。火火是一种强氧化剂，容易接受电子，发生反应并生成稳定的化合物。如图1所示，冰冰和火火在一起时能不断产生碳酸酯，但冰冰的骨架稳定性强、键能高，所以生产速度慢得像一只蜗牛^[2]。

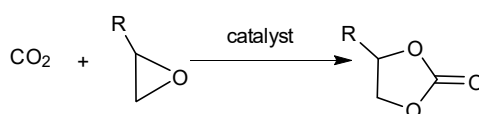


图1 二氧化碳环加成反应方程式

在巨龙的提示下，他们得知森林中有种名为“催化剂”的宝物，能够加快生产碳酸酯的速率。“催化剂”中包含路易斯酸碱对，其中Lewis酸为过渡金属或氢键供体基团，以A表示；Lewis碱为含有氮元素的结构，可以提供电子；X为亲核试剂，通常为卤素离子(见图2)。火火体内的氧原子可以通过氢键与A结合，随后末端碳原子被亲核试剂X进攻得以打开环生成醇盐中间体(中间体I)，冰冰体内的碳原子可以被Lewis碱吸附，再与中间体I反应形成碳酸盐中间体(中间体II)，该中间体经过分子内环化，最终形成环碳酸酯并再生催化剂^[2]。于是，冰冰与火火开启了寻找催化剂之旅。

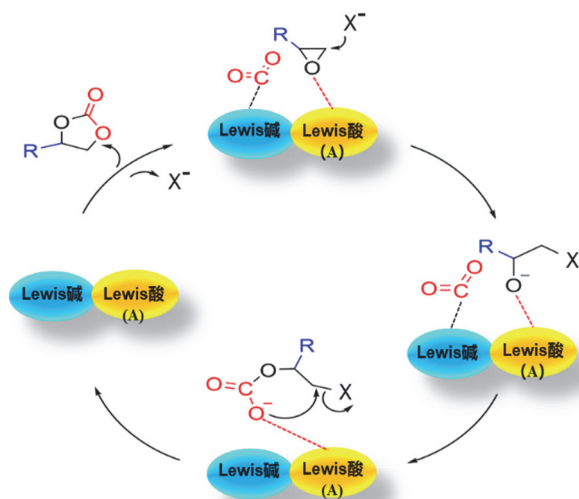


图2 二氧化碳环加成反应机理图

2 金属有机框架

他们焦急地行走在密林中，突然，眼尖的火火喊道：“快看，那边闪着一片亮光，我们去看看吧！”他们走近后发现了一些长相怪异的金属笼子，原来是以金属-有机配体为框架(MOFs)的宝物——它由金属离子和有机配体相互连接作为主体，具有大的比表面积和规则的孔洞结构^[3]。

“你看这个笼子由铝离子和1,4-萘二甲酸配位组成，并在其结构中包裹有金纳米颗粒，是高度结晶的四方体。它具有高的孔隙率(从 $421 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $735 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)，结构中有许多催化中心表现出路易斯酸

的行为^[4]。”冰冰说。

“哎呀，我被它吸住了，快过来！”火火惊叫道，“我有个新发现！在这种MOF笼子中碳酸酯产生得更快了！”

冰冰又指着旁边的笼子说：“这有一个金属-羧酸盐框架——Zn-MOF，它是尺寸在100 μm左右的均匀楔形矩形块^[5]。”少量Zn-MOF就把火火牢牢“捕获”了。仅仅2 h产生的碳酸酯就称得上收获满满，火火开心地跳了下来。

这一发现让他们的情绪高涨起来，他们穿梭在一个个不同的MOFs中，相继发现了图3中的Ni-MOF、Co-MOF等多种金属-有机框架^[6]。尽管天下起了雨，但丝毫不影响碳酸酯的产出和收集。

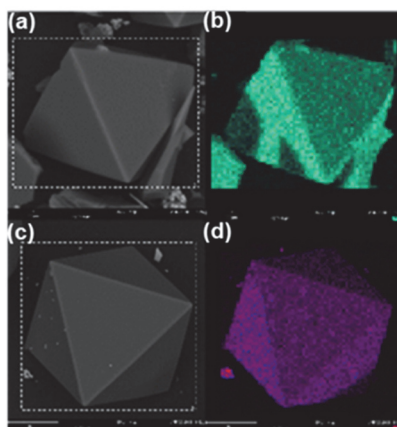


图3 Ni-MOF的SEM (a)和EDS (b)图像以及Co-MOF的SEM (c)和EDS (d)图像^[6]

SEM: 扫描电子显微镜; EDS: 能量色散X射线光谱

“快看，这还有一个长得奇形怪状的东西，”火火又有新的发现，“它是非晶型的MOF，不仅暴露出更多的活性位点，而且具有更多的孔洞^[7]，方便了我们的合作。”

由于长时间的奔波，疲惫感席卷而来，但为了尽快离开森林，他们丝毫不敢停歇。一个不留神，冰冰一脚踩进了河流。火火慌忙伸手抓住冰冰，不想两人一起被河水卷走了……

3 离子液体

不知过去多久，他们醒了过来，发现周围有许多碳酸酯，火火站起来，开始观察他们所在的地方。“你快过来看，这碳酸酯好像是我们产出的，你看这边，它们还在生长。”火火对冰冰喊道。冰冰很惊讶：“难道这就是传说中的离子液体吗？它具有许多独特的性质，包括较高的热稳定性和化学稳定性，有良好的溶解性、不易燃烧、毒性低等优点。泡在这里面可以软化我的身躯，便于我更好地分配身体的能量，有利于产出碳酸酯^[8]。”

原来他们掉入了一个深坑之中，周围都是由铁黑色的“岩石”构成，岩石上的瀑布飞流直下，冰冰心想：我们应该就是顺着瀑布飞落下来的吧。深坑和高耸的峭壁之间形成了一个环形地带。在正中央有许多沟壑，那些壕堑像一座座小桥把沟岸连在一起。

他们沿着小桥向岩壁前进，冰冰注意到沟壑中充满了各种颜色的液体，距离最近的一片湖泊充满了由羟基和胺基官能团组成的双功能咪唑离子液体^[9]，冰冰决定跳进去稍作休息以便更好地恢复体力，生产出更多的碳酸酯。随着时间的推移，火火发现湖泊里的水位下降，“冰冰，这个湖里的水越来越少了，我们去旁边的湖看看吧。”

他们回到桥上，路过了第二个湖，这个湖里充满了生物质基的离子液体，火火好奇地将手放进水中，抓住一个羟基，向冰冰炫耀，冰冰不甘认输，伸手抓了一个卤素离子，神奇的事情发生了——更多

的碳酸酯从周边生长出来^[10]。

冰冰和火火蹦蹦跳跳地沿着小桥继续前进，却没注意到双脚已经悬在了半空中，双双坠入了名为“双功能质子离子液体”的湖中^[11]。火火在水中奋力扑腾着，却动弹不得，原来是被湖中名为“羧基”和“羟基”的水草缠住了，冰冰见状急忙抱着火火游向岸边。

4 碳材料

终于，他们到达了靠近岩壁的地方，冰冰感到了一股强大的吸引力。“岩壁是石墨烯做的呀！石墨烯由于其独特的特性，如高比表面积、良好的导电性，以及在酸性和碱性环境下的稳定性，是一种优良的催化剂^[12]。”火火也将手放在上面，碳酸酯开始大量产生。即使他们已经尽力向上爬了5 m，碳酸酯的生成速率也只是慢了一点点。

他们抱着产出的大量碳酸酯继续愉快地攀爬，突然，冰冰被上方不远处的一丛灌木吸引住了，不自觉地拉上火火加快了脚步。靠近一看，原来是硼修饰的石墨氮化碳(g-C₃N₄)，它的表面具有丰富的硼羟基和胺基树枝^[13]。火火高兴地抓住了硼羟基树枝，抛出一根名为“氢键”的绳子拴在树枝上，兴奋地拉着冰冰说：“你可以抓住这些胺基树枝，我们就能够加速碳酸酯的生产！”

他们爬上了一个平台，打算休息一会。火火环顾四周，忽然看到一块巨石闪着微弱的光芒，睿智的冰冰立马发现了其中奥妙：“它是锚定在氮掺杂碳材料上形成的单原子催化剂，具有丰富的孔道结构^[14]，很像我们小时候聚集在一起玩耍的假山。我们进去看看吧，或许还会有意外收获呢！”果不其然，他们收获了更多的碳酸酯。此时，一束光照了进来，他们遇到了结构如图4所示的均匀溴-氮共掺杂碳材料(Br-CN)^[15]。火火被其中的亲核性溴离子不断骚扰，冰冰连忙拉着火火跑出了假山，顾不得去捡生成的碳酸酯。

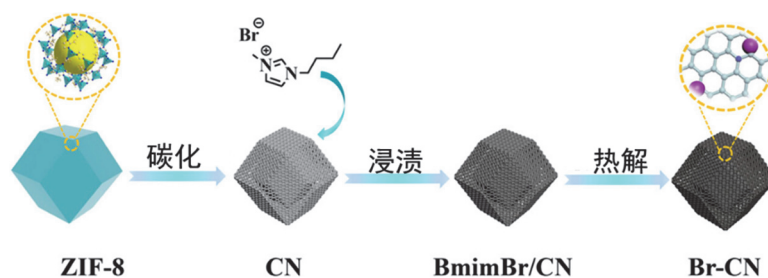


图4 Br-CN制备示意图^[15]

冰冰大口大口地喘着粗气，火火在一旁东张西望，忽然发现峭壁上有一些凸起，把手伸了过去。冰冰解释道：“你摸到的是碳量子点，它是一种零维纳米材料，可直接从自然资源中获得，具有单原子层平面结构和较大的比表面积，可以提供许多活性位点。”这是一个具有羧基、羟基和胺基的碳点，因此是一种酸碱二元催化体系^[16]。火火可以与作为Lewis酸位的羧基和羟基结合，冰冰可以与作为Lewis碱位的胺基结合，酸位和碱位之间的协同关系可以提高碳酸酯的产量。

5 多孔有机聚合物

冰冰和火火经历了一波三折，终于爬上了悬崖顶部。带着满满的收获，冰冰和火火高兴地回去寻找巨龙。“我们产出了许多碳酸酯，但是在回来的路上发生了意外，这里只是其中的一小部分，许多都留在了一个深坑之中。在那个深坑上方从洞口往下看，仿佛一个色彩斑斓的水晶宫。”巨龙一扇翅膀就飞向远方，留下不知所措的冰冰和火火。火火生气地喊：“你倒是告诉我们怎么出去啊！”然而没有任何回应，生气的火火带着冰冰就走向巨龙洞穴的深处。

冰冰和火火一股脑向前走着，猛然发现他们已置身于一座由多孔有机聚合物(POP)组成的迷宫^[17]。这座迷宫拥有由共价键组成的坚固围墙，错综复杂，他们就像无头苍蝇一般在迷宫中四处绕圈。

冰冰和火火一路摸索着, 试图寻找一条捷径走出迷宫。功夫不负有心人, 他们在迷宫的尽头发现了一扇由多孔溴离子聚合物做成的巨大又厚重的门, 门上有两个把手, 虽然把手之间的距离很近, 但需要两个人手拉手同时转动把手才能打开大门。在大门打开的一刹那, 他们看到了漫天飞舞着的小精灵, 这些小精灵都由不同的POP组成, 分别有以三唑和三聚氰胺为原料的蓝精灵、吡啶鎓基离子型的绿精灵、包含有二茂铁基单元的紫精灵^[18-20]……冰冰和火火将他们的碳酸酯分给了这些小精灵, 精灵们高兴地为他们引路, 最终走出了那座迷宫。

6 结语

巨龙满载而归, 正哼着小曲摇着尾巴整理着收获而来的碳酸酯, 抬头看见从迷宫走出来的冰冰和火火, 十分高兴地将他们带出了森林。“恭喜你们凭着不懈的努力, 勇敢地面对挑战, 认识并发挥了自己的价值。”

“我们的家园都遭受了严重的破坏, 无法继续居住, 请问你有什么办法帮助我们修复家园吗?” 冰冰问道。

“最重要的是, 你们冰之国要控制人口数量。不要固步自封, 要走向更广阔的天地, 为社会贡献力量。你可以作为生物燃料释放能量, 转化成肥料提高土壤肥力, 作为化工原料参与工业生产^[21]……你还可以和邻居合作研发清洁能源技术, 提高生产效率、推广可再生资源, 你和火火协力生产碳酸酯就是很好的例子。”冰冰将巨龙的话牢记在心, 并下定决心付诸行动, 保护生态系统, 提高生活质量, 建设一个更加清洁美丽的和谐家园。

参 考 文 献

- [1] Fukuoka, S.; Fukawa, I.; Adachi, T.; Fujita, H.; Sugiyama, N.; Sawa, T. *Org. Process Res.* **2019**, *23* (2), 145.
- [2] Dong, H. L.; Fan, N.; Wang, Y.; Gao, X.; Zhang, P.; Chen, L.; Chak, T. A.; Shuang, F. Y. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37* (6), 826.
- [3] 陈玥光, 孙文强. 大学化学, **2024**, *39* (9), 1.
- [4] Kopacka, G.; Wasiluk, K.; Majewski, P. W.; Kopyt, M.; Kwiatkowski, P.; Megiel, E. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25* (2), 1020.
- [5] Khattak, Z. A. K.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Ullah, H.; Yu, B. Y.; Munawar, K. S.; Ashfaq, M.; Yaseen, M.; Danish, M.; Al-Abri, M.; *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14* (7), 1888.
- [6] Ma, F. X.; Lyu, L. Y.; Chen, J.; Huang, T.; Zhang, T.; Cao, R. *Chem. Commun.* **2024**, *60* (10), 1293.
- [7] Fang, Z.; Hu, Y.; Yao, B.; Ye, Z. Z.; Peng, X. S. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (10), 6112.
- [8] 叶鑫, 杨蓉, 张恒, 谢钢. 大学化学, **2023**, *38* (7), 12.
- [9] Yue, S.; Wang, P.; Hao, X. *Fuel* **2019**, *251*, 233.
- [10] Guo, K.; Ji, N.; Han, F.; Yang, Q. F.; Wang, N.; Miao, C. F. *RSC Sustain.* **2024**, *25* (2), 1074.
- [11] Meng, X.; Ju, Z.; Zhang, S.; Liang, X. D.; Solms, N. V.; Zhang, X. C.; Zhang, X. P. *Green Chem.* **2021**, *21* (12), 9179.
- [12] Zhou, D.; Sun, J.; Xue, M.; Xu, Q. Q.; Yin, J. Z. *J. Clean. Prod.* **2024**, *434* (1), 140083.
- [13] Zhang, Y.; Wang, Q.; Chen, Q.; Li, X. Y.; Li, Y. F.; Kang, M. Q.; Li, Q. F.; Wang, J. W. *Appl. Catal. A-Gen.* **2024**, *675* (5), 119615.
- [14] Zhou, Y.; Lv, S.; Feng, M.; Qian, C. J.; Liu, S. J.; Chen, Z. *Chem. Commun.* **2024**, *60* (19), 2641.
- [15] Wang, T.; Chen, F.; Jiang, L.; Li, J. Z.; Chen, K.; Gao, J. K. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (9), 4224.
- [16] Yu, J.; Sun, X. *New J. Chem.* **2024**, *48* (10), 4245.
- [17] Valentino, L.; Célis, C.; Campisciano, V.; Gruttadauria, M.; Aprile, C.; Giacalone, F. *ChemCatChem* **2024**, *16* (3), e202301428.
- [18] Chen, Z.; Zhi, Y.; Li, W.; Li, S. J.; Liu, Y.; Tang, X. N.; Hu, T. D.; Shi, L.; Shan, S. Y. *Environ. Sci. Pollut.* **2023**, *30* (25), 67290.
- [19] Dai, Z.; Wang, S.; Zhou, N.; Liu, Y. X.; Xiong, Y. B. *New J. Chem.* **2022**, *46* (46), 22151.
- [20] Mousa, A. O.; Chuang, C. H.; Kuo, S. W.; Mohamed, M. J. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24* (15), 12371.
- [21] 王本坤, 刘小杨, 郑苏彬, 刘婧媛. 大学化学, **2023**, *38* (7), 22.