



酸性咪唑离子液体催化纤维素降解的分子机制

李婧婧^①, 高军^②, 张冬菊^{①*}, 刘成卜^①

① 山东大学理论与计算化学研究所, 济南 250100

② 华中农业大学信息学院, 武汉 430070

*通讯作者, E-mail: zhangdj@sdu.edu.cn

收稿日期: 2015-06-27; 接受日期: 2015-07-09; 网络版发表日期: 2015-10-13

doi: 10.1360/N032015-00110

摘要 本文基于酶催化的纤维素降解机理, 提出了酸性咪唑离子液体催化纤维素糖苷键水解的理论模型, 计算了 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_4\text{COOHmim}]\text{Cl}$ 5 种咪唑离子液体催化糖苷键水解的分子机理和反应的热力学、动力学性质, 分析了不同酸性基团和阴离子种类对反应的影响. 研究结果为筛选有效降解纤维素的功能性离子液体提供了一定的理论指导.

关键词

咪唑离子液体
糖苷键水解
仿生机理
DFT 计算

1 引言

随着化石燃料的日益短缺以及环境污染的日益加剧, 寻找可持续清洁能源迫在眉睫. 生物质资源由于储量丰富、可再生、绿色环保等优势, 被认为是具有重要应用前景的可再生新型能源之一^[1,2]. 纤维素是最重要的生物质资源, 它是由葡萄糖单元通过 β -1,4 糖苷键连接起来的高分子聚合物^[3,4]. 通过化学或生物催化转化, 纤维素可降解为低糖或葡萄糖, 进而转化为高附加值精细化学品、医药中间体以及液态燃料等^[5,6]. 然而, 糖苷键高的化学稳定性^[7]致使纤维素降解通常需要苛刻的反应条件, 这是目前纤维素有效利用的主要瓶颈.

多年来, 离子液体由于优良的物理化学性能受到学术界和工业界的普遍关注^[8,9]. 2002 年, Rogers 课题组^[10]报道了纤维素在离子液体中的溶解性能, 发现咪唑类离子液体在温和条件下能够实现对纤维素的高效溶解, 开辟了离子液体在生物质能源领域的应用研究. 近年来的研究表明, 咪唑离子液体不仅可以溶解纤维素, 而且可以实现纤维素的高效降解^[11,12], 即离子液体兼具溶解和降解纤维素的双重

性能. 特别是嫁接酸性基团的咪唑离子液体^[13~16], 由于兼具离子液体和无机酸的双重性能, 能够显著提高纤维素的降解率以及还原糖产率, 被认为是实现纤维素降解的最佳离子液体.

关于纤维素在离子液体中的溶解, 已有大量理论模拟研究^[17,18], 人们通过量子化学计算和分子动力学模拟探讨了有关的分子机理, 为理解离子液体对纤维素的溶解机制提供了重要的理论依据. 对于离子液体催化纤维素的降解机制, 尚未见相关文献报道. 最近, 实验研究报道了磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)和羧基($-\text{COOH}$)功能化的咪唑离子液体对纤维素的降解性能, 比较了离子液体不同阴离子(HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 Cl^-)对反应的影响, 发现磺酸咪唑类离子液体催化纤维素降解的效率较高^[14,16]. 本文基于实验^[14,16]结果, 通过密度泛函理论计算, 研究了几类酸性咪唑离子液体催化纤维素降解的分子机制, 提出了糖苷键水解的仿生催化模型, 合理地解释了实验现象.

2 模型与计算方法

纤维素降解的本质是 β -1,4 糖苷键的水解, 本文

选用甲基葡萄糖为模型底物, 探讨酸性咪唑离子液体催化的糖苷键断裂机制. 如图 1 所示, 1-丁基-3-甲基-咪唑氯([Bmim]Cl)离子液体为反应介质^[14], 酸性咪唑离子液体为催化剂. 为比较不同离子液体的催化性能, 分别探讨了咪唑阳离子中不同酸性基团($-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$)和不同阴离子(HSO_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 H_2PO_4^-)对反应的影响. 计算使用 Gaussian 09 程序包^[19]完成, 使用 BB95 泛函^[20]和 6-311G(d,p)基组, 用 SMD^[21]连续介质模型模拟溶剂化效应. 研究表明, SMD 模型由于对静电和非静电项目的精确描述, 能够获得可靠的溶剂化自由能, 被广泛用于描述离子液体的溶剂化效应^[22~24]. 对全部稳定点进行了全构型优化和振动分析, 并对优化的过渡态结构进行了内禀反应坐标(IRC)计算^[25,26]. 为了获得更精确的能量, 使用较大的 6-311++G(d,p)基组进行了单点能计算. 有关组分的电荷布居通过自然键轨道(NBO)分析获得. 对于[Bmim]Cl 离子液体, 计算中使用的溶剂参数包括: 介电常数 $\epsilon=15.0$, 折光率 $n=1.515$, 表面张力 $\gamma=69.41$, 芳香碳原子的百分数 $\phi=0.273$, 卤素阴离子的百分数 $\psi=0.091$, Abraham 氢键酸度指数 $\Sigma\alpha_2^{\text{H}}=0.203$ 和碱度指数 $\Sigma\beta_2^{\text{H}}=0.666$ ^[27~30].

3 结果与讨论

基于纤维素酶催化降解机理^[31,32], 我们设计了酸性离子液体催化纤维素糖苷键水解的仿生机理, 即阳离子的酸性官能团作为布朗斯特酸提供质子, 阴离子作为亲核试剂, 阴、阳离子协同催化糖苷键水解. 以离子液体 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 为例, 图 2 阐明了离子液体体系 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 中糖苷键水解的分子机理. 糖苷键水解包含糖基化和去糖基化两个基元步骤, 分别通过 TS1 和 TS2 进行. 糖基化过程从初始的先驱物 I 开始, 沿反应路径演化到 TS1, 该过程中离子液体阳离子的磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)作为布朗斯特

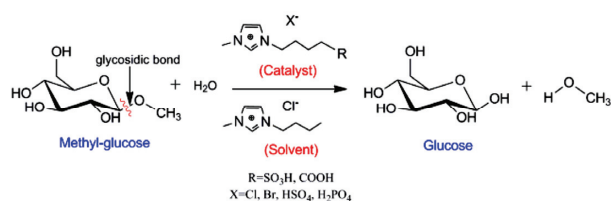


图 1 酸性咪唑离子液体催化的纤维素糖苷键水解示意图

酸, 质子化糖苷氧(O_1), 同时离子液体硫酸氢根阴离子(HSO_4^-)作为亲核试剂, 进攻底物的异头碳(C_1), 导致糖苷键断裂和共价的糖基化中间体的形成, 如结构 II 所示. 在去糖基化过程中, 水分子的羟基进攻异头碳原子, 导致离子液体阴离子 HSO_4^- 远离异头碳, 如 TS2 中的结构参数所示, 同时, 阳离子作为布朗斯特碱接受质子而复原, 完成糖苷键水解的催化循环. 图 2 中用绿色字体给出了各组分子中异头碳原子(C_1)、环内氧原子(O_2)和亲核氧原子(O_4)的 NBO 电荷, 可以发现, 糖基化过程主要涉及 C_1 和 O_2 之间的电子转移, 而去糖基化过程则主要与 C_1 和 O_4 间的电子转移有关.

整个水解过程中, 异头碳原子经历了两次构型反转, 糖基化过程中由 β 构型转变为 α 构型, 去糖基化过程中又由 α 构型转变为 β 构型, 最终异头碳原子构型保持不变. 图 2 给出的离子液体水解糖苷键机理与纤维素酶水解糖苷键机理非常类似, 称为糖苷键的仿生水解机理.

图 3 给出了糖苷键水解过程的能量轮廓, 两个基元步骤的能垒分别为 10.5 和 16.4 kcal mol^{-1} , 水解过程放热 0.4 kcal mol^{-1} . 这些结果表明, 离子液体中糖苷键水解需要克服中等大小的能垒, 是一个接近热

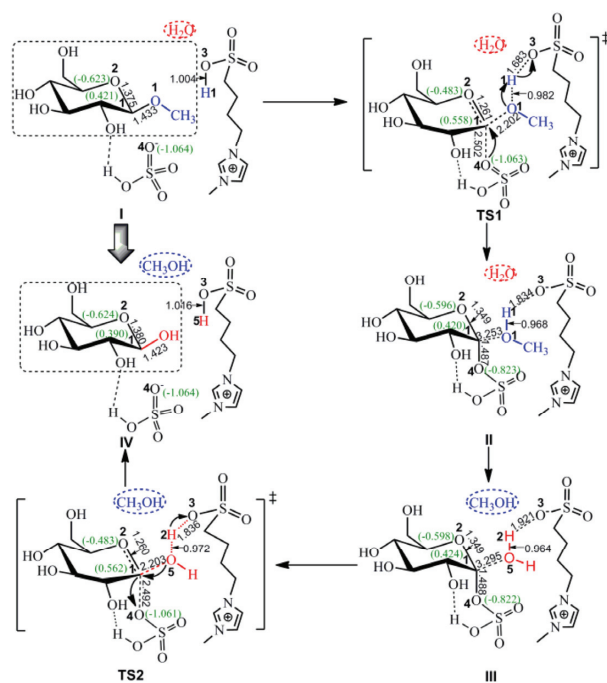


图 2 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 催化糖苷键断裂的反应机理(网络版彩图)

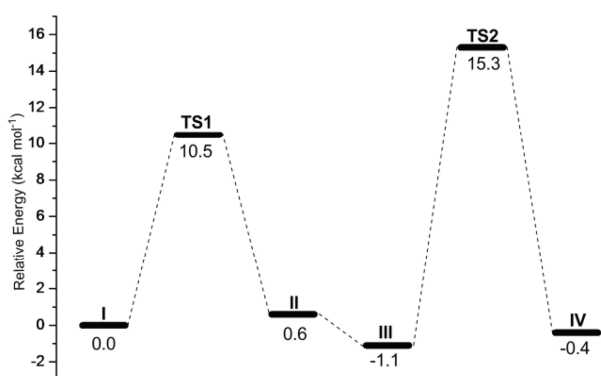


图 3 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 催化糖苷键断裂的势能剖面

中性的反应, 这与实验观测的温和条件下纤维素到葡萄糖的有效转化相符。

对于图 1 中的其他几种离子液体, 我们设计并计算了类似的仿生催化机理, 计算的自由能垒和反应热列于表 1 中。

如表 1 所示, 为描述方便, 5 个离子液体体系 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_4\text{COOHmim}]\text{Cl}$ 分别用 a~e 表示。体系 a~d, 催化剂均为咪唑磺酸盐离子液体, 但阴离子不同, 用于比较磺酸咪唑离子液体阴离子对反应的影响; 体系 e 是醋酸咪唑氯离子液体, 用于比较咪唑阳离子中不同酸性基团对反应的影响。

对于 4 个磺酸盐催化的体系 a~d, 其阴离子分别为 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 。对于体系 a、b, 由于两个体系的去糖基化过程涉及 C–O 键的断裂, C–O 键能较大, 难于断裂, 致使去糖基化过程成为糖苷水解的速控步骤。两个去糖基化过程的能垒分别为 16.3 和

$20.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, 后者明显高于前者, 这是由于 H_2PO_4^- 有较强的亲核性, 与异头碳形成的 C–O 键的键能更大, 去糖基化过程需要克服更高的能垒。这些结果表明, $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 离子液体更有利于纤维素水解。

对于体系 c、d, 糖基化过程不再是速控步骤, 这是由于两个体系的去糖基化过程中 C–Cl 和 C–Br 键的断裂相对容易, 这样初始的糖基化过程成为速控步骤。计算的速控步骤能垒分别为 17.5 和 $16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, 前者高于后者, 表明 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Br}$ 对糖苷键的水解能力更强, 这是由于糖基化是在亲核试剂和布朗斯特酸协同作用下进行的, Br^- 的亲核能力大于 Cl^- , 致使体系 d 的糖基化过程相对容易。

体系 e 是 $[\text{C}_4\text{COOHmim}]\text{Cl}$ 参与的体系, 与体系 c 相比, 离子液体的阴离子相同, 但阳离子的酸性官能团不同, 分别为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ 。计算的结果表明, 体系 e 糖基化过程的能垒为 $25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 比体系 c 高 $8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。这主要是由于 $-\text{COOH}$ 酸性较弱, 供给质子能力逊于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。因此, 醋酸咪唑类离子液体降解纤维素的能力相对较差。

4 结论

基于酶催化的纤维素降解机理, 本文提出了酸性离子液体催化的糖苷键水解的理论模型, 计算了 5 种咪唑离子液体催化糖苷键水解的分子机理, 结果表明, 糖苷键水解包含糖基化和去糖基化两个基元步骤, 每个步骤均通过离子液体阴、阳离子的协同作用完成。糖基化过程中, 离子液体阴离子作为亲核试剂进攻糖苷键异头碳原子、酸性咪唑阳离子作为布朗斯特酸质子化糖苷氧原子; 而在去糖基化过程中, 阴、阳离子分别作为离去基团和布朗斯特碱同时得以复原, 完成催化循环。离子液体降解纤维素的能力不仅取决于阳离子酸性官能团酸性的强弱, 而且与阴离子的亲核能力密切相关, 寻找二者的合理匹配是筛选离子液体催化剂的关键。本文计算结果表明, 磺酸咪唑溴离子液体 $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Br}$ 被期望为纤维素降解的高效催化剂。

表 1 5 种离子液体催化糖苷键断裂的自由能垒和反应热^{a)}

	Catalysts	Free energy barrier		Reaction heat
		glycosylation	deglycosylation	
a	$[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$	10.5	16.3	-0.4
b	$[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$	14.2	20.9	6.3
c	$[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Cl}$	17.5	16.5	2.2
d	$[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{Br}$	16.4	15.1	0.3
e	$[\text{C}_4\text{COOHmim}]\text{Cl}$	25.5	23.8	-2.3

a) 能量单位: kcal mol^{-1}

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21433006, 21273131)和教育部博士点基金资助(20130131110012), 特此一并致谢。

参考文献

- Himmel ME, Ruth MF, Wymans CE. Cellulase for commodity products from cellulosic biomass. *Curr Opin Biotechnol*, 1999, 10: 358–364
- Zhou CH, Xia X, Lin CX, Tong DS, Beltrami J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5588–5617
- Updegraff DM. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal Biochem*, 1969, 32: 420–424
- Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, Langan P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I_a from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14300–14306
- Straathof AJJ. Transformation of biomass into commodity chemicals using enzymes or cells. *Chem Rev*, 2014, 114: 1871–1908
- Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1538–1558
- Wolfenden R, Yuan Y. Rates of spontaneous cleavage of glucose, fructose, sucrose, and trehalose in water, and the catalytic proficiencies of invertase and trehalase. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7548–7549
- Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. *Appl Catal A*, 2010, 373: 1–56
- Zhu SD, Wu YX, Chen QM, Yu ZN, Wang CW, Jin SW, Ding YG, Wu G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem*, 2006, 8: 325–327
- Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- Li CZ, Zhao ZK. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 1847–1850
- Li CZ, Wang Q, Zhao ZK. Acid in ionic liquid: an efficient system for hydrolysis of lignocellulose. *Green Chem*, 2008, 10: 177–182
- Amarasekara AS, Owereh OS. Hydrolysis and decomposition of cellulose in Brønsted acidic ionic liquids under mild conditions. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10152–10155
- Jiang F, Zhu QJ, Ma D, Liu XM, Han XW. Direct conversion and NMR observation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) catalyzed by the acidic ionic liquids. *J Mol Catal A-Chem*, 2011, 334: 8–12
- Liu YY, Xiao WW, Xia SQ, Ma PS. SO₃H-functionalized acidic ionic liquids as catalysts for the hydrolysis of cellulose. *Carbohydr Polym*, 2013, 92: 218–222
- Zhuo KL, Du QZ, Bai GY, Wang CY, Chen YJ, Wang JJ. Hydrolysis of cellulose catalyzed by novel acidic ionic liquids. *Carbohydr Polym*, 2015, 115: 49–53
- Guo JX, Zhang DJ, Liu CB. A theoretical investigation of the interactions between cellulose and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *J Theor Comput Chem*, 2010, 3: 611–624
- Xu H, Pan WX, Wang RX, Zhang DJ, Liu CB. Understanding the mechanism of cellulose dissolution in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid via quantum chemistry calculations and molecular dynamics simulations. *J Comput Aided Mol Des*, 2012, 26: 329–337
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2010
- Zhao Y, Lynch BJ, Truhlar DG. Development and assessment of a new hybrid density functional model for thermochemical kinetics. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 2715–2719
- Bernales VS, Marenich AV, Contreras R, Cramer CJ, Truhlar DG. Quantum mechanical continuum solvation models for ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 9122–9129
- Janesko BG. Acid-catalyzed hydrolysis of lignin β-O-4 linkages in ionic liquid solvents: a computational mechanistic study. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 5423–5433
- Li HP, Chang YH, Zhu WS, Jiang W, Zhang M, Xia JX, Yin S, Li HM. A DFT study of the extractive desulfurization mechanism by [BMIM]⁺[AlCl₄][−] ionic liquid. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 5995–6009
- Wei XF, Zhang DJ. Theoretical study on the mechanism of the reaction of alkylmethylimidazolium cation with benzaldehyde involved in the base-catalyzed Baylis-Hillman reaction. *Comput Theor Chem*, 2013, 1014: 24–28
- Fukui K. The path of chemical reactions-the IRC approach. *Acc Chem Res*, 1981, 14: 363–368
- Barone V, Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J Phys Chem*

- A, 1998, 102: 1995–2001
- 27 Singh T, Kumar A. Static dielectric constant of room temperature ionic liquids: internal pressure and cohesive energy density approach. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 12968–12972
- 28 Tariq M, Freire MG, Saramago B, Coutinho JAP, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 829–868
- 29 Huddleston JG, Visser AE, Reichert WR, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem*, 2001, 3: 156–164
- 30 Jelacic A, Garcia N, Loehmannsroebe HG, Beuermann S. Prediction of the ionic liquid influence on propagation rate coefficients in methyl methacrylate radical polymerizations based on Kamlet-Taft solvatochromic parameters. *Macromolecules*, 2009, 42: 8801–8808
- 31 Rye CS, Withers SG. Glycosidase mechanisms. *Curr Opin Chem Biol*, 2000, 4: 573–580
- 32 Zechel DL, Withers SG. Dissection of nucleophilic and acid-base catalysis in glycosidases. *Curr Opin Chem Biol*, 2001, 5: 643–649

Theoretical investigation of the mechanism for the degradation of cellulose promoted by imidazolium-based acidic ionic liquids

Jingjing Li¹, Jun Gao², Dongju Zhang^{1*}, Chengbu Liu¹

¹ Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China

² School of Information, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

*Corresponding author (email: zhangdj@sdu.edu.cn)

Abstract: Based on the mechanism of enzyme-catalyzed degradation of cellulose, the present work provides a clear theoretical model that elucidates how imidazolium-based acidic ionic liquids (ILs) promote the glycosidic bond hydrolysis. DFT calculations show the mechanism detail of the glycosidic bond hydrolysis catalyzed by several typical ILs, including [C₄SO₃Hmim]HSO₄, [C₄SO₃Hmim]H₂PO₄, [C₄SO₃Hmim]Cl, [C₄SO₃Hmim]Br and [C₄COO-Hmim]Cl, and the thermodynamics and dynamics properties of catalytic reactions. The effects of different acidic groups and anion species of ILs on reactivity are also analyzed. The calculated results provide theoretical guide to screen out the efficient IL catalysts for cellulose degradation.

Keywords: imidazolium-based ionic liquid, glycosidic bond hydrolysis, biomimetic mechanism, DFT