



离子液体反应体系的氢键作用

李荣香^{1,2}, 赵燕飞^{1,2}, 刘志敏^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: liuzm@iccas.ac.cn

收稿日期: 2022-01-17; 接受日期: 2022-03-30; 网络版发表日期: 2022-04-28

国家自然科学基金(编号: 21890761, 21221002)资助项目

摘要 离子液体是由有机阳离子和无机/有机阴离子组成的一类低温熔融盐, 具有高度的功能可设计性. 氢键作用广泛存在于离子液体体系中, 由于静电作用影响, 其作用远强于分子体系的氢键作用, 因此在化学反应中显示出独特的性能. 氢键作用一方面可催化化学反应, 实现一系列无金属催化的绿色反应路线; 另一方面, 可调控反应选择性, 高收率地获得单一化学品. 本文总结了近年来关于离子液体体系的氢键作用研究成果, 及其催化和调控化学反应的研究进展, 并对发展前景进行了展望.

关键词 离子液体, 氢键作用, 氢键催化, 氢键调控, 化学反应

1 引言

离子液体是由有机阳离子与有机/无机阴离子组成、在室温或近室温下呈液态的化合物, 具有独特的物理化学性质, 如不易挥发、热稳定性好、液程宽、电化学窗口宽、溶解能力强等. 尤其离子液体具有高度的可设计性, 可通过对阴阳离子结构的化学修饰赋予其特定的功能, 或优化阴阳离子的搭配组合调控其性质. 离子液体的物理化学性质取决于其阴阳离子结构及二者间的相互作用, 包括静电作用、极化作用、诱导力、色散力、偶极-偶极相互作用、氢键等. 静电作用是阴阳离子间主要的非共价作用, 被认为是决定离子液体物理化学性质的主导因素. 研究发现, 离子液体的氢键也是非常重要的非共价相互作用, 尤其在静电叠加作用下显示出比分子间氢键更强的作用, 显

著影响着离子液体的物理化学性质.

离子液体已经广泛应用于化学反应、材料合成与加工、分离分析等诸多领域. 在化学反应中离子液体既可用作反应介质, 也可用作催化剂和添加剂. 离子液体内在的强静电作用及其诱导的特殊氢键, 使得离子液体体系易形成特殊的“离子微环境”, 在化学反应中发挥重要作用. 离子液体种类繁多, 性能各异, 静电场下独特的氢键作用使得离子液体在化学反应中显示了广阔的发展空间. 近20年来, 关于离子液体应用于化学反应的研究引起了人们的广泛重视, 涌现出大量研究成果, 这些成果在不同的综述文章中进行了系统介绍^[1-4]. 随着人们对离子液体氢键认识的不断深入, 离子液体氢键催化和调控化学反应的研究成果不断增加. 本文系统地总结了近年来关于离子液体氢键作用及其催化和调控化学反应的研究进展, 并对发展前景

引用格式: Li R, Zhao Y, Liu Z. Hydrogen bonding on ionic liquid reaction systems. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 655–667, doi: 10.1360/SSC-2022-0012

进行了展望.

2 离子液体体系的氢键作用

对于常规的咪唑阳离子基离子液体, 阴、阳离子分别作为氢键受体和供体形成氢键, 静电叠加作用导致这种氢键强于分子间的氢键作用, 并可形成氢键网络^[5]. 静电作用下的氢键作用是这类离子液体的基本结构特征, 在其性能形成上占据主导地位. 例如, 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIm][Cl]), 其阴阳离子均可与纤维素链段上的-OH基形成氢键, 而成为纤维素的优良溶剂^[6].

已报道的关于离子液体氢键的研究主要集中于咪唑阳离子基离子液体, 得到的研究结果对认识离子液体氢键作用具有指导意义. Izgorodina等^[7]研究发现, 在离子液体[BMIm][Cl]中, 阴离子[Cl]⁻易与阳离子咪唑环二号位氢(C2-H)形成氢键(图1), 这使得离子液体中阴、阳离子除以游离方式存在外, 还以一定比例的离子对形式存在. Zhao等^[8]对[BMIm][PF₆]的氢键研究证实了咪唑阳离子C2-H与阴离子的F之间的氢键作用, 但由于[PF₆]⁻阴离子的快速旋转运动导致氢键作用寿命较短(<1 ps). Jiang等^[9]对1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([EMIm][Cl])的氢键研究发现, 低温下离子对可以稳定存在更长时间, 如在313 K下10 ns后体系中仍有20%的离子对.

关于离子液体氢键作用的研究方法, 目前主要采用远红外和拉曼光谱300 cm⁻¹波数以下的低频来研究. 但由于远红外光源的强度很低, 实验难度大. 质子型离子液体由等摩尔的Brønsted酸和Brønsted碱在一定条件下反应生成, 区别于其他离子液体的关键特征是质子从酸转移到碱, 产生质子供体和质子受体位点, 可形成氢键网络. Evans等^[10]曾提出硝酸乙铵(EAN)中质子供体和受体形成类似于水的三维氢键网络结构的假设, 如图2所示. Ludwig等^[11]研究了质子型离子液体EAN、硝酸丙铵(PAN)和硝酸二甲铵(DMAN)的氢键, 获得30~600 cm⁻¹范围内的低频红外光谱(图3). 以DMAN为例, 结合密度泛函理论(DFT)计算, 给出了分子内弯曲振动和分子间拉伸和弯曲振动的详细分配(图4). 分子间氢键的伸缩和弯曲振动频率在50~250 cm⁻¹范围, 测得的峰频率与纯水的红外光谱一致, 证明了Evans等^[10]提出的假设.

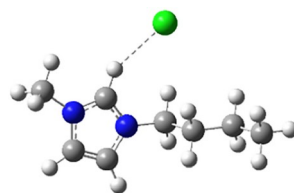


图1 [BMIm][Cl]中阴离子与咪唑环C2-H形成氢键(网络版彩图)

Figure 1 Hydrogen bond between anion and cation in [BMIm][Cl] (color online).

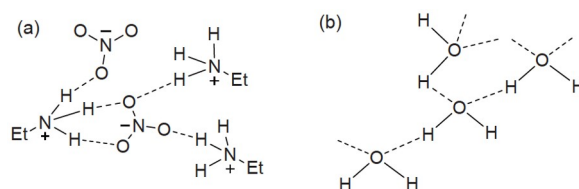


图2 EAN中(a)和水中(b)的氢键网络

Figure 2 Hydrogen bond networks in EAN (a) and water (b).

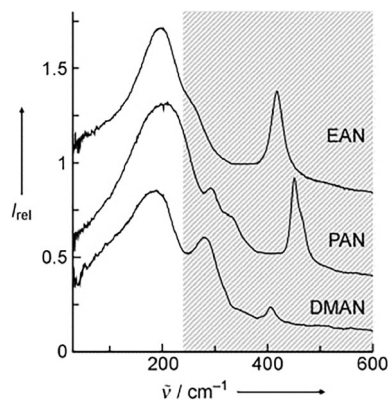


图3 353 K下, 质子型离子液体EAN、PAN和DMAN的低频振动红外光谱^[11]

Figure 3 Low-frequency vibrational FTIR spectra of EAN, PAN, and DMAN measured at 353 K [11].

近年来, 核磁共振波谱用于离子液体混合体系的氢键作用研究, 取得重要进展. Remsing等^[12]用^{35/37}Cl NMR研究了[BMIm][Cl]阴-阳离子间的氢键, 当离子液体阳离子咪唑环C2-H被氘代后, ^{35/37}Cl NMR化学位移改变大于1 ppm, 而当咪唑环上氢被全部取代之后, ^{35/37}Cl NMR化学位移改变接近2 ppm, 这证明了咪唑环和氯阴离子间氢键的存在, 也证明了C2-H与氯阴离子之间的氢键是最强的.

Ludwig等^[13-17]研究发现, 离子液体中的氢键具有很强的区域选择性和方向性, 导致有序库仑网络的破

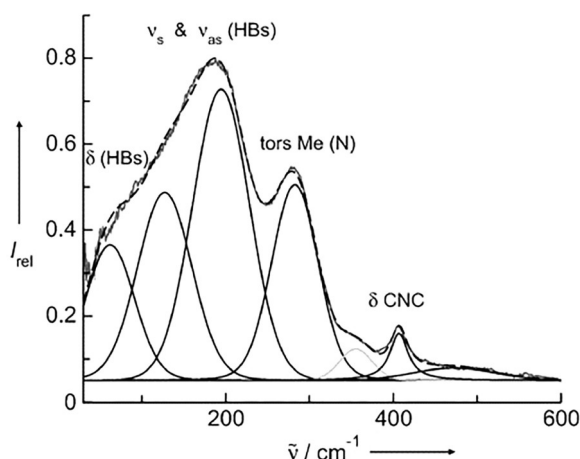


图 4 DMAN低频红外光谱^[11](源自文献裁剪图)

Figure 4 Measured low-frequency vibrational FTIR spectra of DMAN (adapted from Ref. [11]).

坏,从而降低黏度和熔点.但是随着离子液体中氢键数量增加,黏度升高.这是因为氢键作用虽然打破了库仑网络,但建立了氢键网络,导致扩散性能降低.这与[BMI][NTf₂], [BMMIm][NTf₂]和[BIm][NTf₂]三者的黏度数据吻合^[18].离子液体黏度降低的关键是静电作用和氢键作用的平衡^[19].Zhang等^[20]通过DFT计算进一步分析了氢键对黏度的影响.结果表明,非对称分布的氢键相互作用位点导致高黏度.氢键网络的形成使得离子液体中离子团簇可以提供一定的反应或分离的微环境,使体系的酸性发生改变,促使体系内新型催化结构的形成,从而引起反应机理的变化^[21].Zheng等^[22]对1-己基-3-甲基咪唑氯盐[HMI][Cl]的催化性能进行研究,发现离子团簇对反应能垒的降低有明显作用.

由于强静电作用的存在,离子液体中阴阳离子间的氢键在几何结构、能量分布、电子排布、动力学等方面均表现出与传统氢键不同的典型特征,因其结构呈现如图5所示“zig-zag”图案,Zhang等^[23]将其命名为“Z键”,更加科学地描述了离子液体中电荷氢键的特征^[24].

通常认为离子液体氢键存在于相反电荷的离子之间.但Weinhold等^[25]研究发现,相同电荷离子之间也可以存在氢键,并将这种氢键称为抗静电氢键(anti-electrostatic hydrogen bonds, AEHB).Ludwig等^[26]报道了离子液体阳离子间AEHB的存在,并用变温固体

核磁共振对羟基功能化离子液体的阳-阳离子间氢键和阴-阳离子间氢键进行了研究.结果显示,阴-阳离子之间的氢键较弱,阳-阳离子之间的氢键较强^[27].作者采用分子动力学模拟方法研究了1-(正-羟烷基)-吡啶双(三氟甲磺酸基)酰亚胺离子液体[HO(C_nPy)][NTf₂]₂中的阴-阳离子间氢键和阳-阳离子间氢键的平衡和动力学.研究发现,阳-阳离子间氢键作用比阴-阳离子间的氢键作用强0.96~3.76 kJ mol⁻¹,且强度可通过羟烷基链的长度来控制^[28,29].Zhang等^[30]则报道了阴-阴离子间AEHB的存在.AEHB在具有生物相容性的离子液体药物中对提高药物的有效性和药代动力学具有相当重要的意义^[24,31].如图6所示,在马来酸氢吗啉[Mor]-[HMal]^[31]中,阴-阳离子间形成氢键、阳-阳离子间平行堆积形成AEHB,阴-阴离子间也会形成AEHB,这些氢键作用使得离子有序排列,形成单晶.

Xu等^[32]研究了羟基功能化咪唑四氟硼酸离子液体[HO-EMIm][BF₄]与乙腈的氢键作用.结果表明,离子液体阳离子的H与阴离子的F形成氢键.值得注意的

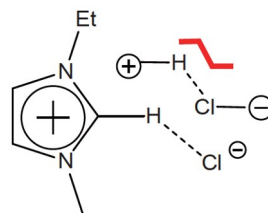


图 5 [EMIm][Cl]中氢键的zig-zag形状图(网络版彩图)

Figure 5 Hydrogen-bonded “zigzag” chain motif of [EMIm][Cl] (color online).

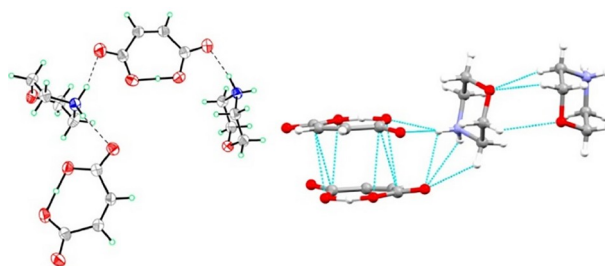


图 6 马来酸氢吗啉[Mor][HMal]中的氢键和抗静电氢键^[31](红色代表氧原子,灰色代表碳原子,蓝色代表氮原子,白色代表氢原子,虚线是氢键或抗静电氢键)(网络版彩图)

Figure 6 Hydrogen bonds and AEHB in morpholinium hydrogen maleate ([Mor][HMal]) [31] (Red indicates oxygen atoms, grey indicates carbon atoms, blue indicates nitrogen atoms, white indicates hydrogen atoms, and the dotted line indicates hydrogen bond or anti-electrostatic hydrogen bond) (color online).

是, 阳离子中主要的氢键供体是羟基H而不是咪唑C2-H, 这与通常的离子液体氢键不同. 除了阴-阳离子间存在的O—H...F和C2—H...F氢键外, 羟基介导形成阳-阳离子间的O—H...O氢键.

大量研究表明, 氢键相互作用广泛存在于离子液体体系中, 通常其阴、阳离子分别作为氢键受体和给体形成氢键. 在离子液体多元体系中, 离子液体的阴、阳离子可分别与不同的物种形成相反方向的氢键, 由于静电场的存在, 而形成离子微环境. 在这种离子微环境中, 两种相反方向的氢键共同作用为协同催化化学反应提供了可能; 同时, 离子液体的氢键作用与金属催化剂耦合, 也可实现对反应性质的有效调控, 进而获得反应的高活性或者单一化学品.

3 离子液体氢键作用与化学反应

离子液体体系的氢键作用在化学反应中发挥了重要作用. 本文将按照无金属条件下离子液体氢键催化的醇转化反应、环氧化合物转化反应、脂肪二醚的复分解反应、酯交换反应、Michael加成反应, 以及离子液体氢键与金属催化剂耦合调控反应选择性进行介绍, 揭示离子液体的氢键作用本质.

3.1 离子液体氢键作用催化醇的转化

不同结构的离子液体与醇羟基形成氢键, 可催化醇的化学转化. 羟基功能化的咪唑基离子液体, 如1-羟丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([HO-BMIm][OTf])、1-羟乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([HO-EtMIm][OTf])等, 其阳离子的羟基H作为氢键供体可与醇羟基O形成氢键, 阴离子[OTf]⁻中的O可与另一醇羟基的H形成氢键, 并在静电作用驱动下形成由阴阳离子氢键构成的离子微环境^[33](图7). 这两种相反方向的氢键协同作用, 在无金属、无酸且温和条件下可导致两羟基间的脱水醚化反应. 对于一元醇, 发生分子间脱水生成链状醚; 而对于二元醇, 发生分子内脱水生成环醚. 令人惊喜的是, [HO-EtMIm][OTf]显示出比硫酸更强的催化活性. 这源于离子液体氢键催化与质子酸催化的反应机制不同. 如图7a, b所示, 离子液体的阴、阳离子分别活化了分子醇的O—H和C—O键, 进而发生分子间的亲核反应而脱水醚化. 离子液体与醇互溶而与醚不溶, 可实现均相反应异相分离, 并具有良好的

使用稳定性. 该离子液体催化剂普适性广, 可催化同种一元醇脱水生成对称醚和二元醇脱水生成环醚, 大部分产物的选择性达100%; 而催化两种醇分子间脱水生成不对称醚, 其选择性大于70%. 以上离子液体氢键催化醇脱水制醚的方法不腐蚀, 无副产物, 是催化醇脱水制醚的绿色方法, 具有工业应用价值.

韩布兴课题组^[34]研究发现, 咪唑阳离子乙酸盐离子液体如1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([EMIM]OAc)的阴阳离子可与醇羟基H和羟基O形成双重氢键, 导致羟基的O—H键活化^[35]. 在氧气气氛下, 被离子液体活化的醇可转化为醛类中间体(图8a). 进一步, 离子液体作为

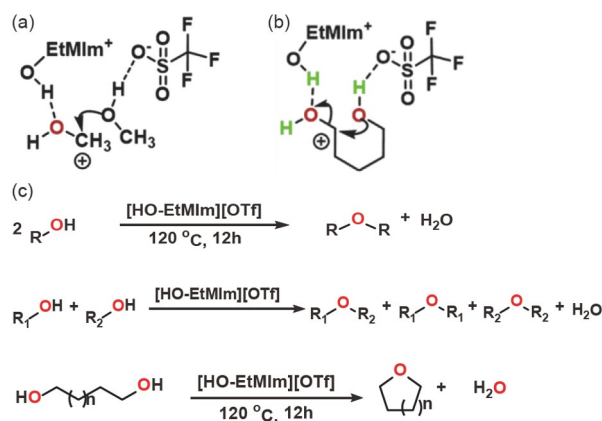


图7 [HO-EtMIm][OTf]阴阳离子与甲醇(a)和与1,5-戊二醇(b)的氢键作用模式; (c) [HO-EtMIm][OTf]催化醇脱水醚化反应(网络版彩图)

Figure 7 Hydrogen bonding modes of [HO-EtMIm][OTf] with methanol (a) and 1,5-pentanediol (b); (c) dehydrative etherification of alcohols over [HO-EtMIm][OTf] (color online).

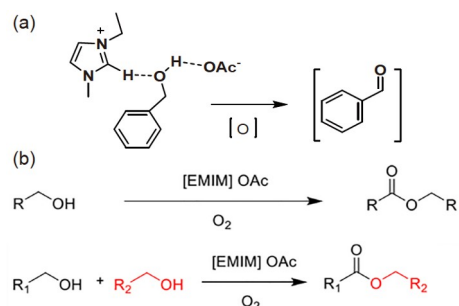


图8 (a) [EMIM]OAc与苯甲醇氢键作用模式; (b) [EMIM]OAc催化醇氧化酯化反应(网络版彩图)

Figure 8 Hydrogen bonding mode between [EMIM]OAc and benzyl alcohol; (b) oxidative esterification of alcohols catalyzed by [EMIM]OAc (color online).

一种高效的卡宾催化剂供体, 催化醇类底物和醛中间体之间的氧化酯化反应, 最终实现醇的氧化自酯化和交叉酯化反应, 高选择性地获得酯类产物(图8b). 值得指出的是, 在研究的众多离子液体中, 仅[EMIM]-OAc具有催化活性, 这取决于其特殊的结构和适配的氢键形成能力.

在离子液体催化的不饱和醇转化反应中, 离子液体氢键也起到关键作用^[36]. 如多位点离子液体([Bu₄P]₃-[2,4-OPym-5-Ac])催化的炔丙醇与CO₂的环加成反应^[37], 阴离子通过氢键作用活化炔丙醇中的羟基氢, 进而诱导活化C≡C, 实现常温常压下三键加成反应生成 α -亚甲基环状碳酸酯.

3.2 离子液体氢键作用催化环氧化合物转化

离子液体与环氧化物间的氢键作用可催化环氧化物与不同物质发生反应, 生成不同种类的高附加值化学品. 近年来, 研究最多的是离子液体催化CO₂与环氧化物生成环状碳酸酯的反应, Lamb等^[38]和Detrembleur等^[39]对相关研究进展进行了综述. 离子液体催化该反应, 其高活性来源于静电和氢键的协同作用^[40]. 离子液体作为氢键供体、环氧的氧作为氢键受体, 二者形成氢键, 使环氧活化; 阴离子进攻环氧化合物上位阻较小的碳, 导致环氧化合物开环, 进而催化CO₂与环氧化物反应. 基于此, 涌现出众多具有良好氢键供体的离子液体, 包括咪唑基离子液体[BMIIm][Br]^[41]、3-苄基-1-甲基咪唑氯盐^[42]和羟基^[40,43]、羧基^[44]和氨基^[45-47]功能化的咪唑基离子液体, 以及具有多个氢键供体基团的质子化三乙醇胺盐^[48]、羟基功能化吡啶桥联离子液体^[49]、吡啶基离子液体^[50-52]等.

CO₂与环氧化物的反应决速步可能是环氧开环步, 也可能是生成环状碳酸酯的合环步, 具体取决于催化体系对两个基元反应能垒降低的大小^[43]. 纯离子液体[HEMIIm][Br]催化的该反应决速步是合环步, 而添加氢键供体, 如乙二醇之后, 反应能垒显著降低, 乙二醇与环氧化物的氧原子形成氢键, 导致开环反应成为决速步^[43].

Chen等^[45]研究了氨基功能化咪唑离子液体(如1-(3-氨丙基)-3-甲基咪唑氯盐, [APMIIm][Cl])催化CO₂与环氧丙烷(PO)的反应机理. 结果表明, [APMIIm][Cl]化学吸附CO₂, 形成基于离子液体的氨基甲酸盐[CAPMIIm][Cl], 如图9所示. 原位生成的[CAPMIIm][Cl]通过

甲酸H与PO的O形成氢键, 诱导PO活化; 氯阴离子进攻PO上位阻较小的碳, 导致PO开环, 阳离子通过氢键作用稳定开环中间体; 而后, 在静电和氢键共同作用下, 发生进一步反应, 生成环状碳酸酯. 整个反应过程中, 氢键起到活化PO和稳定中间体的作用.

Wang等^[44]合成了9种羧基功能化的咪唑阳离子基离子液体, 在无其他催化剂和有机溶剂的情况下, 这类离子液体对CO₂与环氧化物的反应具有很好的催化活性. 其中, 1-羧丙基咪唑溴盐[HCPIIm][Br]的催化效果最好, 最佳条件下, 催化PO与CO₂反应的产物收率可达95%. 以[HCPIIm][Cl]催化PO与CO₂反应为例, 进行DFT计算. 结合实验数据, 发现两分子[HCPIIm][Cl]与PO形成如图10所示的过渡态, 其能垒最低(8.32 kcal/mol). 两分子离子液体通过一对阴阳离子间的氢键相连; 而

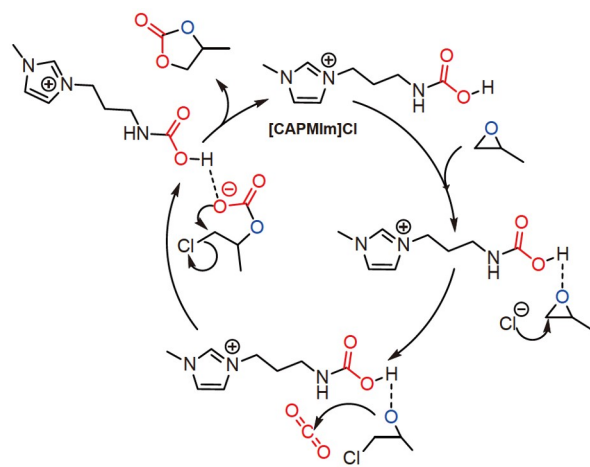


图9 [CAPMIIm][Cl]催化CO₂与PO的反应机理(网络版彩图)

Figure 9 Mechanism of cyclization of CO₂ with propylene oxide (PO) over [CAPMIIm][Cl] (color online).

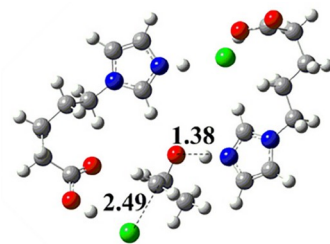


图10 [HCPIIm][Cl]催化PO的过渡态结构图^[40] (网络版彩图)

Figure 10 Transition state structure diagram of PO catalyzed by [HCPIIm][Cl] ^[40] (color online).

另外一个阳离子通过咪唑环N上的H与PO的O形成氢键活化PO, 阴离子亲核进攻PO, 进而生成环状碳酸酯。

如图11所示, Zhang等^[53]设计了4种新型硫脲基双功能离子液体, 可催化6种端位环氧化合物和环氧环己烷与CO₂反应, 生成相应的环状碳酸盐, 转化率达86%~99%, 选择性高达99%。反应过程中, 硫脲单元中的两个H与环氧中的O形成氢键, 导致环氧C—O键极化, 促使环氧C—O键断裂。以催化效果最好的硫脲离子液体(R' = OMe)研究反应机理, ¹H NMR证实环氧化合物的O与离子液体硫脲单元中的两个H形成氢键, 二者混合后, 离子液体N—H键中¹H的化学位移从11.01移到5.06 ppm。DFT计算表明, 氢键作用后, 环氧的C—O键长由1.436变为1.456 Å, 即开环更容易。

如图12所示的吡唑阳离子溴盐(DEPzBr、DEMPzBr、DEDMPzBr), 以及咪唑基溴盐(BMImBr、EMImBr、HO-EMImBr)均可在无溶剂、无金属条件下有效催化CO₂与PO反应, 在120℃条件下高收率获得环状碳酸酯。吡唑阳离子溴盐的催化活性按如下顺序依次降低: DEPzBr>DEDMPzBr>DEMPzBr。实验研究和DFT计算表明, 静电作用和氢键作用共同促进环氧丙烷开环并稳定中间体, 图12所示为可能的过渡态结构^[50]。

环氧化物与醇反应是生产醇醚的一类原子经济性100%的反应。碱性离子液体1-羟乙基-3-甲基咪唑阳离子咪唑盐([HO-EMIm][Im])可在室温下催化PO醇解生成1-烷氧基-2-丙醇, 产物选择性大于99%^[54]。DFT计算结果表明(图13), 阳离子[HO-EMIm]⁺羟基H与PO的O形成氢键的键长为1.749 Å, 即形成了强氢键, 可实现对PO的活化; 咪唑阴离子[Im]⁻的N原子与甲醇羟基H形成氢键的键长为1.683 Å, 导致甲醇的O—H键变长, 增强了甲醇O的亲核性。离子液体阴阳离子分别通过氢键作用活化甲醇和PO, 大大降低了反应活化能, 使得反应可在常温下进行, 催化反应机理如图14所示。Zhang等^[55]采用不同阳离子(如咪唑阳离子、季铵盐阳离子)和乙酸阴离子组成的二元离子液体进行PO与甲醇的偶联反应, 发现离子液体的碱性、氢键作用、极化作用等协同作用促使该反应实现。

以[BMIm][OAc]离子液体为催化剂, 可将芳基氨基甲酸酯与环氧化物偶联生成5-取代N芳基取代咪唑烷酮(图15)^[56]。值得注意的是, 当以手性末端环氧化物为起始原料, 可获得手性5-取代咪唑烷酮, 其对映体量

超过99.9%。[BMIm][OAc]的高活性源于其阴阳离子与反应物间氢键的协同作用。如图16所示, 咪唑阳离子的C2-H通过与PO的O形成氢键活化PO开环, 乙酸阴离子的O通过与芳基氨基甲酸酯N—H的H形成氢键活化苯基氨基甲酸酯; 之后, 氢键稳定的苯基氨基甲酸酯

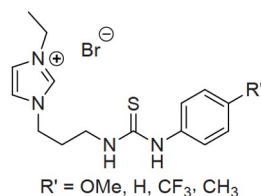


图11 硫脲离子液体催化剂(网络版彩图)

Figure 11 Thiourea ionic liquid catalysts (color online).

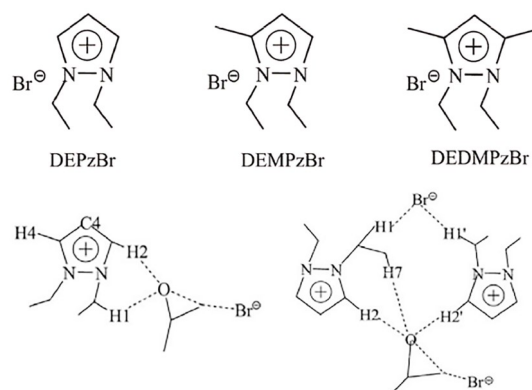


图12 吡唑阳离子溴盐结构式及DEPzBr促进环氧丙烷开环的可能过渡态

Figure 12 Chemical structures of pyrazolium ILs and schematic structures of transition states in ring-opening of PO.

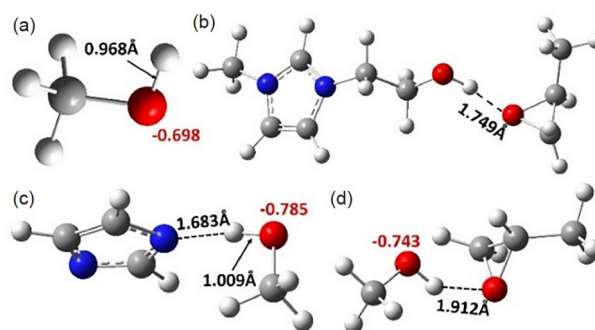


图13 DFT计算的可能的结构和自然键轨道(NBO)电荷分布^[50]。(a) 甲醇; (b) 甲醇和阳离子; (c) 甲醇和阴离子; (d) 甲醇和PO (网络版彩图)

Figure 13 Possible structures and natural bond orbital (NBO) charge distribution by DFT calculation^[50]. (a) Methanol; (b) methanol and cation; (c) methanol and anion; (d) methanol and PO (color online).

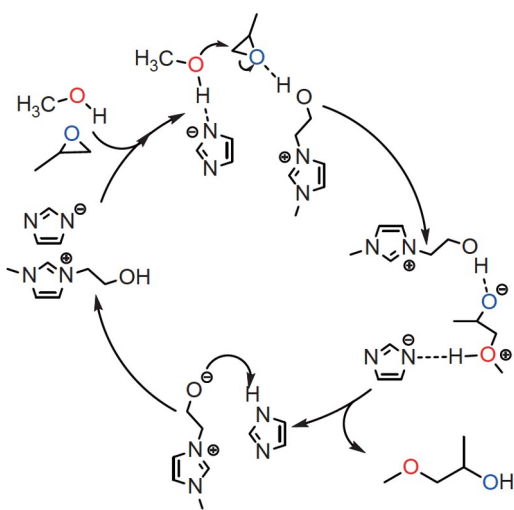


图 14 离子液体氢键作用活化甲醇和PO的反应机理(网络版彩图)

Figure 14 Reaction mechanism of activating methanol and PO by ionic liquid hydrogen bonding (color online).

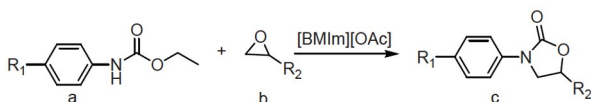


图 15 [BMIm][OAc]催化芳基氨基甲酸酯与环氧化物偶联反应

Figure 15 [BMIm][OAc]-catalyzed reaction of arylcarbamates with epoxides.

亲核进攻活化的环氧丙烷的C形成中间产物; 最后, 分子内环化生成最终产物。

3.3 离子液体氢键作用催化脂肪二醚复分解反应

1-丁基磺酸-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐[SO₃H-BMIm][OTf]与醚类化合物不互溶, 混合时形成两相体系。在相界面上离子液体阳离子磺酸基团的H与脂肪二醚醚键C-O-C的O形成氢键而活化了O-C键, 而阴离子[OTf]⁻中的F与另一醚键C-O-C两个C上的H形成氢键, 增强了醚键O的亲核性^[57,58], 从而导致脂肪醚环化, 实现脂肪醚类化合物闭环复分解反应, 生成环醚化合物, 并副产另一种链状醚(图17)。在该反应中, [SO₃H-BMIm][OTf]的催化活性优于传统的金属催化剂Fe(OTf)₃。由于离子液体与底物完全不互溶, 界面效应显著影响反应速率。反应产物与离子液体不互溶, 因此通过简单的相分离即可获得产物, 回收离子液体。此外, [SO₃H-BMIm][OTf]具有良好的底物普适性和使

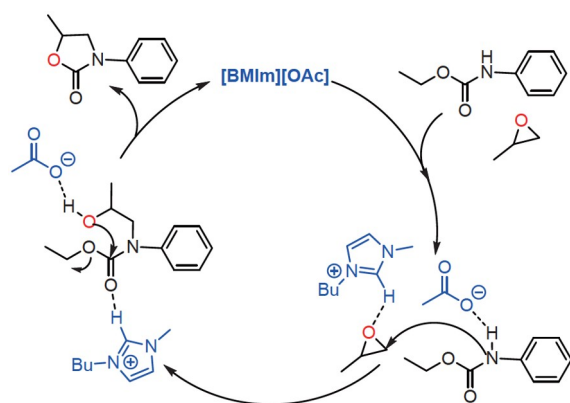


图 16 [BMIm][OAc]催化下苯氨基甲酸乙酯和环氧丙烷的反应机理(网络版彩图)

Figure 16 Reaction mechanism of ethyl phenylcarbamate with propylene oxide catalyzed by [BMIm][OAc] (color online).

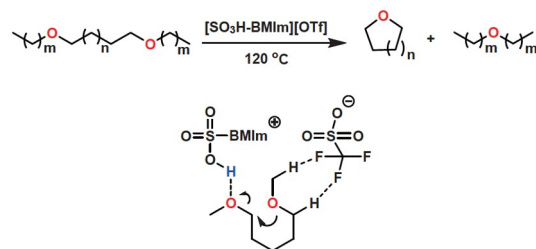


图 17 [SO₃H-BMIm][OTf]催化脂肪二醚C-O/C-O键闭环复分解反应(网络版彩图)

Figure 17 [SO₃H-BMIm][OTf]-catalyzed ring-closing C-O/C-O metathesis of aliphatic ethers (color online).

用稳定性, 在药物合成中具有广阔的应用前景。

3.4 离子液体氢键作用催化酯交换反应

科研人员采用DFT计算研究了磺酸功能化甲基咪唑离子液体、吡啶离子液体、三乙胺离子液体三种典型Brønsted酸离子液体(BAILEs)催化甲基酯(ME)和三羟丙烷(TMP)酯交换反应的机理^[59]。结果表明, 分子间和分子内氢键稳定了BAILEs脱质子和酯交换反应的过渡态。如图18a所示, 在质子转移过程中, TMP的羟基H与离子液体磺酸基O的分子间氢键表现出最强的二级相互作用, 可促进BAIL中质子的释放。如图18b所示, 在酯交换过程中, ME甲氧基H和BAIL阳离子磺酸基O的氢键作用促进了酯键的断裂。值得注意的是, DFT计算的酯交换步骤的自由能垒只有在考虑了BAILEs阴-阳离子间氢键相互作用后才与实验结果一致, 其中阴离子(HSO₄⁻)的H与阳离子磺酸基O间的氢键作用最强。这说明在利用DFT预测BAILEs催化反应

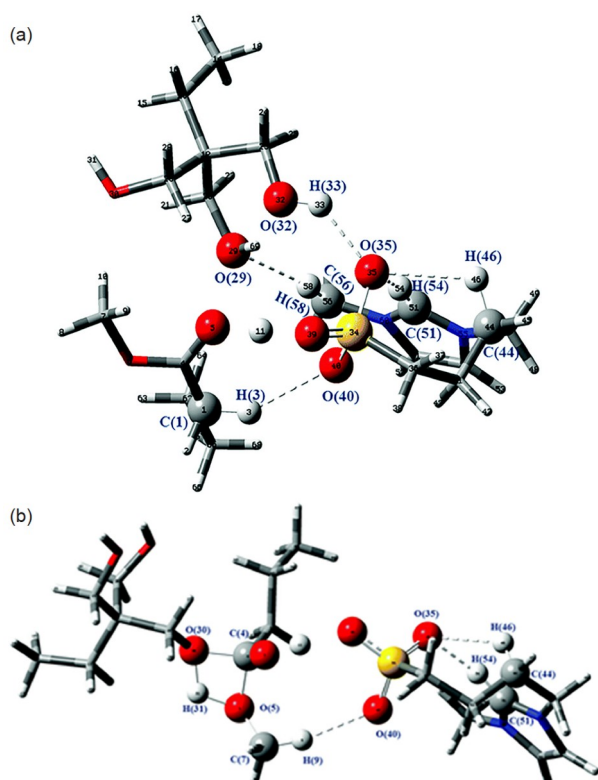


图 18 磺酸功能化咪唑离子液体催化的质子转移过程(a)和酯交换过程(b)的过渡态结构^[55] (红色表示氧原子, 灰色表示碳原子, 白色表示氢原子, 黄色表示硫原子, 蓝色表示氮原子, 虚线代表氢键) (网络版彩图)

Figure 18 Transition state structures of proton transfer process (a) and transesterification process (b) catalyzed by sulfonic acid-functionalized imidazole ionic liquid ^[55] (Red indicates oxygen atoms, grey indicates carbon atoms, white indicates hydrogen atoms, yellow indicates sulfur atoms, blue indicates nitrogen atoms, and the dotted line indicates hydrogen bonds) (color online).

的反应机理和能量时, 要充分考虑离子液体阴-阳离子间氢键作用。

3.5 离子液体氢键催化Michael加成反应

Chakraborti等^[60]报道了离子液体[BMIIm][MeSO₄]催化的胺与 α , β 不饱和羰基化合物的氮杂合-迈克尔(aza-Michael)反应。他们提出离子液体通过氢键作用和电荷-电荷相互作用与反应物分子形成超分子组装(图19), 催化反应进行。 α , β 不饱和羰基由离子液体咪唑环的C2-H与羰基O间形成氢键进行亲电活化, 胺由离子液体阴离子的O和氨基H间形成氢键进行亲核活化; 咪唑环上季氮原子与阴离子O之间形成电荷相互作用; 胺上N的孤对电子与咪唑环上季氮原子之间形

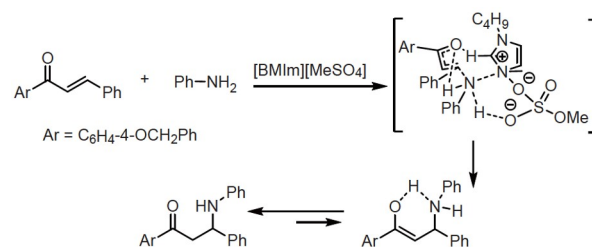


图 19 [BMIIm][MeSO₄]催化的氮杂合-迈克尔加成反应机理

Figure 19 Mechanism of aza-Michael reaction catalyzed by [BMIIm]-[MeSO₄].

成电荷相互作用; 羰基 β 碳与氨基的N之间形成静电相互作用, 从而催化该反应进行。Aza-Michael反应中不同胺的选择性和反应活性取决于相关非共价化合物的形成。类似的, 离子液体[BMIIm][OAc]、[BMIIm]N-(CN)₂、[BMIIm]N₃亦可催化硫醇与 α , β 不饱和羰基化合物的硫杂合-迈克尔(thia-Michael)反应^[61,62]。[HMIIm]-[Br]通过如图20所示过渡态催化噻吩与苯乙烯的加成反应^[63], 其中, 离子液体的溴阴离子与硫醇的氢原子形成氢键, 对硫醇进行亲核活化; 而离子液体的咪唑阳离子的C2-H与苯乙烯的 π 电子形成氢键相互作用, 对苯乙烯进行亲电活化, 而催化反应进行。

3.6 离子液体氢键调控反应选择性

离子液体在化学反应中被广泛用作介质或添加剂。在化学反应体系中, 除了离子液体阴阳离子间的氢键作用, 阴阳离子与反应物、生成物、中间体等均可存在氢键作用, 这些氢键作用在调控化学反应选择性方面发挥了重要作用。

在离子液体[BMIIm][BF₄]中进行Pd/C催化环胺(如哌啶)与CO₂/H₂反应, 通过改变温度可实现不同的反应路径, 包括甲酰化反应、甲基化反应和甲酰胺的McMurry偶联反应(图21)^[64]。研究表明, 反应过程中离子液体与不同物种间的氢键作用是实现反应选择性调控的关键因素。在120℃温度条件下, 离子液体阴阳离子通过氢键作用活化环胺的N-H键, 在Pd/C催化下与CO₂/H₂发生甲酰化反应, 生成甲酰胺。尽管离子液体阳离子C2-H与甲酰胺羰基O存在较强的氢键作用, 但在120℃温度条件下这种氢键作用不足以活化C=O键, 所以甲酰胺能够稳定存在。但随着温度的升高, 这种氢键作用增强, 导致C=O键活化, 进而与阳离子发生加成

反应, 生成 $[\text{BMIm}]^+$ -甲酰胺加合物 $[\text{BMIm-OH-2a}][\text{BF}_4]$ (图22); 并进一步在Pd/C催化发生McMurry偶联反应, 加氢后生成1,2-双(*N*-杂环)乙烷. 而在160°C温度

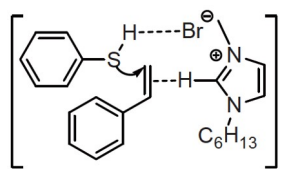


图20 [HMIm][Br]催化的硫醇和苯乙烯加成反应的过渡态结构

Figure 20 Transition state structure of the thiol-ene addition catalyzed by [HMIm][Br].

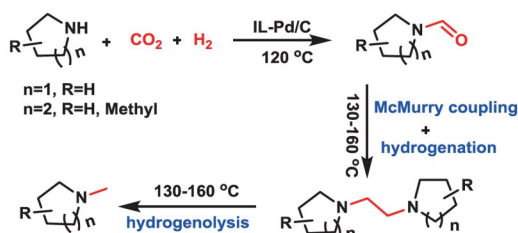


图21 [BMIm][BF₄]-Pd/C催化环胺和CO₂/H₂选择性合成甲酰胺、1,2-双(*N*-杂环)乙烷和甲基胺(网络版彩图)

Figure 21 [BMIm][BF₄]-Pd/C catalyzed selective synthesis of formamides, 1,2-bis(*N*-heterocyclic)ethanes and methylamines from cyclic amines and CO₂/H₂ (color online).

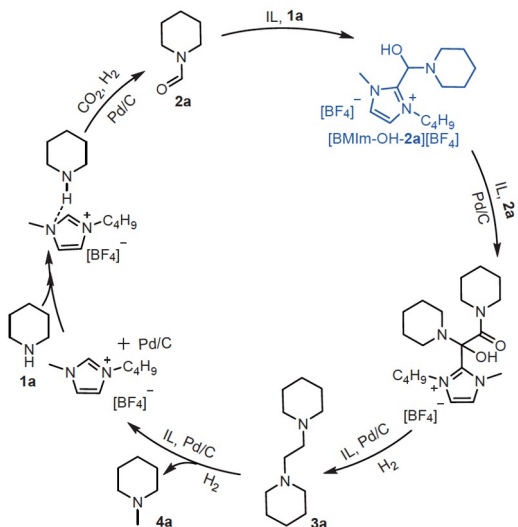


图22 甲酰胺2a、1,2-双(*N*-杂环)乙烷3a、甲基胺4a形成的可能反应路径^[60] (网络版彩图)

Figure 22 Possible reaction paths of forming formamides 2a, 1,2-bis(*N*-heterocyclic)ethanes 3a and methylamines 4a (color online).

条件下, 离子液体阳离子与1,2-双(*N*-杂环)乙烷的N存在强氢键作用, 导致两个N原子之间的C-C键增长, 致使Pd/C催化下C-C键断裂, 生成甲基胺. 该工作反映了反应过程中温度对离子液体氢键作用的显著影响, 由此发展了温度调控环胺与CO₂/H₂反应生产甲酰胺、1,2-双(*N*-杂环)乙烷和甲基胺的新路径.

在Pd/C催化的芳香酮加氢反应中, 通过改变离子液体[BMIm][Cl]和[BMIm][BF₄], 可有效调控反应选择性^[65]. 室温条件下, 采用[BMIm][Cl]可调控反应生成芳香醇, 而采用[BMIm][BF₄]则调控反应生成芳香烷(图23). 有意思的是, 这两种离子液体调控的催化体系只对羰基官能团有催化活性, 均能保留芳香环. 对于Pd/C-[BMIm][Cl]离子液体催化体系, 即使升高温度至160°C, 也仅有芳香醇一种产物. 研究表明, 离子液体阳离子与芳香环之间的 π - π 相互作用抑制了芳香环加氢, 而离子液体阴阳离子与中间产物醇之间的氢键相互作用调节了其加氢反应的选择性. 采用核磁研究离子液体与苯乙醇的氢键相互作用发现, 两种离子液体与C-OH之间形成的氢键相互作用有显著差异, 表现为[BMIm][Cl]稳定醇羟基, 利于抑制C-OH键断裂; 而[BMIm][BF₄]活化C-OH键. DFT计算给出了优化的离子液体与苯乙醇的稳定结构式、氢键键长及作用能、C-OH键长, 如图24所示, 两种离子液体的阴阳离子均可与苯乙醇的羟基形成氢键. [BMIm][BF₄]阳离子C2-H与苯乙醇-OH形成氢键的长度比[BMIm][Cl]阳离子对应的氢键更短, 即氢键强度更强. 苯乙醇的C-O键键长也发生变化, 从最初的1.430 Å到[BMIm][BF₄]-苯乙醇体系中的1.433 Å, 键长明显变长, 而[BMIm][Cl]-苯乙醇中C-O键的长度则变短为1.427 Å. 这与核磁检测结果一致, 即[BMIm][BF₄]活化C-O键, 利于促进其断裂, 而[BMIm][Cl]则抑制了C-O键的断裂. 该工作通过离子液体的氢键调控实现Pd/C催化的选择性氢化反应, 对离子液体-金属耦合体系的应用提供了更多支持.

对于季磷盐离子液体, 通常其阳离子形成氢键能力较弱, 而其阴离子作为氢键受体, 能够形成较强的氢键, 促进催化反应进行. 例如, 四丁基磷丁二酰亚胺离子液体[P₄₄₄₄][Suc]与Pd/C催化剂耦合, 可在温和条件下催化sp²-含氮化合物与CO₂/H₂反应生成甲酰胺化合物. 其中, 阴离子氢键作用活化*N*-杂芳环底物和胺类底物, 促进反应顺利进行^[66].

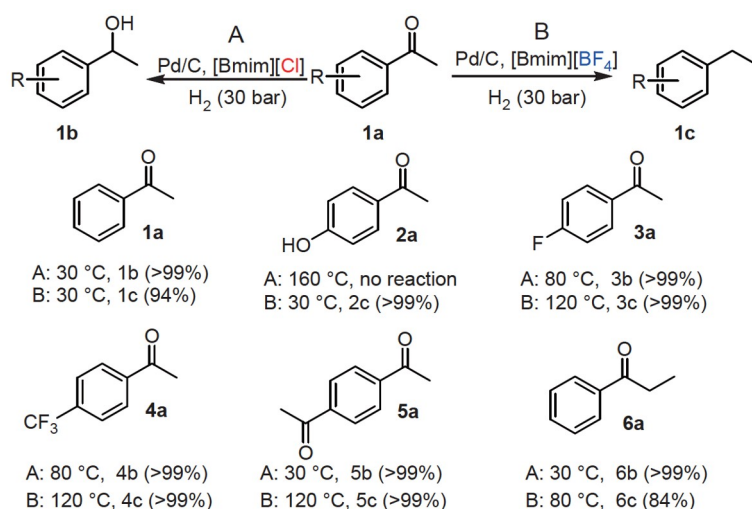


图 23 离子液体调控Pd/C催化芳香酮加氢反应. 反应条件: Pd/C (10 mg, 金属Pd含量: 4.7×10^{-3} mmol), 底物 (1 mmol), IL (2 mmol), 20 h (网络版彩图)

Figure 23 IL-mediated hydrogenation of aromatic ketones using Pd/C. Condition: Pd/C (10 mg, Pd: 4.7×10^{-3} mmol), substrate (1 mmol), IL (2 mmol), 20 h (color online).

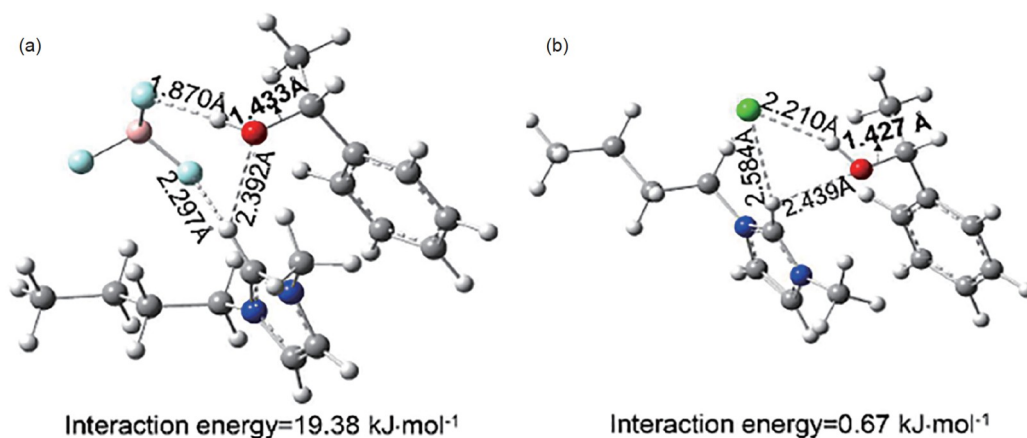


图 24 DFT优化的 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ (a)和 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ (b)与苯乙醇相互作用的稳定构型^[61](网络版彩图)

Figure 24 The optimized stable geometries for the complexes [61]. (a) $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ -phenyl ethanol; (b) $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ -phenyl ethanol (color online).

4 总结与展望

综上所述, 离子液体反应体系中, 离子液体阴阳离子与不同物种间的氢键作用并存, 多种氢键作用协同可实现温和、无金属条件下的化学转化, 也可以与金属催化剂耦合调控化学反应选择性, 实现化学品的精准合成. 目前, 离子液体氢键催化和调控化学转化已经取得了一些富有特色的研究工作, 并展现出广阔的应用前景和赋能潜力, 但仍存在诸多挑战.

(1) 离子液体具有高度可设计性, 氢键功能导向的离子液体设计合成及其性质研究仍将是本领域的重要研究方向.

(2) 离子液体中多种作用力并存, 尤其是静电场的存在使氢键作用显示出独特性. 目前关于离子液体氢键研究方法还非常有限. 为此, 需要发展新方法、采用先进实验手段, 并与模拟计算方法相结合, 进行氢键作用研究.

(3) 化学反应体系是涉及多组分、多相的复杂体系, 多种相互作用并存, 亟需发展新方法进一步研究

离子液体反应体系氢键作用, 揭示氢键对化学键的活化规律, 为离子液体进一步应用提供科学依据.

(4) 离子液体氢键调控化学反应选择性方面具有广阔的发展空间, 目前这方面的研究尚处于初级阶段.

今后, 应加大研究, 使离子液体氢键在化学反应方面发挥更大作用.

(5) 离子液体氢键催化有望催生新技术, 相关技术研发应该引起重视.

参考文献

- Zakrzewska ME, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Chem Rev*, 2011, 111: 397–417
- Itoh T. *Chem Rev*, 2017, 117: 10567–10607
- Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2017, 117: 6834–6880
- Ventura SPM, E Silva FA, Quental MV, Mondal D, Freire MG, Coutinho JAP. *Chem Rev*, 2017, 117: 6984–7052
- Dong K, Zhang S, Wang D, Yao X. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9775–9782
- Ren Q, Wu J, Zhang J, He J, Guo M. *Acta Polym Sin*, 2003, 3: 448–451 (in Chinese) [任强, 武进, 张军, 何嘉松, 过梅丽. 高分子学报, 2003, 3: 448–451]
- Izgorodina EI, MacFarlane DR. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 14659–14667
- Zhao W, Leroy F, Heggen B, Zahn S, Kirchner B, Balasubramanian S, Müller-Plathe F. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15825–15833
- Jiang K, Liu X, Huo F, Dong K, Zhang X, Yao X. *J Mol Liquids*, 2018, 271: 550–556
- Evans DF, Chen SH, Schriver GW, Arnett EM. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 481–482
- Fumino K, Wulf A, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3184–3186
- Remsing RC, Wildin JL, Rapp AL, Moyna G. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 11619–11621
- Fumino K, Wulf A, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8731–8734
- Peppel T, Roth C, Fumino K, Paschek D, Köckerling M, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6661–6665
- Fumino K, Ludwig R. *J Mol Liquids*, 2014, 192: 94–102
- Paschek D, Golub B, Ludwig R. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 8431–8440
- Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Stange P, Schick C, Verevkin SP, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11682–11686
- Shang D, Zhang X, Zeng S, Jiang K, Gao H, Dong H, Yang Q, Zhang S. *Green Chem*, 2017, 19: 937–945
- Zhang XP, Zeng SJ, Feng J, Su Q, Liu L, Huang YH, Zhang SJ. *Sci Sin Chim*, 2019, 50: 282–298 (in Chinese) [张香平, 曾少娟, 冯佳奇, 苏倩, 刘磊, 黄玉红, 张锁江. 中国科学: 化学, 2019, 50: 282–298]
- Jiang K, Liu L, Liu X, Zhang X, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 18848–18854
- Liu X, Yao X, Wang Y, Zhang S. *Particuology*, 2020, 48: 55–64
- Zheng D, Zhang J, Zhu X, Ren T, Wang L, Zhang J. *J CO₂ Utiliz*, 2018, 27: 99–106
- Dong K, Zhang S, Wang Q. *Sci China Chem*, 2014, 58: 495–500
- Dong K, Zhang S. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 1425–1434 (in Chinese) [董坤, 张锁江. 中国科学: 化学, 2021, 51: 1425–1434]
- Weinhold F, Klein RA. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11214–11217
- Khudozhnikov AE, Neumann J, Niemann T, Zaitsau D, Stange P, Paschek D, Stepanov AG, Kolokolov DI, Ludwig R. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17863–17871
- Khudozhnikov AE, Niemann T, Stange P, Donoshita M, Stepanov AG, Kitagawa H, Kolokolov DI, Ludwig R. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 6000–6006
- Neumann J, Ludwig R, Paschek D. *J Phys Chem B*, 2021, 125: 5132–5144
- Neumann J, Paschek D, Strate A, Ludwig R. *J Phys Chem B*, 2021, 125: 281–286
- Chen J, Dong K, Liu L, Zhang X, Zhang S. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 7426–7433
- Kelley SP, Narita A, Holbrey JD, Green KD, Reichert WM, Rogers RD. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 965–975
- Xu J, Deng G, Zhou Y, Ashraf H, Yu ZW. *J Mol Struct*, 2018, 1161: 424–432
- Wang H, Zhao Y, Zhang F, Ke Z, Han B, Xiang J, Wang Z, Liu Z. *Sci Adv*, 2021, 7: eabg0396
- Liu M, Zhang Z, Liu H, Xie Z, Mei Q, Han B. *Sci Adv*, 2018, 4: eaas9319

- 35 Liu Z. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 792–793
- 36 Zhao Y, Wu Y, Yuan G, Hao L, Gao X, Yang Z, Yu B, Zhang H, Liu Z. *Chem Asian J*, 2016, 11: 2735–2740
- 37 Wu Y, Zhao Y, Li R, Yu B, Chen Y, Liu X, Wu C, Luo X, Liu Z. *ACS Catal*, 2017, 7: 6251–6255
- 38 Guo L, Lamb KJ, North M. *Green Chem*, 2021, 23: 77–118
- 39 Alves M, Grignard B, Mereau R, Jerome C, Tassaing T, Detrembleur C. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 2651–2684
- 40 Wang L, Jin X, Li P, Zhang J, He H, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 8426–8435
- 41 Sun H, Zhang D. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 8036–8043
- 42 Liu M, Li X, Liang L, Sun J. *J CO₂ Utiliz*, 2016, 16: 384–390
- 43 Liu M, Gao K, Liang L, Wang F, Shi L, Sheng L, Sun J. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 5959–5965
- 44 Wang T, Zhu X, Mao L, Liu Y, Ren T, Wang L, Zhang J. *J Mol Liquids*, 2019, 296: 111936
- 45 Chen C, Ma Y, Zheng D, Wang L, Li J, Zhang J, He H, Zhang S. *J CO₂ Utiliz*, 2017, 18: 156–163
- 46 Chen J, Gao H, Ding T, Ji L, Zhang JZH, Gao G, Xia F. *Front Chem*, 2019, 7: 615
- 47 Yue S, Song Q, Zang S, Deng G, Li J. *Aust J Chem*, 2018, 71: 407
- 48 Wang T, Zheng D, Ma Y, Guo J, He Z, Ma B, Liu L, Ren T, Wang L, Zhang J. *J CO₂ Utiliz*, 2017, 22: 44–52
- 49 Liu QY, Shi L, Liu N. *J Chem Res*, 2019, 43: 248–256
- 50 Ma Y, Chen C, Wang T, Zhang J, Wu JJ, Liu X, Ren T, Wang L, Zhang J. *Appl Catal A-Gen*, 2017, 547: 265–273
- 51 Zheng D, Wang T, Zhu X, Chen C, Ren T, Wang L, Zhang J. *Mol Syst Des Eng*, 2018, 3: 348–356
- 52 Wang T, Zheng D, Zhang J, Fan B, Ma Y, Ren T, Wang L, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 2574–2582
- 53 Xu F, Cheng W, Yao X, Sun J, Sun W, Zhang S. *Catal Lett*, 2017, 147: 1654–1664
- 54 Xu Y, Zhao Y, Zhang F, Wang Y, Li R, Xiang J, Liu Z. *Chem Commun*, 2021, 57: 8734–8737
- 55 Chen S, An R, Li Y, Zhu Y, Zhu X, Liu R, Li X, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 10112–10118
- 56 Elageed E, Chen B, Wang B, Zhang Y, Wu S, Liu X, Gao G. *Eur J Org Chem*, 2016, 2016: 3650–3656
- 57 Wang H, Zhao Y, Zhang F, Wu Y, Li R, Xiang J, Wang Z, Han B, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11850–11855
- 58 Qi C, Jiang H. *Chin J Org Chem*, 2020, 40: 2583–2584
- 59 Li K, Yan Y, Zhao J, Lei J, Jia X, Mushrif SH, Yang Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 32723–32734
- 60 Roy SR, Chakraborti AK. *Org Lett*, 2010, 12: 3866–3869
- 61 Parikh N, Kumar D, Roy SR, Chakraborti AK. *Chem Commun*, 2011, 47: 1797–1799
- 62 Sinha AK, Singh R, Kumar R. *Asian J Org Chem*, 2020, 9: 706–720
- 63 Kumar R, Saima R, Shard A, Andhare NH, Richa NH, Sinha AK. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 828–832
- 64 Li R, Zhao Y, Wang H, Xiang J, Wu Y, Yu B, Han B, Liu Z. *Chem Sci*, 2019, 10: 9822–9828
- 65 Li R, Wang Y, Zhao Y, Zhang F, Zeng W, Tang M, Xiang J, Zhang X, Han B, Liu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 14216–14223
- 66 Li R, Zhao Y, Wang H, Li D, Wu Y, Zhang H, Tang M, Liu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 2507–2514

Hydrogen bonding on ionic liquid reaction systems

Rongxiang Li^{1,2}, Yanfei Zhao^{1,2}, Zhimin Liu^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: liuzm@iccas.ac.cn)

Abstract: Ionic liquids are a kind of low-temperature molten salts composed of organic cations and inorganic/organic anions, with excellent functional designability. Hydrogen bonding exists widely in ionic liquid systems, and shows unique features due to the influence of electrostatic interaction. Therefore, the ionic liquids that can form hydrogen bond have been widely applied in chemical reactions. On the one hand, they can catalyze chemical reactions *via* hydrogen bonding, affording a series of green reaction routes to chemicals under metal-free conditions; on the other hand, they can regulate the reaction selectivity to produce the desired chemical in high yields. This article summarizes the advances on hydrogen bonding in ionic liquid reaction systems and its applications in chemical reactions in recent years. The development prospect is also discussed.

Keywords: ionic liquid, hydrogen bonding, hydrogen bond catalysis, hydrogen bond regulation, chemical reaction

doi: [10.1360/SSC-2022-0012](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0012)