离子液体调控化学反应研究进展

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: 2021-04-27; 接受日期: 2021-06-07; 网络版发表日期: 2021-10-08

国家自然科学基金(编号: 21890761, 21773266, 21533011)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, 兼具分子溶剂和融盐的特性, 在化学反应中既可作为反应介质, 又可起到催化和助催化作用. 本文总结了近年来本课题组在离子液体介导二氧化碳和纤维素及其平台分子转化、离子液体无金属催化炔醇水合反应和离子液体氢键催化化学反应中的研究进展, 并针对该领域存在的问题提出观点, 对发展前景进行了展望.

关键词 离子液体, 溶剂效应, 催化/助催化, 二氧化碳转化, 炔醇水合, 氢键催化

1 引言

离子液体, 亦称低温熔融盐, 是由有机阳离子和有机/无机阴离子组成, 在室温或近室温下呈液态的物质. 1914年, 第一种离子液体硝酸乙基铵问世, 但是由于其在空气中很不稳定且极易发生爆炸, 并未引起科学界的关注. 直到1992年, Wilkes研究组^[1]合成了具有优良耐水性和稳定性的二烷基咪唑类离子液体后, 关于离子液体的科学研究和技术研发才得以迅速发展, 成为当前化学研究的热点和前沿. 离子液体具有许多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、溶解能力强等特点. 尤其是, 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离子液体特定的功能或优化阴阳离子的搭配组合调控其性质. 与传统的分子溶剂相比, 离子液体具有内在的强静电场、特殊的氢键作用和可控的

酸碱性等特性, 由此形成特殊的“离子微环境”, 在化学反应中表现出优异的催化活性和选择性, 并显示出广阔的应用前景.

在化学反应中, 离子液体既可作为反应介质, 还可起到催化和助催化作用. 作为反应介质, 离子液体显示出独特的溶剂效应, 不仅能够有效溶解反应物, 促进反应物间及反应物与催化剂间的充分接触, 进而强化反应过程的传质、传热; 而且由于特殊的离子微环境, 可有效活化反应底物、改善催化剂活性及调控产物选择性等, 从而促进目标反应顺利进行. 用作催化剂或助催化剂, 主要是通过功能设计赋予离子液体不同的催化功能, 从而实现温和条件下的协同催化过程. 迄今, 离子液体已经广泛应用于催化二氧化碳(CO₂)转化反应^[2]、生物质转化反应^[3]、加氢反应^[4]、氧化反应^[5]、开环反应^[6]和水解反应^[7]等.

近年来, 本课题组设计和发展了多种阴阳离子协

引用格式: Zhao Y, Liu Z. Research progress on ionic liquid mediated chemical reactions. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1355–1364, doi: 10.1360/SSC-2021-0102

同作用的无金属离子液体催化体系、离子液体-金属耦合催化体系, 实现了温和条件下的可再生碳资源(CO_2 和生物质)转化、炔醇水合和醇脱水等化学反应, 获得了不同种类的化学品; 揭示了离子液体的特殊溶剂效应、离子液体阴阳离子、离子液体/金属催化剂对化学反应的协同作用机制. 本文概括了本课题组在离子液体催化反应体系方面的研究进展, 主要从离子液体介导 CO_2 化学转化、离子液体催化纤维素及其平台分子定向转化、离子液体催化炔醇水合反应、离子液体氢键催化4个方面进行阐述; 针对该领域存在的问题提出观点, 对发展前景进行了展望, 为系统地了解离子液体调控的化学转化提供参考和借鉴.

2 离子液体介导 CO_2 化学转化

CO_2 是主要的温室气体, 同时也是一种来源丰富、廉价易得、绿色无毒的可再生碳资源, 将其转化为高附加值的化学品和能源产品对实现碳达峰的目标和碳中和的愿景意义重大. 然而, CO_2 热力学稳定和动力学惰性, 其在温和条件下的清洁高效转化是挑战性课题. 本课题组基于离子液体的可设计性, 设计和遴选了一系列功能化离子液体, 通过构建离子液体阴阳离子协同作用的催化体系、离子液体/金属催化剂耦合催化体系, 实现了温和条件下乃至常温常压条件下 CO_2 的化学转化; 发展了合成苯并咪唑酮、喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮、环状碳酸酯、苯并咪唑、苯并噻唑、甲酰胺、甲基胺、甲酸和乙酸等重要化学品的新方法; 并揭示了离子液体对反应的影响规律和催化反应机制.

2.1 无金属离子液体催化 CO_2 化学转化

无金属催化 CO_2 化学转化, 可避免金属污染, 减少分离成本, 是一条绿色途径. CO_2 和有机胺类、腈类、环氧化合物、炔醇类等高能底物反应, 通过构筑C-N/C-O键合成重要化学品和药物中间体是 CO_2 转化利用的重要方面, 得到了广泛关注. 我们设计合成了一系列 CO_2 反应型离子液体(图1), 其单位点和多位点的有机阴离子(包括三氟乙醇阴离子、咪唑阴离子、羟基吡啶阴离子和嘧啶阴离子等)均可化学吸附 CO_2 形成相应的碳酸盐或氨基甲酸盐, 从而有效活化 CO_2 , 实现其在无金属、温和条件下的化学转化, 并获得重要

图1 CO_2 反应型离子液体的代表性阴离子结构
Figure 1 Representative anions in CO_2 -reactive ionic liquids.

的杂环化合物和甲酰胺等重要化学品.

(1) 喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮

喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮类化合物是重要的药物中间体和生物活性物质. CO_2 和邻氨基苯腈类化合物的环化反应是高效制备这类物质的绿色途径, 反应的原子经济性为100%, 得到了广泛研究. 韩布兴课题组^[8]研究发现在160℃, 以水为溶剂, 无催化剂条件下, 高压 CO_2 (14 MPa)能够与邻氨基苯腈类化合物反应生成喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮类化合物, 分离收率高达92%. 以乙酸根^[9]、酚类^[10]、唑类^[11-13]和丁二酰亚胺^[14]为阴离子的碱性离子液体由于阴阳离子的相互协同, 能够在相对温和条件下有效催化 CO_2 和邻氨基苯腈反应合成喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮.

我们通过超强碱1,8-二氮杂环[5,4,0]十一烯-7 (DBU)和弱质子给体三氟乙醇(TFE)的中和反应设计合成一种新型质子型离子液体([HDBU][TFE])^[15]. 该离子液体可在常温常压下高效吸收 CO_2 , 捕集容量高达1.01 mol/mol. [HDBU][TFE]充当反应介质和催化剂, 可实现常温常压下 CO_2 与邻氨基苯腈类化合物的反应, 生成一系列喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮衍生物, 分离收率高达97%. 核磁共振和红外光谱研究表明, 离子液体阴离子可化学吸收 CO_2 形成碳酸盐中间体, 离子液体的阴阳离子均可通过氢键作用活化邻氨基苯腈底物分子, 最终导致目标产物生成(图2).

(2) 环状碳酸酯

环状碳酸酯是重要的杂环化合物, 在有机合成中应用广泛. CO_2 和环氧丙烷反应合成环状碳酸酯是实现以 CO_2 为原料工业化生产化学品的有效途径之一. 近年来, 人们在离子液体催化 CO_2 与环氧化合物的环加成反应制备环状碳酸酯方面开展了大量工作, 取得了一系列富有特色的研究成果. Lamb课题组^[16]和Detrembleur课题组^[17]对这一领域的研究进展进行了全面

图2 [HDBU][TfE]催化CO₂和邻氨基苯腈反应合成喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮

Figure 2 [HDBU][TfE]-catalyzed synthesis of quinazoline-2,4-(1H,3H)-diones from CO₂ and 2-aminobenzonitriles.

综述.

我们以含羟基吡啶阴离子的季磷盐类离子液体如[Bu₄P][2-OP]、[Bu₄P][3-OP]、[Bu₄P][4-OP]为催化剂^[18],通过阴阳离子的协同催化可实现CO₂和环氧化合物在无金属、无卤素参与,常温常压下的化学反应.离子液体的催化活性和羟基吡啶阴离子上O位点位置相关,遵循如下顺序:[Bu₄P][2-OP]>[Bu₄P][3-OP]>[Bu₄P][4-OP].机理探究表明,[2-OP]阴离子上的O位点能够吸收CO₂形成碳酸盐从而活化CO₂,同时[Bu₄P]⁺阳离子通过配位作用活化环氧丙烷底物,随后阴阳离子协同作用催化二者反应生成环状碳酸酯(图3).

CO₂和炔丙醇反应是一条原子经济性为100%的合成α-亚甲基环状碳酸酯的绿色路线.迄今,一系列高活性催化体系,如TBA₂[WO₄]^[19]、ZnI₂/Et₃N^[20]、氮杂环卡宾^[21]、Ag₂WO₄/Ph₃P^[22]、[Bu₄P][2-MIm]^[11]、([DBUH][MIm]^[23]、AgOAc/[P₆₆₆₁₄][DEIm]^[24],可在相对温和条件下催化该反应.探寻高效催化体系,实现其在常温常压下和无金属条件下的化学转化极具挑战.

基于对离子液体催化体系的深入认识,我们设计合成了一系列以生物碱为阴离子、四丁基磷为阳离子的多位点离子液体^[25],实现了该反应在常温常压条件下的化学转化,高收率地获得了一系列α-亚甲基环状碳酸酯(图4).其中,[Bu₄P]₃[2,4-OPym-5-Ac]离子液体

图3 [Bu₄P][2-OP]催化CO₂和环氧化合物反应合成环状碳酸酯(网络版彩图)

Figure 3 [Bu₄P][2-OP]-catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides (color online).

图4 [Bu₄P]₃[2,4-OPym-5-Ac]催化CO₂和炔丙醇反应合成α-亚甲基环状碳酸酯(网络版彩图)

Figure 4 [Bu₄P]₃[2,4-OPym-5-Ac]-catalyzed synthesis of α-alkylidene cyclic carbonates from CO₂ and propargylic alcohols (color online).

显示出最好的催化效果,产物收率可达90%以上.研究表明,在合适的pK_{a1}范围内,离子液体通过多个电负性位点,高效吸附并活化CO₂,形成多碳酸盐中间体;同时,阴离子通过氢键作用活化炔丙醇中的羟基氢,并通过诱导效应活化炔碳键,促进活性中间体亲核进攻底

物, 继而生成产物. 此外, $[\text{Bu}_4\text{P}]_3[2,4\text{-OPym-5-Ac}]$ 循环使用5次后, 活性仍可保持. 这类多位点离子液体为实现 CO_2 的绿色高效转化提供了新途径.

(3) 苯并咪唑酮

苯并咪唑酮及其衍生物用途广泛, 主要用作有机颜料中间体. CO_2 和邻苯二胺的直接羰基化反应是合成苯并咪唑酮的绿色途径. Kamata等^[19]报道了以*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂、钨酸盐 $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$ 为催化剂, 在 140°C 下催化 CO_2 和邻苯二胺反应合成苯并咪唑酮的新方法.

我们合成了一系列以 $[\text{HDBU}]^+$ 为阳离子、羧酸盐为阴离子的碱性离子液体以其催化 CO_2 与邻苯二胺的反应^[26]. 其中, 以乙酸根为阴离子的离子液体 $[\text{HDBU}][\text{OAc}]$ 能在 120°C , 无溶剂条件下有效催化该反应生成苯并咪唑酮, 产物分离收率高达97%; 并且该催化体系也显示出广泛的底物适用性和官能团兼容性. 机理研究表明, 离子液体的阳离子活化 CO_2 , 而阴离子活化邻苯二胺, 阴阳离子协同作用, 实现温和条件下 CO_2 的活化转化(图5). 此外, $[\text{HDBU}][\text{OAc}]$ 还可实现 CO_2 与邻巯基苯胺的反应制备苯并噻唑酮, 开辟了一条苯并噻唑酮的绿色合成途径. 此外, 离子液体 $[\text{Bu}_4\text{P}][2\text{-MIm}]$ ^[11]也能实现常压温和条件下 CO_2 邻苯二胺和2-氨基苯硫酚类化合物合成一系列重要含氧杂环化合物.

(4) 甲酰胺

N-甲酰胺类化合物是用途广泛的化学品, 通常由一氧化碳(CO)和有机胺的羰基化反应合成. 有机胺与 CO_2 /还原剂的三组分反应是合成甲酰胺的绿色路线, 具有重要的应用前景. 以氢硅烷为还原剂, 可使有机胺的甲酰化反应在相对温和的条件下进行, 近年来涌现了大量的研究工作. 我们以1-丁基-3-甲基咪唑氯盐离子液体 $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ 为催化剂^[27], 在常温, CO_2 压力为1 MPa条件下, 可实现一系列芳香胺/脂肪胺类与 CO_2 和苯硅烷的甲酰化反应, 高收率地获得一系列甲酰胺化合物. 机理研究表明, 离子液体阴阳离子相互协同, 一方面活化苯硅烷的 Si-H 键促进其与 CO_2 反应生成甲酸硅酯中间体, 另一方面通过氢键作用活化有机胺, 最终导致产物生成(图6). 此外, $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ 催化剂的稳定性优良, 重复使用5次后催化活性保持不变. 在上述体系的基础上, 我们以 $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ 为催化剂和溶剂^[28], 在常温下一锅法实现了 CO_2 、伯胺、醛和苯硅烷的还原胺化反应, 从而发展了一条简单、高效、普

图5 $[\text{HDBU}][\text{OAc}]$ 催化 CO_2 和邻苯二胺反应合成苯并咪唑酮(网络版彩图)

Figure 5 $[\text{HDBU}][\text{OAc}]$ -catalyzed synthesis of benzimidazolones from CO_2 and *o*-phenylenedimines (color online).

图6 $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ 催化有机胺与 CO_2/H_2 合成甲酰胺(网络版彩图)

Figure 6 $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ -catalyzed *N*-formylation of amines with CO_2 and H_2 (color online).

适性地合成不对称*N,N*-双取代甲酰胺的新路线.

(5) 苯并噻(咪)唑

苯并噻(咪)唑由于其独特的生物活性和药物活性, 是一类非常重要的医药和化工中间体. 传统方法是通过2-氨基苯硫醇/邻苯二胺和羰基化合物的缩合反应来制备这类化合物, 反应条件相对苛刻. 以氢硅烷为还原剂, 2-氨基苯硫醇/邻苯二胺和 CO_2 的还原环化反应是合成这类化合物的新途径. 我们以常用的咪唑类离子液体(如1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐, $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$)为催化剂^[29], 在常温、较低 CO_2 压力(0.5 MPa)、无金属

和添加剂的温和条件下, 实现了高效催化2-氨基苯硫醇类化合物/邻苯二胺类化合物与CO₂和氢硅烷的环化反应, 高收率地合成一系列含不同取代基的苯并噻(咪)唑类化合物. 可能的反应机理如图7所示. [BMIm][OAc]离子液体是多功能催化剂, 可分别活化CO₂和氢硅烷得到中间体A和B, 两者反应生成甲酸硅酯活性中间体; 同时离子液体阴离子通过氢键作用活化底物2-氨基苯硫醇/邻苯二胺, 增强了底物中氨基N原子对中间体C中碳原子的亲核进攻能力, 反应后生成中间体E, E发生分子内亲核加成, 脱除一分子水, 生成目标产物G.

2.2 离子液体-金属耦合催化CO₂还原转化

以氢气为氢源, CO₂参与的还原反应是CO₂资源化利用的另一重要方向, 受到了广泛重视. 对于这种类型的反应来说, 催化剂不仅需要具有活化CO₂的能力, 还需要具备合适的能力将氢气解离活化为吸附态的氢. 这两方面与催化剂电子结构紧密相关. 离子液体具有灵活多样的化学可修饰性以及阴、阳离子两个可修饰平台, 能够通过对其结构合理的设计, 与金属化合物、纳米金属等耦合协同活化CO₂、H₂分子以及活化另一底物分子, 进而实现相关转化. 反应过程中离子液体发挥多重作用: 吸附活化CO₂, 通过氢键作用活化反应底物或稳定反应产物; 与金属催化剂作用, 改变其电子结构, 进而影响其催化性能.

根据还原程度的不同, CO₂直接加氢可以获得CO、甲酸、CH₄、甲醇、乙醇和长链烷烃等. 韩布兴课题组^[30]以[HMIm][BF₄]为溶剂, Ru₃(CO)₁₂为催化剂, 在80℃的温和条件下实现了逆水煤气变换生成CO. Branco课题组^[31]以离子液体[OMIm][NTf₂]稳定的金属Ru纳米颗粒为催化剂, 在150℃、H₂和CO₂压力分别为4 MPa反应条件下, 实现了CO₂加氢制CH₄, 甲烷收率为69%. Dupont课题组^[32]报道了在不同的离子液体中RuFe纳米粒子可催化CO₂直接加氢制备甲酸和长链烷烃类. 以碱性离子液体([BMIm][OAc])为介质时, 反应生成甲酸; 以疏水性离子液体[BMIm][NTf₂]为介质时, 产物为长链烷烃类.

我们构建了基于离子液体的均相催化体系, 在1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIm][PF₆])离子液体中, 通过Pd(PtBu)₃-FeCl₂与配体4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲氧基杂蒽(Xantphos)^[33], 在180℃下实现催化

CO₂选择性加氢为C₂~C₄烷烃, 即乙烷、丙烷和丁烷, C₂~C₄烷烃选择性高达98.3%, 时空产率高达180.2 C·mmol/(L·h) (图8). 当以[BMIm][Cl]为反应介质时, 产物主要为甲醇. 机理研究表明, [BMIm][PF₆]和Xantphos耦合使得Pd-Fe催化剂能够同时活化CO₂和H₂, 形成[HPd(PtBu)(BMIm-COO((BMIm)(PF₆)Fe)]⁺中间体, 从而催化CO₂加氢形成C₂~C₄烷烃. 针对无碱添加条件下CO₂与H₂反应制备游离甲酸, 我们构建了Pd/C-[BMIm][OAc]耦合异相体系^[34]. 在反应过程中, [BMIm][OAc]发挥多重作用, 不仅吸附在Pd/C表面, 吸附并活化CO₂, 并调节金属Pd的电子密度进而促进对CO₂和H₂的还原, 还能够通过氢键作用稳定生成的甲酸, 从而抑制甲酸的逆反应.

针对有机胺与CO₂/H₂的N-甲酰化反应, 我们构建了多种离子液体-金属催化剂耦合体系, 如Ru/C-[BMIm][OAc]耦合体系^[35]和[CuCl]-[Ch][Im]耦合体系^[36], 可实现温和条件下的甲酰胺的高效合成. 这些

图7 [BMIm][OAc]催化苯并噻(咪)唑合成(网络版彩图)
Figure 7 [BMIm][OAc]-catalyzed synthesis of various benzothiazoles and benzimidazoles (color online).

图8 离子液体体系中CO₂加氢制C₂~C₄烷烃
Figure 8 Synthesis of hydrocarbons from CO₂ hydrogenation over ionic liquid-based catalytic system.

催化体系具有良好的底物普适性, 对多种胺均具有良好的催化效果. 使用不同催化剂时, CO_2/H_2 和有机胺类反应通常产生 N -甲酰化或 N -甲基化化合物.

最近, 我们通过构建1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$)-Pd/C耦合催化体系^[37], 通过简单地调节反应温度可实现 CO_2/H_2 和环胺选择性地合成甲酰胺、1,2-双(N -杂环)乙烷和甲基胺(图9). 研究发现, $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 可以与甲酰胺反应形成 $[\text{BMIm}]^+$ -甲酰胺加合物, 进而与Pd/C耦合共同催化 H_2 条件下, 甲酰胺的McMurry偶联, 获得1,2-双(N -杂环)乙烷. 此外, $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ -Pd/C还可以进一步催化1,2-双(N -杂环)乙烷氢解获得甲基胺. 这项工作发展了生产甲基胺的新路径, 开辟了由 CO_2/H_2 和环胺反应合成1,2-双(N -杂环)乙烷的新途径. 随后, 基于Lewis碱性离子液体能够活化芳香环和 CO_2 , 我们将 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 调整为四丁基磷丁二酰亚胺离子液体 $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{Suc}]$ 与Pd/C催化剂耦合^[38], 发展了温和条件下 sp^2 -含氮化合物和 CO_2/H_2 的还原功能化合成甲酰胺的新策略, 获得了多种甲酰胺化合物. $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{Suc}]$ 离子液体不仅能够与 CO_2 反应形成氨基甲酸盐进而活化 CO_2 , 通过氢键作用活化 N -杂芳环底物和胺类底物, 而且还能够向金属Pd提供电子从而提高其催化活性, 进而促进反应顺利进行.

乙酸是一种重要的化学品, 工业上通常通过甲醇与CO的羰基化反应来获得, 由可再生碳资源合成乙酸的研究相对较少. 韩布兴课题组^[39]报道了以Ru-Rh双金属为催化剂、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)为溶剂、LiI为助剂、咪唑为配体组成的催化体系实现甲醇、 CO_2 和 H_2 三组分反应合成乙酸的新途径. 我们报道了一种从木质素和 CO_2/H_2 中生产乙酸的新策略^[40], 在相对温和的条件下($120\sim 180^\circ\text{C}$, $1\sim 6\text{ MPa}$), 以 $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ 为溶剂, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - RhI_3 为催化剂, LiI和 LiBF_4 为助剂, 木质素模型化合物苯甲醚与 CO_2/H_2 反应制备乙酸, 其最高收率可达94%.

机理研究表明, 在 $[\text{BF}_4]^-$ 促进下, 苯甲醚与LiI反应生成 CH_3I 和酚锂; 在反应条件下离子液体阳离子 $[\text{BMIm}]^+$ 与 RhI_3 结合生成 $[\text{BMIm}]^+ \cdot \text{RhI}_3$ 物种, 而 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 解离为 $\text{Ru}(\text{CO})_{n(n=1\sim 4)}$ 配合物形式, 与 I^- 离子结合生成 $\text{I}^- \cdot \text{Ru}(\text{CO})_{n(n=1\sim 4)}$ 物种; 离子液体稳定的 Ru^* 和 Rh^* 协同催化 CH_3I 与 CO_2/H_2 反应, 生成乙酸(图10). 此外, 采用该催化体系, 由1 g木质素与 CO_2/H_2 反应便可制得0.17 g乙酸. 催化剂循环使用5次后, 乙酸的产率

图9 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ -Pd/C催化环胺和 CO_2/H_2 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 9 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ -Pd/C catalyzed selective synthesis of formamides, 1,2-bis(N -heterocyclic)ethanes and methylamines from cyclic amines and CO_2/H_2 (color online).

图10 离子液体体系催化木质素和 CO_2/H_2 反应合成乙酸(网络版彩图)

Figure 10 Synthesis of renewable acetic acid from lignin and CO_2/H_2 over an ionic liquid-based catalytic system (color online).

基本保持不变, 表明该催化体系稳定、可循环使用. 随后, 韩布兴课题组^[30]发现通过调控离子液体和金属催化剂的搭配组合, 即以 $[\text{HMI}][\text{BF}_4]$ 为溶剂, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ 为催化剂, LiI为助剂, 可以在 140°C 温和条件下实现该反应.

3 离子液体催化纤维素及其平台分子定向转化

纤维素是自然界中储量丰富的可再生碳资源, 将其转为能源产品和化学品对可持续发展具有重要意义. 由于纤维素的结构非常致密, 不溶于水, 也不溶于

绝大多数的有机溶剂, 因此针对于纤维素的转化目前主要集中在高温水和离子液体中进行. 针对水相有氧条件下纤维素转化制甲酸, 我们设计合成了多种阳离子上含磺酸基团, 阴离子为 $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ 杂多酸基的功能离子液体^[41], 阳离子的化学结构式如图11所示. 这类离子液体是一种双功能催化剂, 具备催化纤维素水解生成葡萄糖和催化葡萄糖氧化制备甲酸的功能. 通过改变离子液体的阳离子可调控甲酸收率. $[\text{MIMPS}]_3\text{-HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 显示出最好的催化活性和甲酸选择性, 在 180°C 、氧气压力为1 MPa条件下, 甲酸收率可达51.3%, 反应体系中甲酸浓度可达10%以上. Lee等^[42]研究发现以 $[\text{PyBS}]_3\text{PV}^2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 离子液体为催化剂, 水为反应介质, 纤维二糖在 150°C 和氧气压力为3 MPa条件下反应3 h后完全转化, 主要产物为乙酰丙酸和甲酸, 产率分别为46.3%和26.1%.

乙酰丙酸(LA)是重要的纤维素平台分子, 其温和条件下化学转化为化学品具有重要意义. 乙酰丙酸和有机胺/氢硅烷三组分反应是合成吡咯烷酮的绿色途径. 针对该反应, 我们设计合成了一系列乳酸盐室温离子液体^[43], 以其为催化剂和溶剂可实现无金属条件下高效催化乙酰丙酸还原胺化, 高收率地获得一系列吡咯烷酮化合物. 其中, 1-丁基-3-甲基咪唑乳酸盐 $[\text{BMIm}][\text{Lac}]$ 对一系列带有给电子和吸电子基团的芳香胺和脂肪胺均显示出优异的催化活性, 并且带有给电子基团的芳香胺的活性要高于带有吸电子基团的芳香胺. 机理研究表明, 离子液体阴离子中的羟基和羧基的存在对活化氢硅烷至关重要, 同时离子液体还促进了环化的进行.

4 离子液体无金属催化炔醇水合反应

α -羟基酮类化合物是一类非常重要的有机化合物, 其广泛存在于生物活性化合物和合成药物的分子骨架之中. 炔醇水合反应是简单易行、原子经济性好的合成 α -羟基酮类化合物的方法. 传统催化体系主要

图 11 杂多酸基离子液体的有机阳离子结构

Figure 11 Organic cationic structure of heteropoly acid based ionic liquids.

是基于有毒的汞金属或昂贵的贵金属催化剂, 反应体系中通常需要强酸或强碱以及有机配体等, 并且会发生Meyer-Schuster和Rupe重排等副反应.

CO_2 在化学反应中通常是作为反应物和溶剂, 我们发现咪唑阴离子型离子液体能够在常压 CO_2 气氛下有效地催化炔醇水合反应^[44]. CO_2 和离子液体相互协同缺一不可, 并且离子液体的阴阳离子结构对水合反应产率影响极大(图12). 在最优条件下, 考察了一系列含不同取代基的炔醇水合反应, 均能得到相应的 α -羟基酮, 且离子液体重复使用5次, 活性没有明显降低. 核磁 ^{13}C 谱表明, 离子液体的阴离子能够活化 CO_2 形成氨基甲酸盐中间体, 在水合反应体系中也检测到这一关键中间体, 通过对比实验发现此类离子液体能够催化 CO_2 与炔醇在常压温和条件下反应生成 α -亚烷基环状碳酸酯, 该酯又可以在离子液体作用下快速水解生成 α -羟基酮, 并释放出 CO_2 .

随后, Verpoort课题组^[45]基于过渡金属Ag活化 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键和离子液体活化 CO_2 的理念, 针对此类反应构建了 $\text{AgOAc}/[\text{EMIm}][\text{OAc}]$ 耦合体系, 可实现常压 CO_2 气氛下炔醇水合合成 α -羟基酮类化合物. 在 $[\text{EMIm}][\text{OAc}]$ 协同作用下, 0.005~0.25 mol% AgOAc用量即可使反应高效进行. 王从敏课题组^[46]将一系列咪唑阴离

图 12 离子液体/ CO_2 催化炔醇水合反应

Figure 12 Hydration of various propargylic alcohols over IL/ CO_2 catalyst.

子型碱性离子液体, 如[HDBU][BenIm]和[N₄₄₄₄][BenIm], 应用于CO₂促进的二炔醇的水合反应, 获得了一系列3(2H)-呋喃酮。核磁表征和量子化学计算表明离子液体阴离子碱性在催化反应过程中扮演重要角色, 进而与阳离子相互协同促进反应发生。

5 离子液体氢键催化反应

氢键作用广泛存在于离子液体体系中, 由于静电作用的影响, 其氢键作用强于分子体系的氢键。韩布兴课题组^[47,48]充分利用离子液体氢键这一特点, 以[EMIm][OAc]为催化剂和溶剂, 氧气为氧化剂, 成功实现了无金属条件下氢键催化醇的高效氧化自酯化和交叉酯化, 从而可获得一系列酯类化合物。机理研究表明, 离子液体阴阳离子可分别与醇羟基氢和羟基氧之间形成很强的分子间氢键, 对醇类底物起到关键的活化作用, 进而催化氧化醇类底物转化为醛类中间体。同时, 离子液体还可以作为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, 高选择性地将醇类化合物氧化转化为酯类产物。

我们发现1-丁基磺酸-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐[SO₃H-BMIm][OTf]的阴、阳离子可分别与脂肪二醚的C-O-C键及与另一醚键两个C上的H形成三对氢键^[49,50], 从而活化脂肪醚环化经过环状氧鎓离子中间体, 进而实现无金属条件下脂肪醚类化合物闭环复分解反应, 可高效合成一系列含氧杂环化合物(图13)。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。动力学实验和同位素实验探究表明, 由于[SO₃H-BMIm][OTf]与底物完全不互溶, 界面效应对反应速率有着很重要的影响。并且, 产物含氧杂环化合物与[SO₃H-BMIm][OTf]也互不相溶, 通过简单的相分离即可实现离子液体和产物的有效分离。此外, [SO₃H-BMIm][OTf]具有良好的底物普适性, 特别是也适用于药物合成中广泛使用的对甲苯磺酰基吗啉和对硝基苯磺酰基保护的咪啉, 具有广阔的应用前景。

最近, 我们发展了温和条件下离子液体[HO-BMIm][OTf]氢键催化一元醇分子间脱水 and 二元醇分子内脱水获得对称醚和环醚的新方法^[51]。[HO-BMIm]⁺阳离子作为氢键供体可活化醇的C-OH键, 而阴离子[OTf]⁻作为氢键受体可活化另一醇羟基的O-H

图13 [SO₃H-BMIm][OTf]催化脂肪醚C-O/C-O键闭环复分解反应(网络版彩图)

Figure 13 [SO₃H-BMIm][OTf]-catalyzed ring-closing C-O/C-O metathesis of aliphatic ethers (color online).

键; 两种氢键作用协同催化, 在无金属、无酸且温和条件下高效催化醇类化合物脱水合成醚类化合物。值得一提的是, 由于[HO-BMIm][OTf]与醇类反应物互溶而与醚类产物不互溶, 反应可实现均相反应异相分离, 并且离子液体循环利用5次后催化活性没有明显降低。该方法具有广泛普适性, 不腐蚀, 无副产物, 成为继布朗斯特酸和路易斯酸催化之后的一种醇脱水制醚的绿色方法, 具有一定工业应用价值。

6 总结与展望

综上所述, 离子液体作为一种绿色介质, 尤其是其特殊的“离子微环境”在调控化学反应中显示出独特优势。离子液体催化体系中, 多种特殊结构和相互作用共存、协同, 不仅可以实现温和、无金属条件下的化学转化, 还可以与金属催化剂耦合调控化学反应, 实现化学品的精准合成。目前, 离子液体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。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) 化学反应过程涉及多元复杂体系, 其相行为、微观结构和性质变化及分子间相互作用等直接影响化学反应过程。为此, 需要将先进的实验手段与模拟计算

方法相结合, 揭示离子液体结构和性质对化学反应过程的影响规律和调控机制, 为离子液体进一步应用提供科学依据.

(3) 离子液体在促进CO₂、生物质等碳资源转化方面发挥着独特优势, 可实现CO₂活化和生物质分子

的定向转化. 但由于反应的广泛性和复杂性, 仍有大量问题亟待解决, 因此离子液体在CO₂和生物质转化方面的应用研究仍将是本领域的热点.

(4) 关于离子液体技术的研发和应用, 目前尚处于初级阶段. 今后应加大研究, 促进相关技术和产业发展.

参考文献

- 1 Wilkes JS, Zaworotko MJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 965
- 2 Wang H, Wu YY, Zhao YF, Liu ZM. *Acta Phys Chim Sin*, 2021, 37: 2010022 (in Chinese) [王欢, 吴云雁, 赵燕飞, 刘志敏. 物理化学学报, 2021, 37: 2010022]
- 3 Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2017, 117: 6834–6880
- 4 Chacón G, Dupont J. *ChemCatChem*, 2019, 11: 333–341
- 5 Dai C, Zhang J, Huang C, Lei Z. *Chem Rev*, 2017, 117: 6929–6983
- 6 Liu YM, Zhou Y, Gong WQ, Li ZM, Wang CL, Tao DJ. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 147–153
- 7 Hui W, Zhou Y, Dong Y, Cao ZJ, He FQ, Cai MZ, Tao DJ. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 49–55
- 8 Ma J, Han B, Song J, Hu J, Lu W, Yang D, Zhang Z, Jiang T, Hou M. *Green Chem*, 2013, 15: 1485–1489
- 9 Lu W, Ma J, Hu J, Song J, Zhang Z, Yang G, Han B. *Green Chem*, 2014, 16: 221–225
- 10 Zhu A, Tang M, Lv Q, Li L, Bai S, Li Q, Feng W, Li Q, Wang J. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 500–506
- 11 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
- 12 Liu F, Ping R, Gu Y, Zhao P, Liu B, Gao J, Liu M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 2910–2918
- 13 Shi G, Chen K, Wang Y, Li H, Wang C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 5760–5765
- 14 Liu F, Ping R, Zhao P, Gu Y, Gao J, Liu M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 13517–13522
- 15 Zhao Y, Yu B, Yang Z, Zhang H, Hao L, Gao X, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5922–5925
- 16 Guo L, Lamb KJ, North M. *Green Chem*, 2021, 23: 77–118
- 17 Alves M, Grignard B, Mereau R, Jerome C, Tassaing T, Detrembleur C. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 2651–2684
- 18 Yuan G, Zhao Y, Wu Y, Li R, Chen Y, Xu D, Liu Z. *Sci China Chem*, 2017, 60: 958–963
- 19 Kimura T, Kamata K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6700–6703
- 20 Hu J, Ma J, Zhu Q, Qian Q, Han H, Mei Q, Han B. *Green Chem*, 2016, 18: 382–385
- 21 Zhou H, Wang GX, Lu XB. *Asian J Org Chem*, 2017, 6: 1264–1269
- 22 Song QW, Chen WQ, Ma R, Yu A, Li QY, Chang Y, He LN. *ChemSusChem*, 2015, 8: 821–827
- 23 Qiu J, Zhao Y, Li Z, Wang H, Fan M, Wang J. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1120–1127
- 24 Chen K, Shi G, Dao R, Mei K, Zhou X, Li H, Wang C. *Chem Commun*, 2016, 52: 7830–7833
- 25 Wu Y, Zhao Y, Li R, Yu B, Chen Y, Liu X, Wu C, Luo X, Liu Z. *ACS Catal*, 2017, 7: 6251–6255
- 26 Yu B, Zhang H, Zhao Y, Chen S, Xu J, Hao L, Liu Z. *ACS Catal*, 2013, 3: 2076–2082
- 27 Hao L, Zhao Y, Yu B, Yang Z, Zhang H, Han B, Gao X, Liu Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 4989–4993
- 28 Ke Z, Hao L, Gao X, Zhang H, Zhao Y, Yu B, Yang Z, Chen Y, Liu Z. *Chem Eur J*, 2017, 23: 9721–9725
- 29 Gao X, Yu B, Yang Z, Zhao Y, Zhang H, Hao L, Han B, Liu Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 6648–6652
- 30 Shen X, Meng Q, Dong M, Xiang J, Li S, Liu H, Han B. *ChemSusChem*, 2019, 12: 5149–5156
- 31 Melo CI, Szczepańska A, Bogel-Lukasik E, Nunes da Ponte M, Branco LC. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1081–1084
- 32 Qadir MI, Weiland A, Fernandes JA, de Pedro I, Vieira BJC, Waerenborgh JC, Dupont J. *ACS Catal*, 2018, 8: 1621–1627
- 33 Wang H, Zhao Y, Wu Y, Li R, Zhang H, Yu B, Zhang F, Xiang J, Wang Z, Liu Z. *ChemSusChem*, 2019, 12: 4390–4394
- 34 Wu Y, Zhao Y, Wang H, Yu B, Yu X, Zhang H, Liu Z. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 6333–6339
- 35 Wu Y, Zhao Y, Li R, Wang H, Liu Z. *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 299–305 (in Chinese) [吴云雁, 赵燕飞, 李瑞鹏, 王欢, 刘志敏. 中国科学: 化学, 2020, 50: 299–305]

- 36 Li R, Zhao Y, Li Z, Wu Y, Wang J, Liu Z. *Sci China Chem*, 2019, 62: 256–261
- 37 Li R, Zhao Y, Wang H, Xiang J, Wu Y, Yu B, Han B, Liu Z. *Chem Sci*, 2019, 10: 9822–9828
- 38 Li R, Zhao Y, Wang H, Li D, Wu Y, Zhang H, Tang M, Liu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 2507–2514
- 39 Qian Q, Zhang J, Cui M, Han B. *Nat Commun*, 2016, 7: 11481
- 40 Wang H, Zhao Y, Ke Z, Yu B, Li R, Wu Y, Wang Z, Han J, Liu Z. *Chem Commun*, 2019, 55: 3069–3072
- 41 Xu J, Zhang H, Zhao Y, Yang Z, Yu B, Xu H, Liu Z. *Green Chem*, 2014, 16: 4931–4935
- 42 Li K, Bai L, Amaniampong PN, Jia X, Lee JM, Yang Y. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2670–2677
- 43 Wu C, Zhang H, Yu B, Chen Y, Ke Z, Guo S, Liu Z. *ACS Catal*, 2017, 7: 7772–7776
- 44 Zhao Y, Yang Z, Yu B, Zhang H, Xu H, Hao L, Han B, Liu Z. *Chem Sci*, 2015, 6: 2297–2301
- 45 Li D, Gong Y, Du M, Bu C, Chen C, Chaemcheun S, Hu J, Zhang Y, Yuan Y, Verpoort F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 8148–8155
- 46 Chen K, Shi G, Zhang W, Li H, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14198–14201
- 47 Liu MY, Zhang ZR, Liu HZ, Xie ZB, Mei QQ, Han BX. *Sci Adv*, 2018, 4: 8
- 48 Liu Z. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 792–793 (in Chinese) [刘志敏. 物理化学学报, 2019, 35: 792–793]
- 49 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
- 50 Qi C, Jiang H. *Chin J Org Chem*, 2020, 40: 2583–2584 (in Chinese) [戚朝荣, 江焕峰. 有机化学, 2020, 40: 2583–2584]
- 51 Wang H, Zhao Y, Zhang F, Ke Z, Han B, Xiang J, Wang Z, Liu Z. *Sci Adv*, 2021, 7: eabg0396

Research progress on ionic liquid mediated chemical reactions

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 liquid is a low-temperature molten salt composed of organic cation and inorganic/organic anion, which has the characteristics of molecular solvent and salt. It can be used as a reaction medium in chemical reactions, and also plays a catalytic or co-catalytic role. In this paper, the research progress of our group in recent years including ionic liquid-mediated transformation of renewable carbon resources, ionic liquid-catalyzed hydration of propargylic alcohols under metal-free conditions, and ionic liquid hydrogen bonding-catalyzed chemical reaction was summarized. The problems that still exist in this field were addressed and the development prospect was also presented.

Keywords: ionic liquid, solvent effect, catalysis/cocatalysis, CO₂ transformation, hydration of propargylic alcohols, hydrogen bonding catalysis

doi: [10.1360/SSC-2021-0102](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0102)