

离子液体的量化计算及分子动力学模拟研究进展

吴丽^{1,2}, 李臻^{1*}, 王芳¹, 陈静¹, 夏春谷¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词: 离子液体; 量子化学计算; 分子动力学模拟

中图分类号: O641

文献标识码: A

离子液体是由有机阳离子和无机/有机阴离子构成的盐类, 一般在室温或接近于室温下呈液态, 因此常被称为室温离子液体(RTIL). 依据不同的划分标准, 离子液体有多种分类方式: 根据年代的不同可将离子液体分为第一代、第二代及第三代离子液体, 例如: 烷基咪唑和烷基吡啶的金属卤化物盐等^[1]; 根据阳离子的不同可将离子液体分为季磷盐类、季铵盐类、咪唑类、噻唑类^[2]、吡啶类、三氮唑类、胍盐类^[3]、噻唑啉类^[4]等. 由于离子液体具有高热稳定性、可忽略的蒸气压及较宽的液态温度区间等很多其它物质不可比拟的优良性能, 近年来备受国际学术界和工业界关注^[5-9]. 大量的实验研究表明, 离子液体不仅有望成为潜在的绿色溶剂应用到绿色化学中, 还可以用作功能介质或材料, 如离子液体 CO₂ 捕获剂^[10]、离子液体储氢材料^[11]、离子液体高能材料^[12]、离子液体电解质^[13]等应用到材料科学或电化学领域中; 此外, 离子液体也可以用作催化剂催化许多重要的有机反应, 如 Diels-Alder 反应^[14], Sakurai 反应^[15] 及环加成反应^[16]等.

离子液体由阴阳离子组成的结构特点, 使其拥有许多传统溶剂不具备的独特性能. 如何从本质上了解阴阳离子的相互作用规律, 弄清离子对结构对其理化性质、催化性能的影响是当前急需解决的课题之一. 理论化学计算能够从电子、分子水平上对离子液体的微观结构、物化性质及动态过程等方面提供重要的信息, 这有效弥补了实验手段的不足, 加深了人们在微观层次上对离子液体的认识, 为功能化离子液体的构筑提供了重要的理论依据.

目前用于研究离子液体体系的理论计算方法主要有: 量子力学方法(QM), 分子动力学模拟方法(MD), 蒙特卡罗模拟及粗粒模型模拟等, 其中 QM 方法及 MD 模拟方法在离子液体体系的理论计算研究中最为常用的计算方法. QM 方法是通过近似的求解薛定谔方程得到分子的势能面及电子运动波函数, 进而通过计算得到分子的键能、几何构型、标准生成焓、偶极矩及电荷分布等性质. 在 QM 计算中常用到的方法有: 从头算方法、半经验分子轨道法, 密度泛函方法(DFT)及含时密度泛函法等. QM 方法可以从微观角度描述原子核和电子的运动规律, 该方法所计算的体系为平衡态单分子体系或由几个小分子构成的简单体系. QM 方法不能用于计算多分子构成的复杂体系, 如由很多离子液体分子构成的复杂体系的计算研究; 此外, QM 方法也不能用于动力学过程及温度和压力有变化的体系的研究. MD 模拟方法依赖于力场的建立, 它是一种建立在经典力学基础上的模拟方法. MD 方法通过采用原子间的相互作用势来模拟分子间的运动, 之后通过解运动方程得到分子在不同时刻的动量、位置及周期边界条件进而来模拟实际的运动体系^[17]. MD 模拟方法可以研究多分子的复杂体系, 如由多个离子液体分子构成的复杂体系的运动行为的研究.

近年来, 人们利用量子化学计算及分子动力学模拟的方法已对离子液体进行了大量的研究, 我们重点从量化计算和分子动力学模拟分别在离子液体的微观结构、构效关系、与若干物质的相互作用及催化机理等四个方面的应用研究进行了综述, 以期

收稿日期: 2012-05-24; 修回日期: 2012-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金(21133011), 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB201404)和十二五国家科技支撑重点项目(2011BAE17B00).

作者简介: 吴丽, 女, 生于 1988 年, 硕士.

* 通讯联系人, zhenli@licp.cas.cn.

对离子液体的量化计算及分子动力学模拟研究进展有较全面的了解。

1 离子液体微观结构

物质的微观结构决定了其宏观性质, 弄清物质的微观结构是了解其性质的根本. 离子液体独特的理化性质往往来源于由阴阳离子组成的结构特点, 因此, 研究离子液体的微观结构是了解离子液体物化性质、催化性能的基础. 量子化学计算能够对气态离子对的微观结构进行精确的研究, 并可以获取分子能量、分子轨道、电荷布居、电子密度、热力学性质、振动频率、红外和拉曼光谱等信息. 分子动力学模拟则可以研究不同温度和压力下离子液体的微观结构, 获取平衡参数、输运性质等信息.

离子液体由有机阳离子和无机/有机阴离子构成, 根据阳离子的不同可将离子液体分为季磷盐类、季铵盐类、咪唑类、噻唑类^[2]、吡啶类、三氮唑类、胍盐类^[3]、噻唑啉类^[4]等. 量子化学计算及分子动力学模拟已经应用到了多种离子液体结构的研究当中, 其中, 研究最多且最全面的离子液体体系为咪唑类离子液体. 以下对量化计算及分子动力学模拟分别在咪唑类离子液体和非咪唑类离子液体结构特征方面的研究进展做了阐述.

1.1 咪唑类离子液体

Hunt 等^[19]利用 B3LYP 和 MP2 方法在 6-31++G(d,p) 基组水平上, 通过计算电荷密度、自然键轨道(NBO)及离域分子轨道研究了 1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体([C₄mim][Cl])的电子结构. 通过计算发现 C₄mim⁺阳离子的电子结构为: 咪唑环上 C₄和 C₅ 形成双键, N₁-C₂-N₃ 形成三中心四电子的离域区间, 如图 1 所示. 在咪唑环上能发生作用的位置为正电性较强的 C₂ 区域以及在环上方和下方形成的 π 电子区域. 此外, Cl⁻能与咪唑环中 2 位碳上的氢及 4,5 位碳上的氢形成氢键作用, 得到较稳定的构型. Meng 等人^[20]利用半经验方法(AM1 和 PM3)计算了[C₄mim][PF₆]离子对的结构和阴阳离子的结合能, 分析了阳离子和阴离子之间的氢键作用, 同时也验证了咪唑环 2 位碳上的氢给质子能力较强的结论.

结构相似的 1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体 [bmim][I]、[bmim][Cl] 和 [bmim][Br] 在室温下其物理状态是不一样的, 如: 室温下 [bmim][I] 为液态, 而 [bmim][Cl] 和 [bmim][Br] 则为固态.

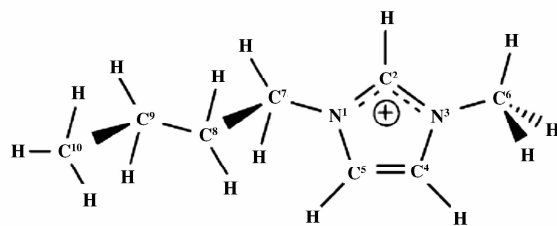


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子结构^[19]

Fig. 1 The structure of 1-butyl-3-methylimidazolium cation^[19]

Shukla 等人^[21]通过密度泛函理论(DFT)研究了这 3 种离子液体的几何结构(如图 2 所示), 并且从微观角度较好的解释了为什么这些结构相似的离子液体物理状态不同的问题. 研究发现 C₂-H 和 I 原子之间的氢键作用对于决定该离子液体的物理状态具有重要的作用, 在 I 原子和咪唑环之间电荷的转移是 [bmim][I] 在室温下呈液态的主要原因. 同时研究发现 [bmim][Cl] 具有最大的二级微扰稳定化能, 而 [bmim][I] 的二级微扰稳定化能最小. 稳定化能的大小可以作为预测离子液体在室温下是否为液态的一个重要指标.

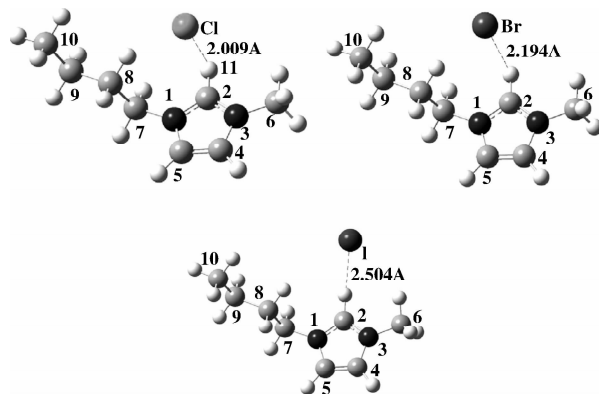


图 2 优化后 [bmim][I]、[bmim][Cl] 和 [bmim][Br] 三种离子液体的稳定构型^[21]

Fig. 2 Optimized structures of various ionic liquids studied^[21]

Lv 等^[22]采用 Hartree-Fock(HF)法和 DFT 理论研究了 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(EMIM⁺)、BF₄⁻和 PF₆⁻阴离子、[EMIM][BF₄]及 [EMIM][PF₆]离子对的电子结构. 计算结果表明, 由于 EMIM⁺几何结构的不对称性以及 EMIM⁺、BF₄⁻和 PF₆⁻电荷的离域可能会导致离子液体的熔点降低.

Liu 等^[23]在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平上研究了 1-(3-磺酸基)-丙基-3-甲基咪唑硫酸氢离子对的结构, 通过优化得到了该离子对最稳定的构型.

研究发现在两性分子间更易形成分子内氢键,然而当该两性分子被质子化后,阳离子形成分子内氢键的趋势会大大减弱.分子内和分子间氢键作用在该离子液体中是共存的,且氢键相互作用对离子液体体系的稳定性具有重要的作用.

Logotheti 等^[24]采用量子化学计算及分子动力学模拟相结合的方法,对阴离子(Tf_2N^-)相同而阳离子(C_4mim^+ 、 C_6mim^+ 和 C_8mim^+)不同的几种离子

液体结构进行了研究.通过 DFT 计算,得到了一系列能量最低的离子对构型,如图 3 所示,并分析了离子液体的电子能量.随后,在不同的温度和压力下对离子液体进行了分子动力学模拟,研究发现离子液体中侧链的长度对径向分布函数的影响较小,此外,大量离子液体的微观结构与单个离子对能量最低的构型较相似.

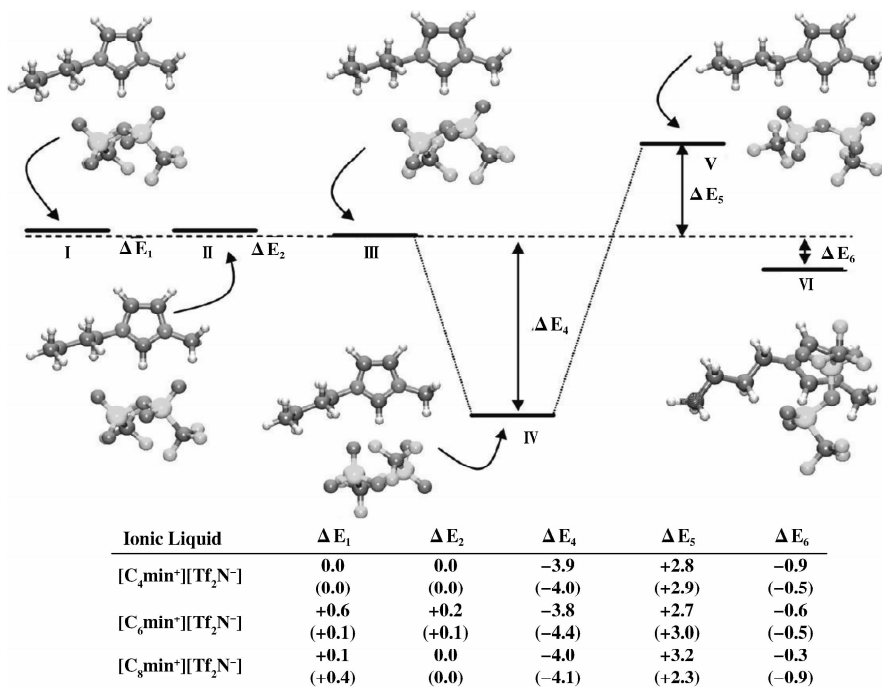


图 3 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平优化后单个离子对的电子能量^[24]

Fig. 3 Relative electronic energies of the isolated ion pairs optimized at the B3LYP/6-311+G(d) level^[24]

Zhao 等^[25]采用全原子力场对 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 离子液体进行了分子动力学模拟,研究分析了该离子液体的一系列结构性质,比如:离子液体中氢键的形成,阴阳离子之间的相互作用等.研究发现氢键相互作用比预想的要弱,这主要是因为阴离子转动较快而使其形成的氢键寿命较短造成的.

通过理论计算发现,咪唑类离子液体的结构特点对该类离子液体的物化性质有较大的影响,如离子液体中分子间和分子内的氢键作用、阴阳离子的对称性、离子的电荷分布情况及离域程度等结构性质对该类离子液体的稳定性、熔沸点高低等性质有重要的影响.

1.2 非咪唑类离子液体

除咪唑类离子液体外,近年来研究人员也对其它类型离子液体的结构特性进行了理论研究,比如

氨基酸类离子液体、胍基类离子液体、甲酰胺类离子液体及吡啶类离子液体等.

Wu 等^[26]在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上研究了 20 种氨基酸类离子液体的结构特征,其中阳离子为 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(emim^+),阴离子为 20 种天然氨基酸(AA^-).研究发现,所有的 $[\text{emim}][\text{AA}^-]$ 离子对中都能够形成强的氢键作用,这些氢键作用源于阳离子侧链和氨基酸阴离子中功能化基团之间的相互作用.同时研究发现随着烷基侧链的增长,氢键能逐渐减小.此外, AA^- 中的分子内氢键作用会削弱离子对之间的相互作用,这是由于羰基氧接受质子的能力减弱造成的.对这 20 种氨基酸类离子液体的初步分析为研究离子对的相互作用能与玻璃化转变温度之间的关系提供了初步的依据.

为了研究离子液体中阴阳离子之间的相互作用, Yu 等^[27]采用 B3LYP 和 MP2 方法结合 6-31G(d) 基组研究了 1, 1, 3, 3-四甲基胍离子液体([TMG][L])的结构和阴阳离子间的相互作用. 计算发现[TMG][L]离子对的相互作用能比 C_4mim^+ 类离子液体高 $65.3 - 109.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 同时发现 L^- 和 TMG^+ 的前线分子轨道能够发生相互作用, 电荷可以在阴阳离子之间发生转移.

Zhang 等^[28]用 DFT 理论结合 6-311++G(d,p) 基组, 研究了 N, N - 二甲基甲酰胺类离子对([DMFH][NO₃])的结构, 对烯醇式和酮式结构的阳离子与阴离子分别形成的构型进行了优化, 并计算了这些构型的能量. 该文献指出 DMFH⁺ 阳离子的烯醇式构型能与阴离子形成 3 种稳定的构型, 而 DMFH⁺ 的酮式结构是不稳定的, 发生质子转移后与阴离子形成 3 种中性分子.

Sun 等^[29]用 DFT 理论及分子动力学模拟相结合的方法研究吡啶类离子液体([BPy][BF₄])的微观结构. 研究发现阴阳离子之间的氢键作用以及静电吸引作用对离子对的相对稳定性具有重要的作用. 在离子液体中阴阳离子交替排布, 形成了长程有序的稳定结构. DFT 和 MD 计算结果均表明 F 原子与吡啶环上的 H 形成的氢键要比 F 原子与丁基链上的 H 形成的氢键强.

与咪唑类离子液体相比, 理论计算对非咪唑类离子液体结构的研究, 尤其是对功能化非咪唑类离子液体结构的研究还相对较少, 研究还不够全面和透彻. 因此, 为了对离子液体家族的结构有更全面的认识, 更为深入的理论计算研究还有待进行.

2 离子液体构效关系

离子液体由阴阳离子组成的结构特点, 使其常常表现出不同于传统溶剂的独特性能. 充分了解离子液体的理化性质及结构与理化性质间的关系是正确将其应用到实际生产中的基础. 目前, 人们利用量化计算和分子动力学模拟已在该领域取得重要研究进展. 以下主要针对理论计算在离子液体的热力学性质、离子液体的酸碱性、离子液体的电化学性质及粘性等方面的应用研究进行阐述.

Paulechka 等^[30]在 MP2/6-31G(d) 及 HF/6 - 31G(d) 水平下计算研究了 1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体[C_4mim][PF₆]在理想气态条件下的热力学性质. 通过计算得到在 298 K 理想气态下的热力学

数据 S^0 , C_p 和 $-(G^0 - H^0_{(0)}/T)$ 分别为: 657.4, 297.0 和 480.3 kJ mol⁻¹; 当温度升至 500 K 时, S^0 , C_p 和 $-(G^0 - H^0_{(0)}/T)$ 的值分别为 843.1, 424.4 和 252.8 kJ · mol⁻¹.

为了更好的设计新型功能化离子液体, Bernard 等^[31]研究了阴阳离子的结合能与离子液体的热力学性质及输运性质之间的关系. 他们还考虑了离子对之间的静电作用和色散作用, 并且讨论了离子对间的相互作用与离子液体熔点、粘度及导电性的关系. 研究发现色散作用能在离子对总结合能中所占的比例与离子液体的熔点有较好的关联性, 此外, 离子对总结合能中的色散作用能与离子液体的粘度和导电性也有较好的关联性.

Logotheti 等^[24]采用 DFT 和分子动力学模拟的方法研究了烷基侧链长度不同的甲基咪唑类离子液体(阴离子均为 Tf₂N⁻, 阳离子分别为 C_4mim^+ 、 C_6mim^+ 和 C_8mim^+)的热力学性质, 如: 质量密度、等压热膨胀系数及等温压缩系数等, 计算得到的数据与文献中的实验数据能够较好的吻合. 研究发现当离子液体中的烷基侧链增长时, 在一定的温度和压力下, 离子液体的质量密度也会降低.

Xing 等^[32]采用 HF/6 - 31(d,p) 研究了磺酸功能化的吡啶类离子液体的 Brönsted 酸性. 发现其酸性顺序为 [PSPy][BF₄] > [PSPy][HSO₄] > [PSPy][PTSA] > [PSPy][H₂PO₄], 表明阳离子不变时, 阴离子种类对离子对的酸性有较大影响. 离子对的最稳定构型表明, 阴离子和磺酸质子之间有很强的氢键相互作用. 除了阳离子中的烷基磺酸基团外, 此类离子液体中的阴离子也可以作为酸性位点. 上述研究结果说明离子液体的催化活性和酸性在很大程度上取决于所使用的阴离子的类型.

溶剂的电化学窗口是设计和选择电解质的一个重要标准, 研究离子液体的电化学窗口是将离子液体更好的应用于电化学领域的基础. Ong 等^[33]采用分子动力学模拟和 DFT 相结合的方法研究了 6 种室温离子液体的阴极和阳极极限, 如图 4 所示. 这 6 种离子液体由 BMIM⁺ 和 P13⁺ 阳离子及 PF₆⁻、BF₄⁻ 和 TFSI⁻ 阴离子构成. 在该研究中考虑到离子之间的相互作用, [BMIM][PF₆]、[BMIM][BF₄]、[BMIM][TFSI] 和 [P13][TFSI] 离子液体的阴极和阳极极限与现有的实验数据十分吻合.

Aparicio-Martinez 等^[34]在不同的压力及温度条件下研究了 8 种吡啶类离子液体的粘度, 并且利用

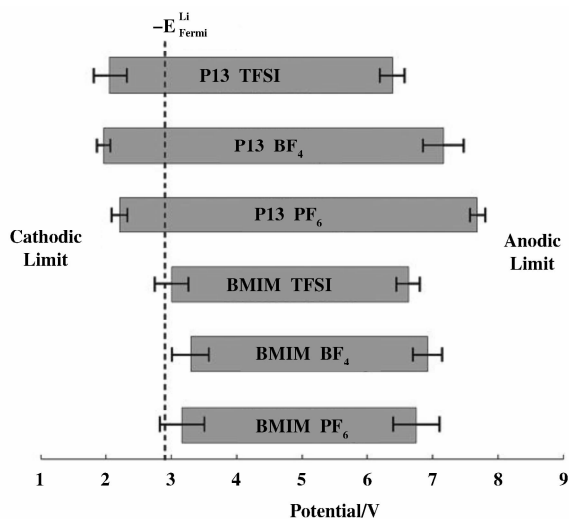
图4 离子液体的电化学窗口^[33]

Fig. 4 Electrochemical windows of ionic liquids from MD+DFT calculations^[33]

量化计算及经典的分子动力学方法从分子水平探究了离子液体中阴阳离子对离子液体粘度的影响. 通过实验及理论计算发现离子对的结合强度、分子的大小、移动性及离子液体中空穴的大小及分布均对吡啶类离子液体的粘度有影响. 通过分子动力学模拟发现离子液体分子间的相互作用, 比如: 静电及范德华相互作用, 对粘度也有很大的影响.

3 离子液体与若干物质的相互作用

离子液体因其良好的溶解性常作溶剂使用, 比如溶解纤维素、木质素、氨基酸及一些生物大分子等; 此外, 离子液体也可以和水、醇等溶剂相互混合后作溶剂使用. 离子液体的一些理化性质会受到溶解底物、溶剂等的影响, 比如水对水溶性离子液体的粘度具有较大的影响. 另外, 功能化的离子液体也可以作为吸收剂来吸收某些气体, 比如 CO_2 等. 因此, 研究离子液体与溶解底物、溶剂(如水、醇、纤维素、氨基酸等)及 CO_2 等物质之间的相互作用对于了解离子液体的性质, 指导离子液体的实际应用具有重要的意义.

3.1 离子液体与醇的相互作用

离子液体和醇构成的二元体系在化学实验中具有重要的作用, 该二元体系可溶解含有特殊官能团的物质^[35], 也可以用作酯化反应的媒介^[36]. 为了研究咪唑类离子液体与甲醇二元体系的性质, Zhu 等^[37]利用 DFT 理论在 B3LYP/6-31++G(d,p) 水平

上研究 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体 [emim][A] ($A = \text{Cl}^-$, Br^- , BF_4^- , PF_6^-) 与甲醇之间的相互作用. 分别探究了甲醇分子与阴离子 A^- 、阳离子 emim^+ 及离子对 [emim][A] 之间的相互作用.

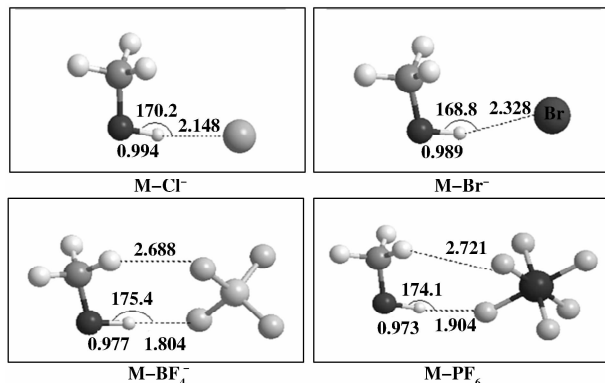
图5 甲醇与阴离子所形成的最稳定构型^[37]

Fig. 5 The most stable geometries for the methanol-anion complexes ($M-A^-$, $A = \text{Cl}^-$, Br^- , BF_4^- and PF_6^-)^[37]

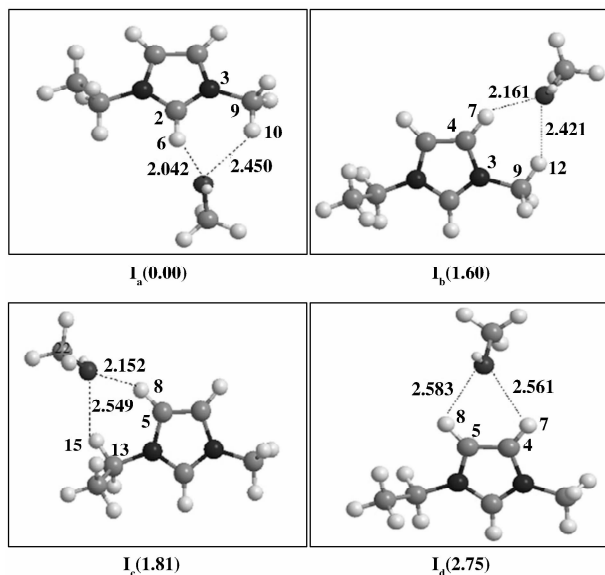
图6 甲醇与 [emim]⁺ 阳离子优化后的构型^[37]

Fig. 6 The optimized geometries for the methanol-[emim]⁺ complexes^[37]

如图5和6所示. 结果发现氢键广泛存在于这些体系中, 而且这些氢键对于离子液体-甲醇二元体系的稳定性和溶解性起着关键的作用. 甲醇分子与阴离子之间的相互作用主要是通过阴离子中卤素原子上的孤电子向甲醇上 O-H 键的反键轨道转移实现的, 这种相互作用会随着阴离子的体积增大而变弱. 甲醇分子与阳离子之间的相互作用是通过甲

醇分子中 O-H 上的孤电子对与咪唑环上 C₂-H₆ 的反键轨道之间的相互作用实现的。

3.2 离子液体与水的相互作用

某些离子液体可以吸收水, 比如空气中的水。这些水可以在很大程度上影响离子液体的性质, 如: 极性、粘性及导电性等。因此研究离子液体与水之间的相互作用对于了解水对离子液体性质的影响也是有很大帮助的^[38-39]。Wang 等人^[40]采用 B3LYP/6-31G(d) 和 B3LYP/6-31++G(d,p) 研究了水分子和不同类型的阴离子 (Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻)、咪唑基阳离子 ([emim]⁺) 及咪唑基离子对之间的相互作用。水分子与 Cl⁻, Br⁻, 和 BF₄⁻ 之间具有较强的相互作用, 水分子与卤离子之间通过形成 X⁻⋯W 或者 2X⁻⋯W (X⁻ 代表卤离子, W 代表水分子) 构型发生相互作用, 如图 7 所示; 而 BF₄⁻ 则通过形成 BF₄⁻⋯W 或 W⋯BF₄⁻⋯W 构型与水相互作用。在 MP2/6-31++G(d,p) 计算水平下水与阴离子的相互作用焓为 50 ~ 100 kJ mol⁻¹。水分子与阳离子之间也可以形成稳定的复合物, 这些复合物的作用能为 35 ~ 100 kJ mol⁻¹, 说明水分子与阳离子之间也可以形成较强的氢键作用。此外, 水分子也可以与离子对相互作用, 但这种作用比分别与阴离子和阳离子的作用要弱。Li 等人^[41]利用量子化学计算研究了 [HGly][BF₄] (HGly, 甘氨酸) 离子对与水分子的相互作用。计算结果表明: 与传统的咪唑类离子液体相比, 该氨基酸类离子液体的亲水性更强, 这可能是由于 [HGly][BF₄] 离子液体中含有多个能与水结合的位点造成的。

Hanke 等人^[42]采用分子动力学模拟研究了水-离子液体的混合物。比较了 [C₁mim][Cl] 和疏水性离子液体 [C₁mim][PF₆] 的行为特征, 发现随着体系中水分子比例的增加, 分子的运动速度也在增加。Chevrot 等人^[43]利用分子动力学模拟研究了水和疏水性离子液体 [C₄mim][PF₆] 的界面特征。Kelkar 等人^[44]用分子动力学模拟方法研究了 [C₂mim][NTf₂] 离子液体的粘度与水与温度等因素的关系。Annapureddy 等人^[45]运用分子动力学模拟研究了 [C₆mim][PF₆] 离子液体和水的混合物, 研究发现水的存在增加了离子液体的移动性和转动性, 这也是实验上观察到离子液体粘度降低的主要原因之一。此外, Köddermann 等人^[46]采用红外光谱和 DFT 相结合的方法研究了质子水分子和氘代水分子与两种极性不同的离子液体的相互作用。研

究发现离子液体中阴离子与水分子的相互作用可以作为水能否与离子液体相互混合的一个可靠指标。此外该文章还证明了单个水分子在离子液体中的振动频率可以作为判断离子液体极性的手段。

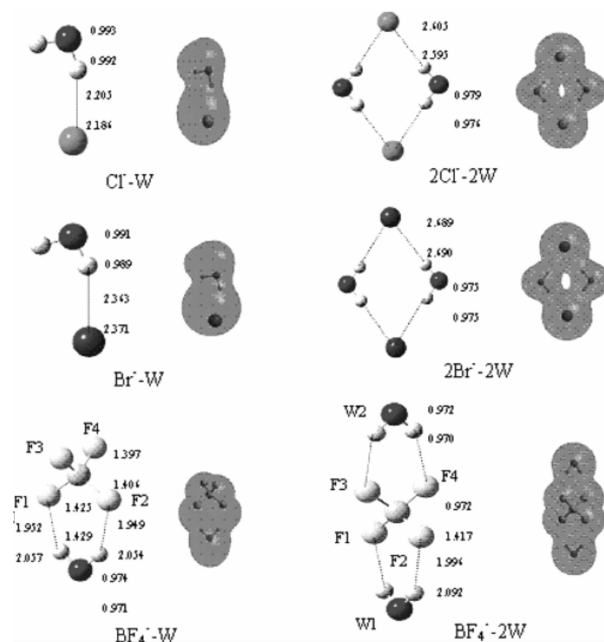


图 7 阴离子与水分子相互作用能量最低的结构^[40]

Fig. 7 Structure of minimum energy found for the anion with the water molecules calculated at the B3LYP/6-31G * (top), B3LYP/6-31++G * * (middle), and MP2/6-31++G * * (bottom) levels.^[40]

3.3 离子液体与纤维素的相互作用

为了解纤维素在离子液中的溶解性, Liu 等^[47]创建了 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液 [C₂mim][OAc] 的全原子力场, 并基于此力场用分子动力学模拟的方法研究了纤维素在该离子液体中的行为特征。同时, 为了研究溶剂与纤维素之间的相互作用能, 对纤维素在水和甲醇这两种常用溶剂中做了分子动力学模拟, 计算了密度、溶解性及溶质-溶剂之间的相互作用能。该理论研究对于更深入的探究纤维素在离子液体中的溶解性有重要的意义。

Guo 等^[48]采用 DFT 研究了纤维素与不同阴离子 [Ac⁻, BF₄⁻, (MeO)₂PO₂⁻ 和 PF₆⁻] 之间的相互作用, 对阴离子-纤维素的稳定构型 (如图 8 所示)、电子结构及红外特性进行了详细研究。通过计算发现各阴离子与纤维素相互作用强度顺序为: Ac⁻ > (MeO)₂PO₂⁻ > BF₄⁻ > PF₆⁻。该顺序与实验上纤维素在相应的咪唑类离子液体中的溶解趋势是一致的。为了研究纤维素和木质素与离子液体相互作用的差

别, Janesko 等^[49]采用经过色散校正的密度泛函理论(DFT-D)模拟了咪唑氯离子液体分别与纤维素和木质素的相互作用. 研究发现纤维素更倾向于与 Cl^- 相互作用, 这也证实了先前的实验和理论研究结果; 与之相比, 木质素则会与咪唑阳离子形成很强的 π 键重叠和氢键作用, 阳离子对调节木质素和纤维素的溶解度起着关键的作用.

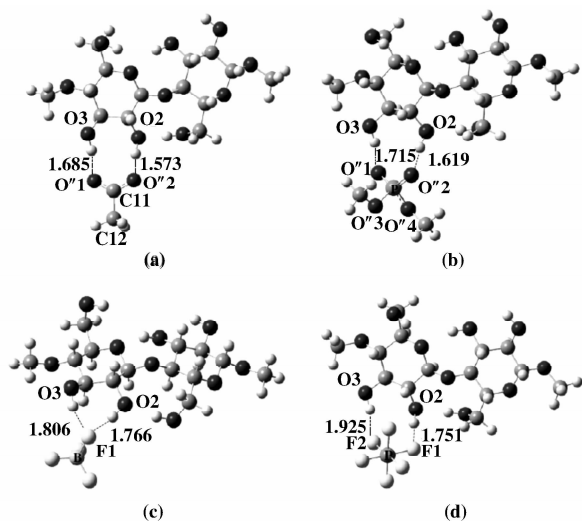


图8 CB-阴离子优化后的4种构型(a-d)^[48]

Fig. 8 The optimized geometries for the CB-anion complexes (a - d). (a) CB - Ac^- ; (b) CB - $[(\text{MeO})_2\text{PO}_2]^-$; (c) CB - $[\text{BF}_4]^-$; (d) CB - $[\text{PF}_6]^-$ ^[48]

虽然N,N-二甲基咪唑类离子液体作为溶剂溶解纤维素已得到了较多的研究, 但纤维素在这类离子液体中溶解的机理还不是很清楚. Xu 等^[50]通过量化计算及分子动力学模拟从分子水平研究了纤维素在咪唑类离子液体 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 中溶解的机理. 研究发现 Cl^- 和咪唑阳离子均可以和纤维素低聚物(聚合度为2, 4和6)形成氢键作用. 与阳离子相比, 低聚物与阴离子之间的相互作用能及氢键的个数和强度要远大于阳离子. 纤维素中分子内氢键很容易被离子液体中阴阳离子的相互作用破坏掉. 与先前只强调阴离子作用的文献相比, 该文献证明在离子液体溶解纤维素的过程中阳离子也起到了重要的作用.

Ding 等^[51]通过实验和理论计算研究了纤维素 $[(1, 4)\text{-dimethoxy-}\beta\text{-D-glucose, Glc}]$ 在1-乙基-3-甲基咪唑乙酸离子液体 $[\text{emim}]\text{Ac}$ 中溶解和复原的机理. 通过DFT计算发现 $[\text{emim}]\text{Ac}$ 与Glc之间的相互作用要比Glc和Glc之间的作用强很多. 此外, 离子

液体中的阴离子能够与Glc中的羟基形成很强的氢键作用. 当往该体系中加入水时, $[\text{emim}]\text{Ac}$ 和Glc之间的氢键作用会减弱甚至被破坏掉. 因此在 $[\text{emim}]\text{Ac-Glc}$ 溶液中加入水可以重新收集到纤维素, 但重新得到的纤维素晶体结构发生了变化.

Sundaram 等^[52]采用DFT研究了纤维二糖和木聚糖在离子液体中的结构特征和溶解机理. 研究发现分子之间和分子内的氢键作用在溶解的过程中都起着重要的作用. 通过计算得到的纤维二糖最稳定构型的¹HNMR数值与实验中得到的数值具有很好的一致性. 计算发现木聚糖与离子液体的相互作用要比纤维二糖强. 此外, 木聚糖中两个戊糖环之间会相互旋转60度, 而在纤维二糖中两个戊糖环是共面的. 这也解释了为什么木聚糖在离子液体中溶解度高且呈非晶型的特性.

3.4 离子液体与 CO_2 的相互作用

CO_2 是一种温室气体, 对环境有很大的影响^[53-54]; 另外, CO_2 也是合成化学物质的重要碳源^[55]. 离子液体被称为是吸收 CO_2 非常有效的吸收剂, 因此研究 CO_2 与离子液体之间的相互作用及吸附机理对于设计合成更有效的离子液体吸附剂至关重要. Chen 等人^[56]从分子水平采用量化计算及分子动力学模拟研究了离子液体吸收 CO_2 的过程和机理. 该文献中选择1-n-氨基-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体(AIILs)为模型, 研究了该离子液体与 CO_2 之间的相互作用. 研究发现氨基-烷基链的长度在控制AIILs离子液体吸附性质方面起着关键作用, 比如: 吸附的自由能, 平衡常数, 脱附温度, 吸附速率常数, 扩散系数及 CO_2 在阴阳离子间的排列等. 该文献对更合理的设计吸附 CO_2 的离子液体提供了重要的理论依据. Babarao 等^[57]采用量化计算及传统的分子动力学模拟研究了 CO_2 在 $[\text{emim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 离子液体中的溶解性能. 与其它类型的离子液体如 $[\text{emim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 相比, $[\text{emim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 对 CO_2 具有更好的溶解性能. 由阴阳离子之间的径向分布函数(RDF)可以看出, 如图9所示, $[\text{emim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 离子液体中H和O之间可以形成典型的氢键作用(0.22 nm), 而 $[\text{emim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 中H和N之间的距离大约为0.27 nm, 形成的氢键作用较弱. 由此可见 $[\text{emim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 中离子间作用比 $[\text{emim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 要弱. 在1bar和298 K时, 气相中阴阳离子之间的相互作用能与 CO_2 的溶解度有很好的关联性, 离子液体中阴阳离子之间弱的相互作用能使 CO_2 的溶解度增

加. 通过对 CO₂-离子液体体系进行动力学模拟发现, 与阳离子相比, CO₂ 更容易与阴离子靠近并作用, 而且与 [Tf₂N]⁻ 相比, CO₂ 更易与 [B(CN)₄]⁻ 发生作用. 这主要是因为 [B(CN)₄]⁻ 与阳离子之间的相互作用较弱, 在离子液体的阴阳离子之间更容易形成空穴进而使得 [B(CN)₄]⁻ 易于与 CO₂ 发生相互作用.

还可用作催化剂催化多种反应, 如 Michael 加成反应、Diels-Alder 反应、Markovnikov 加成反应等, 但人们对离子液体催化反应的微观机制还不是很清楚. 然而, 系统的了解反应的微观机制在实验上难以实现, 令人欣慰的是, 随着计算机技术的发展, 量子化学计算已成为研究离子液体催化反应机理的重要方法之一. 通过量化计算, 可以寻找反应可能经过的中间体、过渡态, 确定反应发生的可能路径, 分析离子液体在反应过程中扮演的角色, 并为一些实验现象提供合理的解释.

Sun 等^[58] 利用 DFT 理论在 B3PW91/6-31G(d, p) 水平研究了烷基咪唑类离子液体 ([C_nmim]Cl, n=2, 4, 6) 催化 CO₂ 与环氧丙烷环加成反应的机理. 当体系中没有离子液体时, 反应可能是按两种反应途径进行, 相应的能垒分别为 59.71 和 55.10 kcal mol⁻¹. 在反应体系中加入离子液体后该环加成反应可能存在 5 种反应途径, 每种途径可能包含 2~3 个基元反应步骤(如图 10 所示), 决速步的能垒降为 27.93~38.05 kcal·mol⁻¹. 由此可见, 离子液体的加入改变了该环加成反应的机理, 降低了反应的能垒. [C_nmim]Cl 离子液体在催化 CO₂ 与环氧丙烷环加成反应中起了重要的作用. [C₂mim]Cl 强的催化作用主要源于阳离子和阴离子之间的协同作用, 通过形成氢键使得反应中间体和过渡态变的更加稳定, 并且也使得 PO(环氧丙烷)更容易开环.

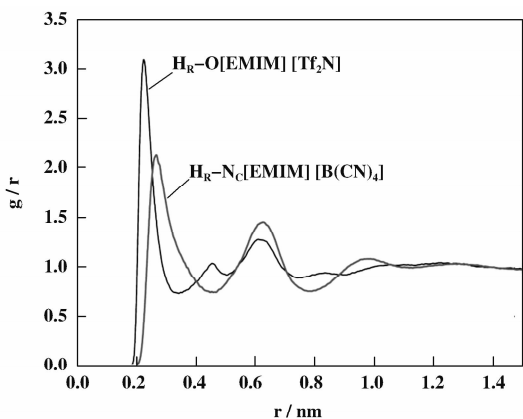


图 9 H_R-O 和 H_R-N_c 原子径向分布函数图^[57]

Fig. 9 Atom-atom radial distribution functions between H_R atom of the [emim] cation with (a) O of [Tf₂N]⁻ and (b) N_c of [B(CN)₄]⁻^[57]

4 离子液体催化反应机理

研究发现, 离子液体不仅可以用作绿色溶剂,

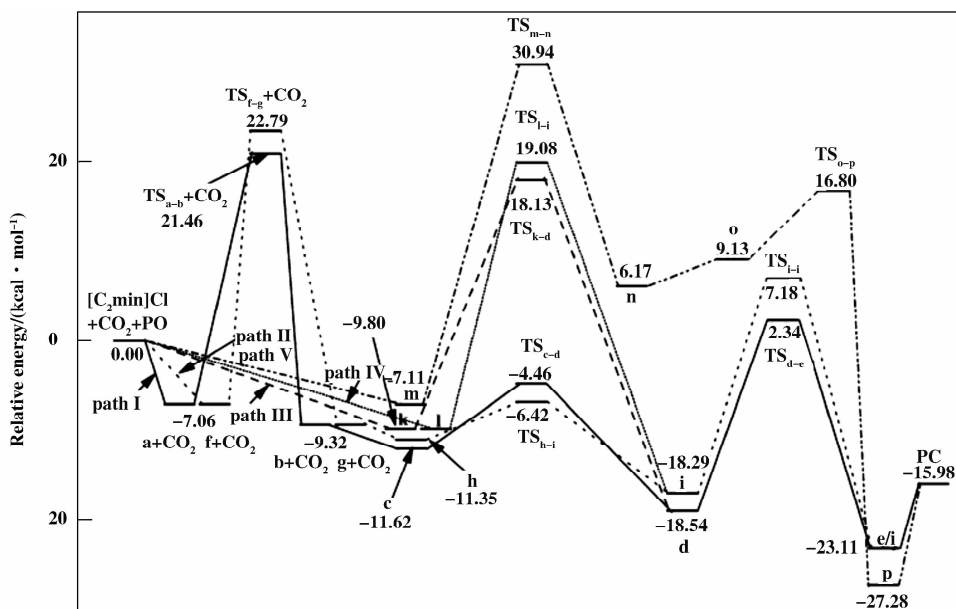


图 10 环加成反应势能图^[58]

Fig. 10 Potential energy surface profiles for the cycloaddition reaction along paths I (—), II (---), III (- · - ·), IV (····), and V (- - - -)^[58]

Wei 等^[59]利用 DFT 理论研究了离子液体([bmim]OH)催化戊二酮和甲基乙烯基酮发生 Michael 加成反应的机理. 研究表明, 当 [bmim]OH 离子液体不存在时, 反应发生需克服 28.65 kcal mol⁻¹ 的能垒; 当加入 [bmim]OH 离子液体时, 决速步的能垒大大降低, 从而使该反应更容易进行.

Acevedo 等^[60]用 DFT 对离子液([emim][AlCl₄], [emim][Al₂Cl₇])催化 Diels-Alder 反应的机理进行了探究, 计算得到了离子液体催化环戊二烯和丙烯酸甲酯反应的过渡态结构. Sun 等^[61]采用 AM1, HF/6-31G(d) 和 B3PW91/6-31G(d,p) 方法研究了以离子液体为催化剂时 Diels-Alder 反应的机理, 研究发现二乙基咪唑阳离子作为一个 Lewis 酸中心催化环戊二烯与异丁烯醛发生反应, 能有效降低反应势垒, 为更好了解离子液催化 D-A 反应机理提供

了基础. Zhu 等^[62]用 B3LYP/6-31G(d,p) 研究吡啶类离子液([epy][CF₃COO])的合成机理、电子结构以及催化性能. 计算结果显示 [epy][CF₃COO] 是通过 SN₂ 机理合成的. 在 [epy][CF₃COO] 离子对结构中存在多个氢键, 如图 11 所示, C^{*}-H...O 氢键在增强离子对以及离子液体的稳定性方面起了很大的作用. 该文献中作者也研究了 [epy][CF₃COO] 离子液体催化丙烯腈与 2-甲基-1,3-丁二烯反应的微观机制, 作为 Lewis 酸的阳离子 epy⁺ 能够与 C≡N 相互作用形成氢键 (C≡N...H), 该氢键增加了丙烯腈中 C=C 的极性. 此外, 离子液体中的阴离子 CF₃COO⁻ 能够与 2-甲基-1,3-丁二烯中的甲基形成氢键, 降低了甲基的给电子能力, 进而也降低了 D-A 反应的势垒, 使 D-A 反应更容易进行.

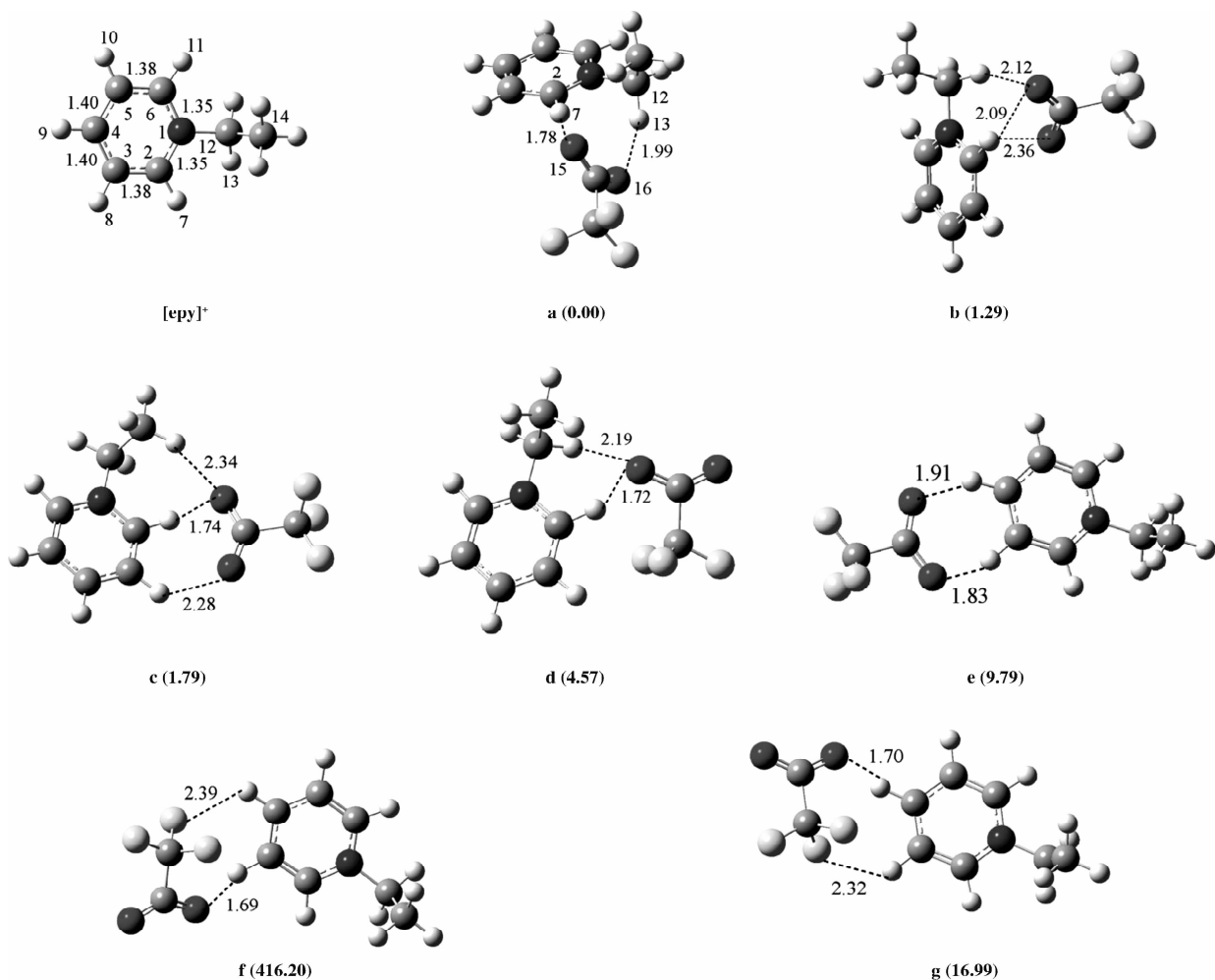


图 11 epy⁺ 阳离子及 [epy][CF₃COO] 离子对 (a-g) 的稳定构型^[62]

Fig. 11 The stable geometries for epy⁺ and ion pair [epy][CF₃COO] (a-g)^[62]

Shim 等^[63]采用分子动力学模拟研究了 2-氯-2-甲基丙烷在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 离子液体中的 SN_1 反应, 并且与在水和乙腈中的反应过程作了对比. 研究发现溶剂不同, 反应机理存在差异. 2-氯-2-甲基丙烷在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中的分解是一个分步的过程, 而在乙腈里却没有稳定中间体的形成; 2-氯-2-甲基丙烷在水中的 SN_1 过程为先分解形成紧密的离子对, 而后再分解形成自由离子. 在水中的活化自由能比在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 和乙腈中的活化自由能要低很多. 对于 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 和乙腈这两种溶剂, 该反应在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中的势垒比在乙腈中低,

由此也说明 2-氯-2-甲基丙烷在 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中的 SN_1 反应比在乙腈中更容易进行.

Sun 等^[64]利用 DFT 理论研究了 $[\text{bmim}]\text{OH}$ 离子液体催化咪唑和醋酸乙烯酯 Markovnikov 加成反应的机理. 该文章沿两条路径对 Markovnikov 加成反应的机理进行了研究, 如图 12 所示. 研究发现当体系中有 $[\text{bmim}]\text{OH}$ 离子液体存在时, 该反应会放出大量的热和能, 通过前线分子轨道和 NBO 分析发现 $[\text{bmim}]\text{OH}$ 离子液体中阳离子和阴离子对该反应的活性有较大的影响, bmim^+ 阳离子通过与 C_7 原子的库仑吸引使得过渡态更稳定.

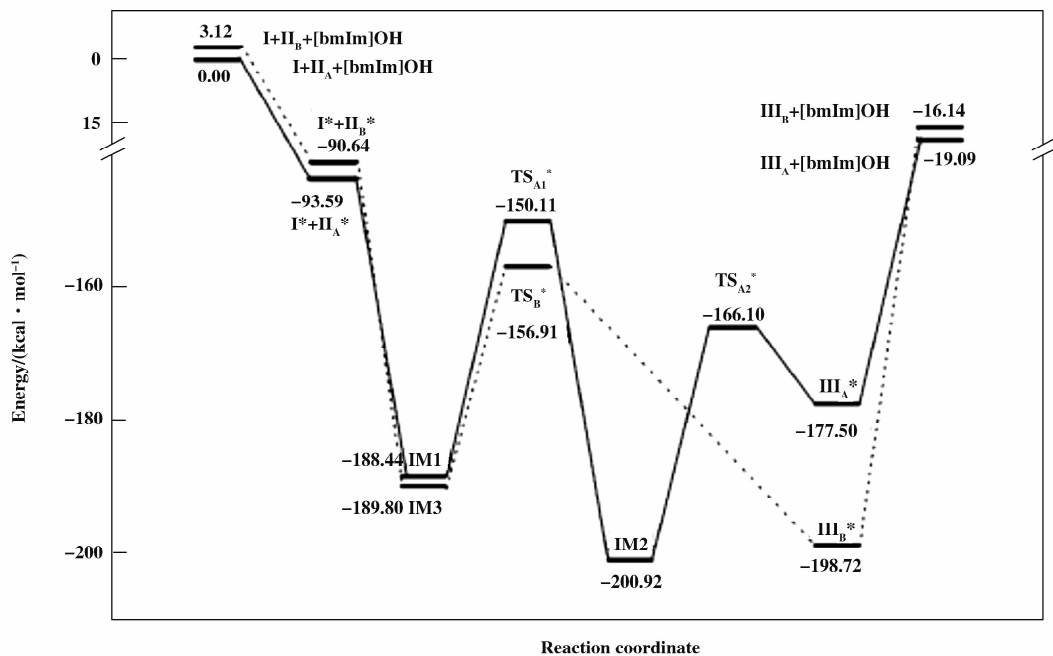


图 12 Markovnikov 加成反应沿 A 和 B 路径的能垒图^[64]

Fig. 12 Potential energy surface profiles for the Markovnikov addition along reaction pathways A and B. The profile linked by solid lines is for pathway A, and this linked by dot lines is for pathway B^[64]

5 结论及展望

综上所述, 人们运用量子化学计算及分子动力学模拟方法在研究离子液体的结构特征、物化性质及催化机理等方面已取得了重要进展, 丰富了人们在分子、电子水平上对离子液体的认识. 然而, 与快速发展的实验研究相比, 离子液体的理论研究工作仍然相对滞后, 对许多问题的认识依然不够深入. 到目前为止, 阴阳离子的相互作用本质仍然不够明了; 随着人们对离子液体关注度的增加, 许多新型功能化离子液体不断被开发出来, 但人们对其

理化性质、构效关系等的认识较少, 比如酸碱性的界定等还比较模糊, 相关力场也亟待开发; 多种离子液体已被证明能有效催化傅克反应、生物质转化、精细化学品合成等, 但人们对离子液体催化此类反应的微观机制研究还处于初级阶段, 对离子液体催化反应的本质还不清楚. 这些问题限制了离子液体的应用和发展. 因此, 继续开展离子液体的理论研究工作是当前理论化学工作者面临的一项重要任务, 并且要将理论计算和实验研究结合起来, 发挥各自所长, 以期对离子液体有更深入的认识, 从而推动离子液体在实际生产中的应用.

参考文献:

- [1] Hasan M, Kozhevnikov I V, Siddiqui M R H, *et al.* Gold compounds as ionic liquids. Synthesis, structures, and thermal properties of N, N'-dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, **25**: 5637-5641
- [2] Davis Jr J H, Forrester K J. Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). 1, 2 Novel OILs which promote the benzoin condensation[J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, **9**: 1621-1622
- [3] Gao Y, Arritt S W, Twamley B, Jean'ne M S. Guanidinium-based ionic liquids[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, **6**: 1704-1712
- [4] Levillain J, Dubant G, Abrunhosa I, Gulea M, Gaumont A C. Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool[J]. *Chem Commun*, 2003, **23**: 2914-2915
- [5] Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, **8**: 2071-2083
- [6] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future? [J]. *Science*, 2003, **5646**: 792--793
- [7] Plechkova N V, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **1**: 123-150
- [8] Olivier H, Laurent-Gerot P. Homogeneous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes. The role of imido ligands and Lewis acids[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, **1-2**: 43-48
- [9] Giernoth R. Ionic liquids with a twist: New routes to liquid salts[J]. *Angew Chem - Int Edit*, 2010, **33**: 5608-5609
- [10] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, Davis Jr J H. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **6**: 926-927
- [11] Bluhm M E, Bradley M G, Butterick III R, Kusari U, Sneddon L G. Amineborane-based chemical hydrogen storage: enhanced ammonia borane dehydrogenation in ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **24**: 7748-7749
- [12] Smiglak M, Metlen A, Rogers R D. The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials—energetic examples from the ionic liquid cookbook[J]. *Accounts Chem Res*, 2007, **11**: 1182-1192
- [13] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, **26**: 5567-5580
- [14] Fischer T, Sethi A, Welton T, Woolf J. Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids[J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, **4**: 793-796
- [15] Howarth J, James P, Dai J. An exploration of the catalytic Sakurai reaction in the moisture stable ionic liquids [bmim] PF₆ and [bmim] BF₄[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, **1**: 143-146
- [16] Peng J, Deng Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids [J]. *New J Chem*, 2001, **4**: 639-641
- [17] 郑燕升, 卓志昊, 莫倩, 李军生. 离子液体的分子模拟与量化计算[J]. *化学进展*, 2011, **9**: 1862-1870
- [18] Davis J H, Forrester K J. Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). ^{1, 2} Novel OILs which promote the benzoin condensation[J]. *Tetrahedron Lett*, 1999, **9**: 1621-1622
- [19] Hunt P A, Kirchner B, Welton T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair [J]. *Chem-Eur J*, 2006, **26**: 6762-6775
- [20] Meng Z, Dolle A, Carper W R. Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure[J]. *Theochem- J Mol Struct*, 2002, 119-128
- [21] Shukla M, Srivastava N, Saha S. Theoretical and spectroscopic studies of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide room temperature ionic liquid: Its differences with chloride and bromide derivatives[J]. *J Mol Struct*, 2010, **1**: 349-356
- [22] Lü R, Cao Z, Shen G. Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate or tetrafluoroborate[J]. *J Nat Gas Chem*, 2007, **4**: 428-436
- [23] Liu X M, Song Z X, Wang H J. Density functional theory study on the -SO(3)H functionalized acidic ionic liquids[J]. *Struct Chem*, 2009, **3**: 509-515
- [24] Logotheti G E, Ramos J, Economou I G. Molecular modeling of imidazolium-based [Tf2N⁻] ionic liquids: microscopic structure, thermodynamic and dynamic properties, and segmental dynamics [J]. *J Phys Chem B*, 2009, **20**: 7211-7224
- [25] Zhao W, Leroy F, Heggen B, Zahn S, Kirchner B, Balasubramanian S, Müller-Plathe F. Are there stable ion-pairs in room-temperature ionic liquids? molecular dynamics simulations of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **43**:

- 15825–15833
- [26] Wu Y, Zhang T. Structural and electronic properties of amino acid based ionic liquids: A theoretical study[J]. *J Phys Chem A*, 2009, **46**: 12995–13003
- [27] Yu G, Zhang S. Insight into the cation-anion interaction in 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidinium lactate ionic liquid [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2007, **1**: 86–92
- [28] Zhang L, Li H R, Wang Y, Hu X B. Characterizing the structural properties of N, N-dimethylformamide-Based ionic liquid: Density-functional study[J]. *J Phys Chem B*, 2007, **37**: 11016–11020
- [29] Sun H, Qiao B, Zhang D, Liu C. Structure of 1-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid: quantum chemistry and molecular dynamic simulation studies[J]. *J Phys Chem A*, 2010, **11**: 3990–3996
- [30] Paulechka Y U, Kabo G J, Blokhin A V, Vydrov O A, Magee J W, Frenkel M. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state[J]. *J Chem Eng Data*, 2003, **3**: 457–462
- [31] Bernard U L, Izgorodina E I, MacFarlane D R. New insights into the relationship between ion-pair binding energy and thermodynamic and transport properties of ionic liquids[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **48**: 20472–20478
- [32] Xing H, Wang T, Zhou Z, Dai Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: Acidities and their acidity-catalytic activity relationships [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, **1**: 53–59
- [33] Ong S P, Andreussi O, Wu Y, Marzari N, Ceder G. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations[J]. *Chem Mat*, 2011, **11**: 2979–2986
- [34] Aparicio-Martinez S, Alcalde R, Lafuente C, Bandr s I, Atilhan M. On the viscosity of pyridinium based ionic liquids: an experimental and computational study [J]. *J Phys Chem B*, 2011, **43**: 12499–12513
- [35] Miller Ii A L, Bowden N B. Room temperature ionic liquids: new solvents for Schrock’s catalyst and removal using polydimethylsiloxane membranes[J]. *Chem Commun*, 2007, **20**: 2051–2053
- [36] Shi F, Xiong H, Gu Y, Guo S, Deng Y. The first non-acid catalytic synthesis of tert-butyl ether from tert-butyl alcohol using ionic liquid as dehydrator[J]. *Chem Commun*, 2003, **9**: 1054–1055
- [37] Zhu X, Sun H, Zhang D, Liu C. Theoretical study on the interactions between methanol and imidazolium-based ionic liquids[J]. *J Mol Model*, 2011, **8**: 1997–2004
- [38] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, Griffin S T, Rogers R D. Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, **10**: 3596–3604
- [39] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *J Phys Chem B*, 2002, **29**: 7315–7320
- [40] Wang Y, Li H, Han S. A theoretical investigation of the interactions between water molecules and ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **48**: 24646–24651
- [41] Li W, Qi C, Wu X, Rong H, Gong L. Theoretical investigation of interactions between glycine cation based ionic liquids and water molecules [J]. *Theochem- J Mol Struct*, 2008, **1**: 34–39
- [42] Hanke C, Lynden-Bell R. A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **39**: 10873–10878
- [43] Chevrot G, Schurhammer R, Wipff G. Molecular dynamics simulations of the aqueous interface with the [BMI] [PF6] ionic liquid: comparison of different solvent models [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, **36**: 4166–4174
- [44] Kelkar M S, Maginn E J. Effect of temperature and water content on the shear viscosity of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as studied by atomistic simulations [J]. *J Phys Chem B*, 2007, **18**: 4867–4876
- [45] Annappureddy H V R, Hu Z, Xia J, Margulis C J. How does water affect the dynamics of the room-temperature ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and the fluorescence spectroscopy of coumarin-153 when dissolved in it? [J]. *J Phys Chem B*, 2008, **6**: 1770–1776
- [46] Köddermann T, Wertz C, Heintz A, Ludwig R. The association of water in ionic liquids: a reliable measure of polarity [J]. *Angew Chem - Int Edit*, 2006, **22**: 3697–3702
- [47] Liu H, Sale K L, Holmes B M, Simmons B A, Singh S. Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *J Phys Chem B*, 2010, **12**: 4293–4301
- [48] Guo J, Zhang D, Duan C, Liu C. Probing anion-cellulose interactions in imidazolium-based room temperature ionic liquids: a density functional study [J]. *Carbohydr Res*, 2010, **15**: 2201–2205

- [49] Janesko B G. Modeling interactions between lignocellulose and ionic liquids using DFT-D [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **23**: 11393–11401
- [50] Xu H, Pan W, Wang R, *et al.* Understanding the mechanism of cellulose dissolution in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid via quantum chemistry calculations and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2012, **3**: 1–9
- [51] Ding Z D, Chi Z, Gu W X, *et al.* Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, **1**: 7-16
- [52] Sundaram B, Payal R S, Periyasamy G, Rajeswaran B. Density functional theory investigations on the structure and dissolution mechanisms for cellobiose and xylan in an ionic liquid: gas phase and cluster calculations [J]. *J Phys Chem B*, 2011, **2**: 833–840
- [53] Lacis A A, Schmidt G A, Rind D, Ruedy R A. Atmospheric CO₂: principal control knob governing Earth's temperature [J]. *Science*, 2010, **6002**: 356–359
- [54] Haszeldine R S. Carbon capture and storage: how green can black be? [J]. *Science*, 2009, **5948**: 1647–1652.
- [55] Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs F C. The teraton challenge. a review of fixation and transformation of carbon dioxide [J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **1**: 43–81
- [56] Chen J J, Li W W, Li X L, Yu H. Carbon dioxide capture by aminoalkyl imidazole-based ionic liquid: a computational investigation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012
- [57] Babarao R, Dai S, Jiang D. Understanding the High Solubility of CO₂ in an ionic liquid with the tetracyanoborate anion [J]. *J Phys Chem B*, 2011
- [58] Sun H, Zhang D. Density functional theory study on the cycloaddition of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by alkylmethylimidazolium chloride ionic liquids [J]. *J Phys Chem A*, 2007, **32**: 8036–8043
- [59] Wei X, Zhang D, Zhang C, Liu C. Theoretical study of the Michael addition of acetylacetone to methyl vinyl ketone catalyzed by the ionic liquid 1 - butyl - 3 - methylimidazolium hydroxide [J]. *Int J Quantum Chem*, 2010, **5**: 1056–1062
- [60] Acevedo O. Determination of local effects for chloroaluminate ionic liquids on Diels-Alder reactions [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2009, **2**: 95–101
- [61] Sun H, Zhang D, Ma C, Liu C. Theoretical study on the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with methacrolein catalyzed by diethylimidazolium cation [J]. *Int J Quantum Chem*, 2007, **9**: 1875–1885
- [62] Zhu X, Cui P, Zhang D, Liu C. Theoretical study for pyridinium-based ionic liquid 1-ethylpyridinium trifluoroacetate: synthesis mechanism, electronic structure, and catalytic reactivity [J]. *J Phys Chem A*, 2011, **29**: 8255–8263
- [63] Shim Y, Kim H J. MD study of S(N)1 reactivity of 2-chloro-2-methylpropane in the room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *J Phys Chem B*, 2008, **9**: 2637–2643
- [64] Sun H, Zhang D, Wang F, Liu C. Theoretical study of the mechanism for the Markovnikov addition of imidazole to vinyl acetate catalyzed by the ionic liquid [bmIm] OH [J]. *J Phys Chem A*, 2007, **20**: 4535–4541