金属配位(螯合)型离子液体在二氧化碳吸收和转化中的研究进展

许映杰*, 舒荷刚, 刘佳佳, 付雪

绍兴文理学院化学化工学院, 绍兴 312000

* 联系人, E-mail: xuyj@usx.edu.cn

2020-07-13 收稿, 2020-08-02 修回, 2020-08-10 接受, 2020-08-10 网络版发表

国家自然科学基金(21978172)和浙江省自然科学基金(Y18B060014, LY14B060002)资助

摘要 金属配位型离子液体(ionic liquids, ILs)是一类由金属离子与有机或无机配体通过配位作用形成的低温熔盐。其中,当金属离子与配体具有多齿配位点时,将其称为金属螯合型ILs。目前,金属配位(螯合)型ILs已经被广泛用于气体吸收和有机催化等领域,显示出了优异的性能。本文首先对近年来金属阴离子配位型ILs和金属阳离子螯合型ILs在二氧化碳(CO₂)吸收中的应用进行综述,重点讨论了金属离子、配体和阴离子种类对CO₂吸收性能的影响;其次,总结了金属阴离子配位型ILs、金属阳离子配位型ILs、金属阴阳离子配位型ILs和金属阳离子螯合型ILs催化CO₂化学转化的研究进展,分析比较了不同类型金属配位(螯合)型ILs催化CO₂与环氧、末端炔烃、炔丙醇等底物的反应性能与机理;最后,阐述了金属配位(螯合)型ILs应用于CO₂吸收与化学转化时存在的问题与面临的挑战与机遇。

关键词 离子液体, 金属配位型离子液体, 金属螯合型离子液体, 二氧化碳, 吸收, 转化

离子液体(ionic liquids, ILs)是完全由离子构成且在100°C以下呈液态的有机盐,具有蒸汽压低、液程宽、热稳定良好和结构可设计性等特点^[1],被广泛应用于气体吸收与分离^[2-4]、材料合成^[5]、电化学^[6,7]、催化^[8,9]等领域。金属配位型ILs是一类由金属离子与有机或无机配体通过配位作用形成的低温熔盐,由Hurley和Wier^[10]在1951年首次报道并应用于电化学。根据金属在分子中的位置,可将金属配位型ILs分为阴离子配位型ILs^[11]、阳离子配位型ILs^[12]、阴阳离子配位型ILs^[13]和中性配位型ILs^[14]。根据金属离子与配体相互作用情况,当金属离子与配体之间具有多齿配位点时,将其称为金属螯合型ILs^[15]。同样地,金属螯合型ILs可以分为4类^[15]:阴离子螯合型ILs(未见报道)、阳离子螯合型ILs^[16]、阴阳离子螯合型ILs(未见报道)和中性螯合

型ILs^[17]。本文讨论的部分金属配位(螯合)型ILs的结构及缩写见图1。

与传统ILs相比,由于金属配合(螯合)型ILs中存在着金属离子以及金属离子与配体之间的配位(螯合)相互作用,一方面使其自身的稳定性明显增强,另一方面也使其显示出某些特殊性质,如高效的催化性能、化学可调的光学性能和电磁学性能等,引起了研究者的关注^[18-20]。例如,Dupont课题组^[21]报道了含Al配位型ILs及其在金属有机催化方面的研究进展,这为金属配位型ILs应用奠定了基础。李浩然课题组^[15]从金属螯合型ILs的概念出发,对其合成、物化性质以及催化、光电领域的应用进行了系统归纳与综述,不仅厘清了金属螯合型ILs的定义与分类,而且为其发展与应用指明了方向。

引用格式: 许映杰, 舒荷刚, 刘佳佳, 等. 金属配位(螯合)型离子液体在二氧化碳吸收和转化中的研究进展. 科学通报, 2021, 66: 728-738

Xu Y J, Shu H G, Liu J J, et al. The research progress on CO₂ absorption and conversion by metal coordination-based (chelate-based) ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 728-738, doi: 10.1360/TB-2020-0873

图1 部分金属配位(螯合)型ILs的结构及缩写. (a) 金属阴离子配位型ILs; (b) 金属阳离子配位型ILs; (c) 金属阴离子配位型ILs; (d) 金属阳离子螯合型ILs

Figure 1 The structures and abbreviation of some metal coordination-based (chelate-based) ILs. (a) Metal anion-coordination-based ILs; (b) metal cation-coordination-based ILs; (c) metal anion/cation-coordination-based ILs; (d) metal cation-chelate-based ILs

金属配位(螯合)型ILs具有热稳定性好、活化底物能力强和多位点反应性能等优点,在CO₂化学吸收与转化方面表现出了优异的性能. CO₂的资源化利用是国际前沿和研究热点^[22,23],虽然已有相关文献总结了ILs在CO₂吸收与转化中的研究进展^[24,25],但仍缺乏金属配位(螯合)型ILs在这方面的综述报道,本文侧重介绍近年来金属配位(螯合)型ILs在CO₂吸收和转化的研究进展,拟讨论的金属配位(螯合)型ILs的配体、阳离子和阴离子的结构及缩写见图2.

1 金属配位(螯合)型ILs吸收CO₂性能

目前,用于碳捕集的金属配位(螯合)型ILs主要有金属阴离子配位型ILs和金属阳离子螯合型ILs两大类,现对这两类ILs吸收CO₂的性能及影响因素进行归纳与总结.

1.1 金属阴离子配位型ILs吸收CO₂

金属阴离子配位型ILs由传统ILs与具有相同阴离子的金属盐(如铁盐、铝盐和锌盐等)反应制得,具有合成简单、原料成本低等特点^[26,27].与传统ILs物理吸收CO₂相比,加入金属盐形成的金属阴离子配位型ILs,其

CO₂吸收性能有了一定的提升.例如, Liu等人^[26]比较了313.15 K和0.1 MPa时[Emim][Tf₂N]和[Emim][Zn(Tf₂N)₃]的CO₂吸收量,发现[Emim][Tf₂N]为0.0347 mol CO₂/mol IL,而[Emim][Zn(Tf₂N)₃]则为1.8953 mol CO₂/mol IL,表明Zn²⁺的引入有利于提高CO₂吸收容量.他们认为[Emim][Zn(Tf₂N)₃]能通过化学作用吸收CO₂,但是未通过机理研究进行证实.彭昌军课题组^[27]利用金属离子与CO₂之间的配位作用提高CO₂吸收量的理念,将[Bmim]Cl、[Bmim]Ac与等摩尔ZnCl₂、FeCl₃以及ZnAc₂反应合成得到了3种金属阴离子配位型ILs,测定了其密度、黏度和CO₂吸收量,并与配位前ILs的性质进行了比较.结果表明,相同条件下[Bmim][FeCl₄]、[Bmim][ZnCl₃]和[Bmim][Zn(Ac)₃]的CO₂吸收量和密度均大于[Bmim]Cl和[Bmim]Ac; [Bmim][ZnCl₃]和[Bmim][Zn(Ac)₃]的黏度远远大于对应的[Bmim]Cl和[Bmim]Ac,而[Bmim][FeCl₄]的黏度却远低于[Bmim]Cl.

表S1给出了不同金属阴离子配位型ILs捕集CO₂的主要数据.由表S1可见,金属阴离子配位型ILs的CO₂吸收量与金属离子和配体种类相关.一般而言,当阳离子相同时,随着配位阴离子体积增加,金属阴离子配位型ILs的CO₂吸收量也随之增加^[27].虽然金属阴离子配位

图2 金属配位(螯合)型ILs的配体、阳离子和阴离子的结构及缩写

Figure 2 The structure and abbreviation of ligand, cation, and anion of metal coordination-based (chelate-based) ILs

型ILs的CO₂吸收量比传统ILs有了一定的提高,但是与功能化ILs相比,金属阴离子配位型ILs在常压时的CO₂吸收量仍相对较小,这可能是由于金属阴离子配位型ILs与CO₂之间仍以物理作用占主导;此外,金属阴离子配位型ILs的黏度一般也较大,这在很大程度上限制了其碳捕集应用。

1.2 金属阳离子螯合型ILs吸收CO₂

金属阳离子螯合型ILs是指其阳离子由金属离子与配体(胺、醇胺、冠醚等)通过多齿配位作用形成的一类新型功能化ILs。其阳离子不仅保留了(醇)胺与CO₂的反应性,而且螯合作用的存在有效提高了(醇)胺的热稳定性,是目前ILs吸收CO₂的重要研究方向之一^[28]。表S2列出了常压下金属阳离子螯合型ILs和部分功能化ILs捕集CO₂的主要数据。

2012年,王从敏课题组^[29]首先报道了金属阳离子螯合型ILs捕集CO₂,该类ILs由Li[Tf₂N]与不同醇胺(图2)等摩尔反应制得,其常压碳捕集性能详见表S2。从表S2可知,随着醇胺中配位原子数的增加,金属螯合阳离子型ILs的CO₂吸收量也随之增加。其中,DOBA的配位原子数最多,[Li(DOBA)][Tf₂N]在较高的吸收温度下仍保持良好的吸收性能,其吸收量明显优于其他金属阳离子螯合型ILs。他们通过比较金属阳离子螯合型ILs吸收CO₂前后的IR和¹³C NMR,发现螯合阳离子中的醇胺能与CO₂发生化学作用形成氨基甲酸,表明其吸收CO₂为化学作用^[29]。此外,被吸收的CO₂可以在氮气气氛中实现解析,金属螯合阳离子型ILs可以重复吸收CO₂。上述实验结果引起了人们的兴趣,李浩然课题组^[30]借助密度泛函理论(DFT)计算优化了[Li(DOBA)][Tf₂N]、[Li(HDA)][Tf₂N]、[Li(DEA)][Tf₂N]和[Li(EA)][Tf₂N]的构型,并计算了阴、阳离子相互作用能。结果显示,金属阳离子螯合型ILs中Li⁺与醇胺存在多齿配位作用,且配位强度随着配位原子个数的增加而增加;阴、阳离子相互作用能大小为:[Li(EA)][Tf₂N]>[Li(DEA)][Tf₂N]>[Li(HDA)][Tf₂N]>[Li(DOBA)][Tf₂N],与CO₂吸收量和螯合阳离子的配位强度顺序正好相反。上述结果从理论上证实了螯合阳离子的配位强度、阴阳离子相互作用能与ILs的碳捕集性能直接相关:当阳离子的配位强度越大,阴阳离子间的作用能就越弱,这有利于配位阳离子与CO₂作用,从而提高吸收量。

利用螯合阳离子与CO₂化学作用是提升捕集能力的重要策略^[29],但上述金属阳离子螯合型ILs的阴离子

[Tf₂N]⁻却不参与碳捕集。为此,后续研究者引入如氨基酸^[31~33]、唑基^[34~36]和羟基吡啶^[37,38]等功能化阴离子,来进一步改善金属阳离子螯合型ILs的碳捕集性能。Dai课题组^[39]以碱金属氨基酸盐或酚盐与冠醚(图2)为原料合成了一系列金属阳离子螯合型ILs,并研究了其常温常压碳捕集性能。结果显示(表S2),[K(18-crown-6)][Pro]的吸收性能最佳,10 min内实现了等摩尔吸收,这源于[Pro]⁻与CO₂的化学相互作用。此外,从表S2可知,阴离子种类是影响吸收性能的主要因素,[Pro]⁻的吸收量优于[PhO]⁻;[Li(12-crown-4)][PhO]、[Na(15-crown-5)][PhO]和[K(18-crown-6)][PhO]的吸收量与[P₆₆₆₁₄][PhO]基本相同,表明冠醚金属阳离子螯合型ILs主要通过阴离子与CO₂的化学作用来进行碳捕集,而螯合阳离子中的冠醚缺少与CO₂反应的能力。

本课题组^[40]在保留螯合阳离子与CO₂反应的基础上,引入具有CO₂反应活性的唑基阴离子,发展了一类阴、阳离子双功能化的金属阳离子螯合型ILs,在较高吸收温度下仍保持优异的吸收性能。例如,由吡唑钠(Na[Pyr])与*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)以摩尔比1:2反应制得[Na(MDEA)₂][Pyr],在353.15 K和0.1 MPa时6 min内达到吸收平衡,吸收量为0.75 mol CO₂/mol IL,黏度(323.2 K)由吸收前的1310 mPa s下降为713.9 mPa s^[40]。IR和¹³C NMR研究表明,螯合阳离子和吡唑阴离子均能与CO₂发生化学作用。为进一步考察中心金属离子和醇胺配体种类对吸收性能的影响,同时厘清阴、阳离子与CO₂反应的先后顺序,本课题组^[41]以碱金属(Li⁺、Na⁺、K⁺)咪唑盐与醇胺(DGA、DEA、MDEA)为原料设计合成了9种金属阳离子螯合型ILs,并结合CO₂吸收实验、DFT计算与谱学实验进行了深入研究。结果显示,当醇胺配体相同时,金属阳离子螯合型ILs的碳捕集性能与中心金属离子相关,CO₂吸收量顺序为K⁺>Na⁺>Li⁺;当中心碱金属离子保持不变,ILs的碳捕集性能与醇胺级别相关,吸收量符合以下规律:DGA(伯胺)>DEA(仲胺)>MDEA(叔胺)。其中,[K(DGA)₂][Im]的CO₂吸收性能最佳,333.15 K和0.1 MPa时15 min内达到1.37 mol CO₂/mol IL,且具有良好的循环性能。IR和¹³C NMR结果显示,[Im]⁻先于[K(DGA)₂]⁺与CO₂发生化学作用。DFT计算结果表明,螯合阳离子的结合能大小取决于中心金属离子与醇胺的多齿配位能力,这与李浩然课题组^[30]的研究结果相一致;螯合阳离子结合能大小与ILs的CO₂吸收量大小一致,而与ILs的黏度大小相反,不同ILs的结合能与吸收量或黏度呈线性关系。这

是因为随着螯合阳离子配位强度的增加,削弱了阴、阳离子间的相互作用,减低了体系的黏度,从而有利于螯合阳离子和 $[\text{Im}]^-$ 与 CO_2 发生化学作用,并提高吸收性能。

一般而言,金属阳离子螯合型ILs在吸收 CO_2 过程中会形成高黏性凝胶甚至固体,这会严重影响 CO_2 的吸收性能。最近,王从敏课题组^[2]发展了通过混合ILs来降低体系黏度的策略,实现了高温烟气中 CO_2 的捕集。他们将3种多胺(DETA、TETA、TEPA)为配体(图2)的金属阳离子螯合型ILs($[\text{Li}(\text{DETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TEPA})][\text{Tf}_2\text{N}]$)分别与2种多元醇(TEG、TTEG)为配体(图2)的金属阳离子螯合型ILs($[\text{Li}(\text{TEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TTEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$)按摩尔比1:1、1:2和1:3混合,测定了353.15 K和10% CO_2 时上述6个混合ILs在不同摩尔比情况下的 CO_2 吸收容量,结果发现它们的吸收容量均 $>1.0 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$ (按多胺配体金属阳离子螯合型ILs计算)。其中, $[\text{Li}(\text{TEPA})][\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{Li}(\text{TEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 混合体系吸收性能最佳,当两者的摩尔比为1:1、1:2和1:3时,混合体系的 CO_2 吸收容量分别为1.61、1.95和2.01 $\text{mol CO}_2/\text{mol IL}$;而相同情况下, $[\text{Li}(\text{DETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 $[\text{Li}(\text{TEPA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的 CO_2 吸收容量为0.66、0.70和0.72 $\text{mol CO}_2/\text{mol IL}$, $[\text{Li}(\text{TEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 $[\text{Li}(\text{TTEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的 CO_2 吸收容量仅为0.01和0.02 $\text{mol CO}_2/\text{mol IL}$ 。此外,混合体系的 CO_2 吸收容量随着 $[\text{Li}(\text{TEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 或 $[\text{Li}(\text{TTEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 摩尔比的增加而增加。他们认为在多胺配体金属阳离子螯合型ILs加入多元醇配体金属阳离子螯合型ILs后,有效降低了胺配体金属阳离子螯合型ILs的黏度,从而提高了 CO_2 吸收性能,并且对模拟空气中的 CO_2 也具有有良好的吸收性能。另外, $[\text{Li}(\text{TEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 或 $[\text{Li}(\text{TTEG})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 与 $[\text{Li}(\text{DETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TETA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Li}(\text{TEPA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ 结构相似,可以有效溶解多胺配体金属阳离子螯合型ILs,而且自身也能与 CO_2 发生一定的物理相互作用。由于多胺配体金属阳离子螯合型ILs和多元醇配体金属阳离子螯合型ILs均具有良好的热稳定性,故上述混合体系在较高吸收温度下显示出了良好循环吸收性能,经过8次吸收-解析循环后,吸收容量基本保持不变。因此,上述高效且可逆的方法具备工业上从烟道气捕集 CO_2 的潜在应用价值。

综上,金属阳离子螯合型ILs是一类能在较高吸收温度下使用的优良碳捕集溶剂。与金属阴离子配位型ILs相比,金属阳离子螯合型ILs可通过阴、阳离子与

CO_2 的化学作用来进行碳捕集,因此具有更加优异的碳捕集能力。此外,改变中心金属离子、醇胺和阴离子种类,能有效调控金属阳离子螯合型ILs吸收性能,从而保证其在较高的吸收温度下仍能保持良好的碳捕集能力。与金属阴离子配位ILs相似,金属阴离子配位ILs的黏度也相对较大,可以通过与其他结构相似的ILs互配形成混合体系来有效降低体系的黏度,从而提高体系的碳捕集能力。

2 金属配位(螯合)型ILs催化 CO_2 转化

金属配位(螯合)型ILs不仅具有良好的 CO_2 吸收性能,而且在催化 CO_2 化学转化方面表现了良好应用前景。但与非金属ILs相比^[42,43],目前有关金属配位(螯合)型ILs在 CO_2 化学转化中的报道相对较少,而且主要集中在催化 CO_2 与环氧化物反应制备环状碳酸酯^[44~51]。近年来,反应底物已逐渐拓展至末端炔烃^[52]、炔丙醇^[53~56]、炔丙醇和胺^[57~59]、炔丙基胺^[60]等。用于催化 CO_2 化学转化的金属配位(螯合)型ILs主要有金属阴离子配位型ILs、金属阳离子配位型ILs、金属阴阳离子配位型ILs和金属阳离子螯合型ILs。表S3列出了不同金属配位(螯合)型ILs催化 CO_2 与环氧化合物反应性能。

2.1 金属阴离子配位型ILs催化 CO_2 转化

金属阴离子配位型ILs是 CO_2 与环氧化合物反应的优良催化剂,其催化性能主要与金属离子、阳离子、配体种类有关(表S3)。Kim课题组^[44]发现在 $[\text{Emim}]\text{Br}$ 、 $[\text{Emim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 中加入 ZnBr_2 后,催化 CO_2 与环氧乙烷(EO)或环氧丙烷(PO)的反应性能有了显著提高,而 ZnBr_2 单独使用时基本无反应活性。这归因于 ZnBr_2 与卤化烷基咪唑原位生成了双(卤化烷基咪唑)四卤化锌的阴离子配位型ILs。他们还发现当阳离子均为 $[\text{Bmim}]^+$ 时, $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ 的催化性能优于 $[\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ 。Sun等人^[45]采用 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 与溴化金属盐以摩尔比2:1形成的金属阴离子配位型ILs催化 CO_2 与苯基环氧乙烷(SO)反应,发现其催化性能(表S3)与金属离子种类密切相关,产物碳酸苯乙烯酯(SC)收率大小如下: $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ 。Fujita课题组^[46]采用 ZnBr_2 与溴化 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 、 $[\text{BPY}]\text{Br}$ 、 $[\text{TBA}]\text{Br}$ 形成的金属阴离子配位型ILs催化 CO_2 与SO反应,结果显示其催化性能与阳离子种类有关,产物SC收率大小如下(表S3): $[\text{TBA}]^+ > [\text{BPY}]^+ > [\text{Bmim}]^+$ 。一般而言,金属阴离子配位型ILs催化 CO_2 与环氧反应需要在高压下进行。最近,韩

布兴课题组^[48]实现了金属阴离子配位型ILs在常温常压下高效催化CO₂与环氧化合物反应,其中[Hmim]₂[ZnBr₄]的性能最佳,优于[Bmim]₂[ZnBr₄]、[Omim]₂[ZnBr₄]、[Hmim]₂[ZnI₄]、[Hmim]₂[ZnCl₄]。这为金属配位(整合)型ILs高效、绿色催化CO₂化学转化提供了方向。

金属阴离子配位型ILs催化CO₂与环氧化合物的反应机理也是研究者关注的焦点。大部分学者认为金属离子可与环氧形成络合物,同时卤素阴离子能协同环氧开环形成中间体,然后再与CO₂发生亲核加成得到产物^[44,47,48]。例如, Kim和Varma^[47]采用¹H NMR和¹³C NMR研究了[Bmim][InCl₄]催化CO₂与PO环加成生成PC的反应机理,发现[Bmim][InCl₄]中阳离子的C2-H与阴离子的Cl⁻之间的氢键作用有利于与活化底物PO开环,而且开环中间体的O原子与阳离子的C2-H、In³⁺均存在着相互作用,从而稳定了反应中间体,使其与CO₂发生亲核反应生成产物PC。韩布兴课题组^[48]也提出了类似的反应机理。上述结果表明,金属离子的引入不仅有效地活化了环氧化合物,而且稳定了反应中间体。这也是[Bmim][InCl₄]或[Hmim]₂[ZnBr₄]的催化活性远大于[Bmim]Cl或[Hmim]Br的主要原因。

金属阴离子配位型ILs除了可催化CO₂与环氧化合物反应外,还能催化CO₂与炔丙醇和胺一锅反应制备恶唑烷酮。例如,王键吉课题^[59]研究了Cu(I)/ILs(摩尔比1:1)体系催化2-甲基-3-丁炔-2-醇、正丁胺和CO₂反应,并考察了Cu(I)盐和ILs种类对催化性能的影响。结果显示,温室和常压下CuI/[P₄₄₄₄][Im]体系催化性能最佳,产物收率高达91%,其催化性能均远优于单一的CuI或[P₄₄₄₄][Im];¹H NMR和¹³C NMR结果显示,[P₄₄₄₄][Im]和CuI协同活化了炔丙醇的-OH和C≡C。虽然他们并没有直接提出CuI与[P₄₄₄₄][Im]形成了金属阴离子配位型ILs,但是根据文献^[15,44]可知,当CuI与[P₄₄₄₄][Im]等摩尔反应时,很容易原位生成金属阴离子配位型ILs,因此本文也将这类金属盐/ILs体系归为金属阴离子配位型ILs。

ILs与Ag盐或Cu盐体系形成的金属阴离子配位型ILs还可以催化常压CO₂与炔丙醇反应制备α-亚甲基环状碳酸酯。目前,该类反应使用最多的ILs/金属盐体系主要有[Emim]Ac/AgI^[53]、[Emim]Ac/AgAc^[53]、四丁基膦乙酰丙酸([P₄₄₄₄][LA])/CuI、[P₄₄₄₄][LA]/AgAc^[54]、三己基十四烷基膦咪唑-4,5-二甲酸二甲酯([P₆₆₁₄][DEIm])/AgAc^[55]、溴化4-庚基铵([(n-C₇H₁₅)₄N]Br)/AgAc^[56]等。例如,王从敏课题组^[55]报道了[P₆₆₁₄]

[DEIm]/AgAc体系能在室温和常压下催化炔丙醇与CO₂反应,产物收率高达91%,这为设计合成金属阴离子配位型ILs直接用于CO₂的化学转化提供了思路。

2.2 金属阳离子配位型ILs催化CO₂转化

金属阳离子配位型ILs也能有效催化CO₂与环氧化合物反应,引起了研究者的兴趣。例如, Kim等人^[49]以烷基咪唑和金属卤化盐为原料制备了系列金属阳离子配位型ILs [M([Rim]₂)]X₂(M=Fe, Cu, Zn; R=甲基, 乙基, 丁基; X=Cl, Br, I),并将其用于催化CO₂与PO反应。他们发现配位阳离子的中心金属离子能与PO发生作用,并协同亲核卤素阴离子进攻PO开环,从而使上述金属阳离子配位型ILs显示出了良好的催化活性。为选择更合适的金属阳离子配位型ILs作为催化剂, Kim等人^[49]采用DFT计算从理论上评估了[M([Meim]₂)]Cl₂(M=Fe, Cu, Zn)催化CO₂和PO反应性能,根据[M([Meim]₂)]Cl₂的Cl⁻与PO作用时的活化能大小: [Zn([Meim]₂)]Cl₂(37.6 kcal/mol)<[Fe([Meim]₂)]Cl₂(38.8 kcal/mol)<[Cu([Meim]₂)]Cl₂(41.3 kcal/mol),认为[Zn([Meim]₂)]Cl₂的催化性能最佳。并结合响应面(response surface methodology, RSM)优化获得了最佳反应条件为: 4.6 h, 397.15 K和9 MPa, 产物PC的预测产率和验证产率分别为98.37%和97.91%±0.02%,两者基本一致。这为理论筛选合适金属阳离子配位型ILs和优化反应条件提供了依据。

金属阳离子配位型ILs催化CO₂与PO的反应性能除了与中心金属离子种类相关,还与配体中氢键供体的数量有关。Yang等人^[50]比较了脒基硫脲或N-苯基硫脲与ZnI₂按摩尔比2:1反应制得的[ATU]I和[NTU]I两种金属阳离子配位型ILs催化CO₂与PO反应性能,结果显示[ATU]I的催化性能优于[NTU]I。为此,他们对[ATU]I和[NTU]I催化CO₂与PO反应机理进行了分析,发现除了配位阳离子的中心金属离子以及I⁻能与底物PO发生相互作用外,脒基硫脲或N-苯基硫脲配体中-NH₂作为氢键供体也能与PO形成氢键作用,从而稳定反应中间体并最终促进CO₂与PO反应。为了进一步证实上述机理, Yang等人^[50]结合反应动力学研究计算得到了[ATU]I和[NTU]I催化CO₂与PO反应的活化能: 前者为24.1 kJ/mol, 后者为31.7 kJ/mol, 他们把活化能降低的原因归因于脒基硫脲比N-苯基硫脲配体具有更多的氢键供体,这表明配体中氢键供体的数量越多,越能有效促进CO₂环加成反应,从而揭示了110°C和1.0 MPa无溶

剂和助催化剂条件下[ATU]I催化CO₂与PO以及其他末端环氧化物的反应性能优于[NTU]I的原因。

2.3 金属阴阳离子配位型ILs催化CO₂转化

目前,采用金属阴阳离子配位型ILs为催化剂用于CO₂化学转化的报道相对较少。2015年,何良年课题组^[52]设计了两种金属阴阳离子配位型ILs: [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂](Im¹²=1-十二烷基咪唑)和[Cu(Im¹²)₂][CuCl₂],用于催化CO₂与末端炔烃的羧基化反应。结果显示, [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂]和[Cu(Im¹²)₂][CuCl₂]均能在室温常压下催化CO₂与1-碘丁烷和苯乙炔,产物收率分别为99%和94%,均大于单一铜盐或金属阴离子配位型ILs,而且[Cu(Im¹²)₂][CuBr₂]还能催化CO₂与1-碘丁烷和其他不同类型的末端炔烃反应,这表明金属阴阳离子配位型ILs具有较好的催化活性。为此,他们采用¹³C NMR谱学对[Cu(Im¹²)₂][CuBr₂]催化CO₂与1-碘丁烷和苯乙炔反应机理进行了探究,发现金属阴阳离子配位型ILs中Cu(I)能苯乙炔的C≡C发生强烈相互作用,导致三键的¹³C NMR化学位移向高场移动,从而有效活化苯乙炔,有利于CO₂插入sp杂化的Cu-C键中形成丙酸铜中间体。此外,他们还推测[Cu(Im¹²)₂][CuBr₂]中的配体(Im¹²)可以进一步提高催化效率,从而使反应在温和条件下进行。

2.4 金属阳离子螯合型ILs催化CO₂转化

除了金属配位型ILs可以催化CO₂与环氧反应外,金属阳离子螯合型ILs同样具有良好的催化性能,而且可以在常压下实现CO₂的化学转化。例如,王从敏课题组^[51]发展了一系列阳离子为Li⁺与醇胺配体螯合、阴离子为卤素或[Tf₂N]⁻的金属阳离子螯合型ILs,并成功模拟了在烟气(CO₂和N₂的体积比为1:9)条件下,催化CO₂与SO转化为SC(表S3)。其中, [Li(TETA)]I和[Li(DOBA)]I可在373.15 K和0.1 MPa下高效催化CO₂与SO反应, SC的收率分别为86%和78%;而相同条件下[Li(TEG)]I的催化活性相对较低, SC的收率仅为15%, [Li(DOBA)]Tf₂N却无催化活性。为此,他们通过比较[Li(TETA)]I、[Li(DOBA)]I和[Li(TEG)]I的碳捕集性能,对其原因进行了深入研究,发现在373.15 K和10% CO₂条件下, [Li(TETA)]I和[Li(DOBA)]I的CO₂吸收量均>1.0 mol CO₂/mol IL,而[Li(TEG)]I的吸收量仅为0.01 mol CO₂/mol IL,从而提出了ILs对CO₂的高吸收

更有利于其后续转化的观点。基于原位红外光谱分析,他们提出了[Li(TETA)]I或[Li(DOBA)]I吸收并同时转化CO₂的机理^[51]: I⁻首先进攻被有机胺通过氢键作用活化的SO中位阻小的碳原子,并形成开环中间体;与此同时,阳离子中的有机胺与CO₂反应形成氨基甲酸酯中间体并活化CO₂;其次,开环中间体与被活化的CO₂反应形成碳酸阴离子;最后,伴随着分子内成环和I⁻的离去形成SC,这是整个反应的速决步。上述机理同时也解释了[Li(DOBA)]Tf₂N不具有催化CO₂转化性能,这是因为阴离子Tf₂N⁻的亲核性较弱,不能使环氧开环。因此, [Li(TETA)]I和[Li(DOBA)]I在催化CO₂与SO反应时发挥了双重作用,既是吸收、活化CO₂的溶剂,又是促进CO₂转化的催化剂,使其体现出优异的吸收-转化CO₂性能。

综上,金属配位(螯合)型ILs作为催化剂可以高效促进CO₂与不同底物的反应,显示出了良好的催化性能。如果能克服合成复杂、黏度较大、提纯困难等问题,相信金属配位(螯合)型ILs在催化领域的应用前景将为更加广阔。

3 总结与展望

本文主要对近年来金属配位(螯合)型ILs在CO₂吸收与转化方面的研究进行了总结。金属配位(螯合)型ILs具有与CO₂多位点作用和活化反应底物的能力,在CO₂捕集和转化中显示出了其独特的优势。由于金属配位(螯合)型ILs的性质与性能主要受金属离子、配体和阴离子种类的影响,因此设计合成特定结构和性质的金属配位(螯合)型ILs应用于碳捕集和转化是目前该领域研究的重点。构建金属配位(螯合)型ILs时,应该考虑以下几点: (1) 中心金属离子必须具有接受配体的孤对电子或负电荷形成稳定络合物离子的能力; (2) 配体分子具有较强的供电子能力,且自身熔点相对较低,在室温或室温附近呈液态; (3) 金属配位(螯合)型ILs中阴阳离子的相互作用相对较弱,从而有效降低ILs熔点。

将金属配位(螯合)型ILs应用于碳捕集和转化,后续还可以从以下几方面开展工作: (1) 金属配位(螯合)型ILs用于混合气体或烟道气的吸收,考察共存气体对吸收性能的影响; (2) 金属配位(螯合)型ILs作为催化剂或溶剂用于CO₂的光电催化; (3) 结合量化和模拟,构建金属配位(螯合)型ILs的催化性能与分子结构的构效关系; (4) 测定金属配位(螯合)型ILs的熔点、密度、黏度等性质,为其工业应用提供基础。

参考文献

- 1 Zhang S J, Xu C M, Lü X M. Ionic Liquids and Green Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009 [张锁江, 徐春明, 吕兴梅. 离子液体与绿色化学. 北京: 科学出版社, 2009]
- 2 Shi G, Zhao H, Chen K, et al. Efficient capture of CO₂ from flue gas at high temperature by tunable polyamine-based hybrid ionic liquids. *AIChE J*, 2020, 66: e16779
- 3 Liu J J, Xu Y J. Oxygen absorption by ionic liquids and its application (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 476–488 [刘佳佳, 许映杰. 离子液体吸收氧气及其应用的研究进展. 中国科学: 化学, 2020, 50: 476–488]
- 4 Cui G K, Zhao N, Zhang F T, et al. Progress in SO₂ capture by ionic liquids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3115–3126 [崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 等. 离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3115–3126]
- 5 Ke Y, Zhang J, Xie Y, et al. Novel aqueous biphasic system using poly(ionic liquid)s with controllable structure for highly efficient extractions. *ChemSusChem* 2020, 13: 1906–1914
- 6 Lu Y, Korf K, Kambe Y, et al. Ionic-liquid-nanoparticle hybrid electrolytes: Applications in lithium metal batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 488–492
- 7 Zhu Q, Yang D, Liu H, et al. Hollow metal-organic-framework-mediated *in situ* architecture of copper dendrites for enhanced CO₂ electroreduction. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8896–8901
- 8 Ma L, Haynes C J E, Grommet A B, et al. Coordination cages as permanently porous ionic liquids. *Nat Chem*, 2020, 12: 270–275
- 9 Singh S K, Savoy A W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *J Mol Liquids*, 2020, 297: 112038
- 10 Hurley F H, Wier T P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *J Electrochem Soc*, 1951, 98: 207–212
- 11 Yoshida Y, Muroi K, Otsuka A, et al. 1-Ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids containing cyano groups: Synthesis, characterization, and crystal structure. *Inorg Chem*, 2004, 43: 1458–1462
- 12 Huang J F, Luo H, Dai S. A new strategy for synthesis of novel classes of room-temperature ionic liquids based on complexation reaction of cations. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: J9
- 13 Sentman A C, Csahony S, Waymouth R M, et al. Silver(I)-carbene complexes/ionic liquids: Novel *N*-heterocyclic carbene delivery agents for organocatalytic transformations. *J Org Chem*, 2005, 70: 2391–2393
- 14 Gao Y, Twamley B, Shreeve J M. The first (ferrocenylmethyl)imidazolium and (ferrocenylmethyl)triazolium room temperature ionic liquids. *Inorg Chem*, 2004, 43: 3406–3412
- 15 Yao J, Wang G Q, Chen H, et al. Chelate ionic liquids: Synthesis, properties and applications (in Chinese). *CIESC J*, 2018, 69: 203–217 [姚加, 王冠淇, 陈航, 等. 螯合型离子液体: 合成、性质以及应用. 化工学报, 2018, 69: 203–217]
- 16 Funasako Y, Mochida T, Takahashi K, et al. Vapochromic ionic liquids from metal-chelate complexes exhibiting reversible changes in color, thermal, and magnetic properties. *Chem Eur J*, 2012, 18: 11929–11936
- 17 Zhang P, Wang C, Chen Z, et al. Acetylacetone-metal catalyst modified by pyridinium salt group applied to the NHPI-catalyzed oxidation of cholesteryl acetate. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 1133–1137
- 18 Lin I J B, Vasam C S. Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 3498–3512
- 19 Welton T. Ionic liquids in catalysis. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 2459–2477
- 20 Brooks N R, Schaltin S, Van Heck K, et al. Copper(I)-containing ionic liquids for high-rate electrodeposition. *Chem Eur J*, 2011, 17: 5054–5059
- 21 Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem Rev*, 2002, 102: 3667–3692
- 22 Meylan F D, Moreau V, Erkman S. CO₂ utilization in the perspective of industrial ecology, an overview. *J CO₂ Util*, 2015, 12: 101–108
- 23 Zhang X P, Zeng S J, Feng J Q, et al. CO₂ chemical engineering: CO₂ green conversion enhanced by ionic liquid microhabitat (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 282–298 [张香平, 曾少娟, 冯佳奇, 等. CO₂化工: 离子微环境调控的CO₂绿色高效转化. 中国科学: 化学, 2020, 50: 282–298]
- 24 Karadas F, Atilhan M, Aparicio S. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening. *Energy Fuels*, 2010, 24: 5817–5828
- 25 Aghaie M, Rezaei N, Zendehboudi S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 96: 502–525
- 26 Liu H, Huang J, Pendleton P. Experimental and modelling study of CO₂ absorption in ionic liquids containing Zn (II) ions. *Energy Proc*, 2011, 4: 59–66
- 27 Xing S H, Ding J, Yu D H, et al. Synthesis and characterization of ionic liquids with metal complex anion and its capture to carbon dioxide (in Chinese). *J East China Univ Technol*, 2014, 40: 273–278 [邢素华, 丁靖, 虞大红, 等. 金属络合阴离子型离子液体的合成、性能及对CO₂的捕集. 华东理工大学学报, 2014, 40: 273–278]

- 28 Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4307–4339
- 29 Wang C, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination. *Chem Commun*, 2012, 48: 6526–6528
- 30 Si D, Chen K, Yao J, et al. Structures and electronic properties of lithium chelate-based ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2016, 120: 3904–3913
- 31 Firaha D S, Kirchner B. Tuning the carbon dioxide absorption in amino acid ionic liquids. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1–10
- 32 Goodrich B F, de la Fuente J C, Gurkan B E, et al. Effect of water and temperature on absorption of CO₂ by amine-functionalized anion-tethered ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 9140–9150
- 33 Pan M, Zhao Y, Zeng X, et al. Efficient absorption of CO₂ by introduction of intramolecular hydrogen bonding in chiral amino acid ionic liquids. *Energy Fuels*, 2018, 32: 6130–6135
- 34 Gurkan B E, de la Fuente J C, Mindrup E M, et al. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2116–2117
- 35 Huang Y, Cui G, Wang H, et al. Tuning ionic liquids with imide-based anions for highly efficient CO₂ capture through enhanced cooperations. *J CO₂ Util*, 2018, 28: 299–305
- 36 Xu Y. CO₂ absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: Influence of the alkalinity and physicochemical properties. *J CO₂ Util*, 2017, 19: 1–8
- 37 Luo X, Guo Y, Ding F, et al. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7053–7057
- 38 Shu H G, Xu Y J. Molecular structure and CO₂ absorption performance of 2-hydroxypyridine potassium/diglycolamine chelated ionic liquid (in Chinese). *Comp Appl Chem*, 2020, 37: 9–15 [舒荷刚, 许映杰. 2-羟基吡啶钾/二甘醇胺螯合型离子液体的分子结构和吸收CO₂性能. *计算机与应用化学*, 2020, 37: 9–15]
- 39 Yang Z Z, Jiang D, Zhu X, et al. Coordination effect-regulated CO₂ capture with an alkali metal onium salts/crown ether system. *Green Chem*, 2014, 16: 253–258
- 40 Qian W, Xu Y, Xie B, et al. Alkanolamine-based dual functional ionic liquids with multidentate cation coordination and pyrazolide anion for highly efficient CO₂ capture at relatively high temperature. *Int J Greenh Gas Control*, 2017, 56: 194–201
- 41 Shu H, Xu Y. Tuning the strength of cation coordination interactions of dual functional ionic liquids for improving CO₂ capture performance. *Int J Greenh Gas Control*, 2020, 94: 102934
- 42 Chen Y, Mu T. Conversion of CO₂ to value-added products mediated by ionic liquids. *Green Chem*, 2019, 21: 2544–2574
- 43 Li M, Abdolmohammadi S, Hoseininezhad-Namin M S, et al. Carboxylative cyclization of propargylic alcohols with carbon dioxide: A facile and Green route to α -methylene cyclic carbonates. *J CO₂ Util*, 2020, 38: 220–231
- 44 Kim H. Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide. *J Catal*, 2003, 220: 44–46
- 45 Sun J, Fujita S, Zhao F, et al. Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. *Green Chem*, 2004, 6: 613–616
- 46 Fujita S, Nishiura M, Arai M. Synthesis of styrene carbonate from carbon dioxide and styrene oxide with various zinc halide-based ionic liquids. *Catal Lett*, 2010, 135: 263–268
- 47 Kim Y J, Varma R S. Tetrahaloindate(III)-based ionic liquids in the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides to generate cyclic carbonates: H-bonding and mechanistic studies. *J Org Chem*, 2005, 70: 7882–7891
- 48 Chen G, Zhang J, Cheng X, et al. Metal ionic liquids for the rapid chemical fixation of CO₂ under ambient conditions. *ChemCatChem*, 2020, 12: 1963–1967
- 49 Kim D, Moon Y, Ji D, et al. Metal-containing ionic liquids as synergistic catalysts for the cycloaddition of CO₂: A density functional theory and response surface methodology corroborated study. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4591–4600
- 50 Yang C, Chen Y, Xu P, et al. Facile synthesis of zinc halide-based ionic liquid for efficient conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates. *Mol Catal*, 2020, 480: 110637
- 51 Luo X, Chen K, Li H, et al. The capture and simultaneous fixation of CO₂ in the simulation of fuel gas by bifunctionalized ionic liquids. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41: 9175–9182
- 52 Xie J N, Yu B, Zhou Z H, et al. Copper(I)-based ionic liquid-catalyzed carboxylation of terminal alkynes with CO₂ at atmospheric pressure. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56: 7059–7062
- 53 Yuan Y, Xie Y, Zeng C, et al. A recyclable AgI/OAc[−] catalytic system for the efficient synthesis of α -alkylidene cyclic carbonates: Carbon dioxide conversion at atmospheric pressure. *Green Chem*, 2017, 19: 2936–2940
- 54 Hu Y, Song J, Xie C, et al. Transformation of CO₂ into α -alkylidene cyclic carbonates at room temperature cocatalyzed by CuI and ionic liquid with biomass-derived levulinate anion. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 5614–5619
- 55 Chen K, Shi G, Dao R, et al. Tuning the basicity of ionic liquids for efficient synthesis of alkylidene carbonates from CO₂ at atmospheric pressure.

- [Chem Commun](#), 2016, 52: 7830–7833
- 56 Song Q W, He L N. Robust silver(I) catalyst for the carboxylative cyclization of propargylic alcohols with carbon dioxide under ambient conditions. [Adv Synth Catal](#), 2016, 358: 1251–1258
- 57 Gu Y, Zhang Q, Duan Z, et al. Ionic liquid as an efficient promoting medium for fixation of carbon dioxide: A clean method for the synthesis of 5-methylene-1,3-oxazolidin-2-ones from propargylic alcohols, amines, and carbon dioxide catalyzed by Cu(I) under mild conditions. [J Org Chem](#), 2005, 70: 7376–7380
- 58 Song D, Li D, Xiao X, et al. Synthesis of β -oxopropylcarbamates in a recyclable AgBr/ionic liquid catalytic system: An efficient assembly of CO₂ under ambient pressure. [J CO₂ Util](#), 2018, 27: 217–222
- 59 Qiu J, Zhao Y, Zhao Y, et al. Cu(I)/ionic liquids promote the conversion of carbon dioxide into oxazolidinones at room temperature. [Molecules](#), 2019, 24: 1241
- 60 Zhou Z H, Chen K H, He L N. Efficient and recyclable cobalt(II)/ionic liquid catalytic system for CO₂ conversion to prepare 2-oxazolinones at atmospheric pressure. [Chin J Chem](#), 2019, 37: 1223–1228

补充材料

表S1 金属阴离子配位型ILs和传统ILs的CO₂吸收性能

表S2 常压下金属阳离子螯合型ILs和功能化ILs的CO₂吸收性能

表S3 金属配位(螯合)型ILs催化CO₂与环氧化合物反应性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “金属配位(螯合)型离子液体在二氧化碳吸收和转化中的研究进展”

The research progress on CO₂ absorption and conversion by metal coordination-based (chelate-based) ionic liquids

Yingjie Xu^{*}, Hegang Shu, Jiajia Liu & Xue Fu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

^{*} Corresponding author, E-mail: xuyj@usx.edu.cn

Metal coordination-based ionic liquids (ILs) are a type of low-temperature molten salts formed by the coordination of metal ions and organic or inorganic ligands. Among them, when the metal ion and the ligand have a multidentate coordination site, it is called metal chelate-based ILs. At present, metal coordination-based (chelate-based) ILs have been widely used in gas absorption and organic catalysis, showing excellent performance. In this paper, the research progresses on CO₂ absorption and conversion by metal coordination-based (chelate-based) ILs in recent years have been reviewed, focusing on the effects of metal ions and ligand types on CO₂ absorption and chemical conversion performance. Generally, the metal anion-coordination-based ILs absorb CO₂ through physical interaction, while the metal cation-chelate-based ILs with alcohol amine or amine ligand can react with CO₂ through chemical interaction. Therefore, the CO₂ absorption capacity of the former is lower than that of the latter. The stronger the chelation interaction between the central metal ion and the ligand, the greater the CO₂ absorption capacity of the metal cation-chelate-based ILs. The chelation interaction between the ligand and the central metal ion can be adjusted by changing the type of the central metal ion and the number of ligand coordination atoms. Increasing the central metal ion empty orbital and the number of ligand coordination atoms will enhance the chelation interaction of the metal cation-chelate-based ILs. In addition, the introduction of functionalized anion groups such as [Im][−], [Pyr][−], [Pro][−], [PhO][−], etc. is beneficial to improve the carbon capture ability of the metal cation-chelate-based ILs. In this way, the anion and cation of the metal cation-chelate-based ILs can react with CO₂, thereby increasing the CO₂ absorption capacity. Although the high viscosity of the metal cation-chelate-based ILs will affect its absorption performance, the mixed system obtained by mixing the metal cation-chelate-based ILs with other ILs can not only effectively reduce the viscosity of the system in the process of absorbing CO₂, but also can effectively improve the absorption performance of the mixed system. Considering the good thermal stability, excellent carbon capture ability and recycling performance of the metal cation-chelate-based ILs, it is a good solvent suitable for CO₂ absorption at high temperature. Besides the excellent carbon capture performance, the metal coordination (chelate-based) ILs can also effectively catalyze the reaction of CO₂ with the different substrates such as epoxy compounds (such as ethylene oxide, propylene oxide, styrene oxide, etc.), terminal alkynes, propargyl alcohol with mild reaction conditions and high product yields. The catalytic performance is mainly related to the types of central metal ions and ligands. Metal ions can effectively stabilize the reaction substrate and intermediates, thereby reducing the activation energy of the reaction. The chemical conversion of CO₂ catalyzed by the metal coordination (chelate-based) ILs can be achieved at room temperature and under atmospheric pressure, which provides a new idea for the resource utilization of carbon dioxide. Finally, present issues, challenges, and opportunities faced by metal coordination-based (chelate-based) ILs in the absorption and conversion of CO₂ are also discussed.

ionic liquids, metal coordination-based ionic liquids, metal chelate-based ionic liquids, carbon dioxide, absorption, conversion

doi: [10.1360/TB-2020-0873](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2020-0873)