



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1172

## 离子液体强化一氧化碳转化

陈瑶姬<sup>1</sup>, 任成渝<sup>2</sup>, 胡达清<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>2</sup>, 葛春亮<sup>1</sup>, 崔国凯<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江 杭州 310012; <sup>2</sup>浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 化学工程学院, 催化反应工程研究所, 大气污染催化控制创新团队, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 一氧化碳(CO)作为一种有害气体,同时是一种宝贵的C<sub>1</sub>资源。因此,CO的捕集转化是一个重要的化工过程。离子液体因其独特性质已被广泛应用于气体捕集及转化领域。其一,离子液体作为反应介质,促进一氧化碳(CO)转化。其二,具有功能位点的离子液体基吸收剂可以提高CO捕集容量,促进CO转化。其三,离子液体作为催化剂或助催化剂,促进CO转化。本文从离子液体在CO转化中的3种用途(反应介质、吸收剂、催化剂/助催化剂)出发并对适宜的转化反应进行规律性分类总结,综述了离子液体、离子液体基混合溶剂、离子液体基杂化材料强化CO转化的研究进展。离子液体强化的CO转化反应包括酰化、酯化、开环加成、烯烃加成、聚合等。系统地总结了应用于CO转化的离子液体的结构,分析了离子液体基混合溶剂和离子液体基杂化材料在CO转化中的作用机理、影响因素等,最后提出离子液体强化CO转化存在的问题及未来趋势。

**关键词:** 离子液体; 一氧化碳; 化学反应; 活性; 羧基化; 强化

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2024)01-0124-11

## Carbon monoxide conversion *via* ionic liquids intensification

CHEN Yaoji<sup>1</sup>, REN Chengyu<sup>2</sup>, HU Daqing<sup>1</sup>, LU Hanfeng<sup>2</sup>, GE Chunliang<sup>1</sup>, CUI Guokai<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310012, Zhejiang, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Innovation Team of Air Pollution Control, Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** Carbon monoxide (CO) is not only harmful to human health but also detrimental to catalysts in proton-exchange-membrane fuel cells as an impurity gas in H<sub>2</sub>, which is generated simultaneously by steam reforming of natural gas/coal gasification. On the other hand, pure CO is a resource and can be transferred to value-added chemicals. Therefore, CO capture and conversion is an important and sustainable process. Recently, ionic liquids (ILs) have been widely used in the field of gas capture and conversion due to their unique properties, including low vapor pressure, high thermal and chemical stability, high solubility, and tunable structure and properties. Firstly, ILs serve as good reaction media to promote the complete reaction of CO reaction systems. Secondly, ILs, especially functional IL-based green solvents, serve as efficient absorbents to promote the conversion of CO. Thirdly, functional ILs serve

收稿日期: 2023-07-11; 修改稿日期: 2023-09-18。

基金项目: 国家自然科学基金(22378353, 22078294); 浙江省自然科学基金(LZ21E080001); 浙江省重点研发项目(2024C03108, 2023C03127); 国家重点研发计划(2022YFC3702003); 浙江天地环保科技股份有限公司“绿色低能耗二氧化碳捕集离子液体吸收剂的开发”技术项目(TD-KJ-22-007-W001)。

第一作者: 陈瑶姬(1984—),女,博士,高级工程师,研究方向为化工过程强化。E-mail: 178540408@qq.com。

通信作者: 崔国凯,浙江工业大学“运河青年学者”特聘研究员,博士生导师,研究方向为离子液体功能材料及碳捕集转化。E-mail: chemcgk@163.com。

引用本文: 陈瑶姬,任成渝,胡达清,等.离子液体强化一氧化碳转化[J].化工进展,2024,43(1):124-134.

Citation: CHEN Yaoji, REN Chengyu, HU Daqing, et al. Carbon monoxide conversion *via* ionic liquids intensification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(1): 124-134.

as catalysts for catalytic conversion of CO. Therefore, the research progress of ILs, IL-based mixed solvents and IL-based hybrid materials to enhance CO conversion in recent years was reviewed from the aspects of IL-based reaction media, absorbents and catalysts. IL-enhanced CO conversion reactions include acylation, esterification, cycloaddition, olefin addition, polymerization, *etc.* The structure of ILs was systematically summarized, and the mechanism and influencing factors in CO conversion were analyzed. Finally, the problems and future trends in the CO conversion *via* ILs intensification were proposed.

**Keywords:** ionic liquids; carbon monoxide; chemical reaction; reactivity; carbonylation; intensification

作为一种典型的小分子气体，一氧化碳（carbon monoxide, CO）是一种无色、无味、有害的大气污染物。同时，CO作为一种重要的化工原料，可以用于生产一系列含羰基的精细化学品<sup>[1-4]</sup>。传统的使用有机溶剂作为反应介质、贵金属作为催化剂进行CO转化的方法，不仅催化效率低、成本高，而且催化剂活性组分会随着有机溶剂在反应或分离过程中会流失，进而造成对环境的污染与破坏。因此，高效CO转化方法亟待开发。

近年来，离子液体由于其独特的性质，包括低蒸气压、高热稳定性和化学稳定性、高溶解性、可调节的结构和性质等，已被广泛应用于SO<sub>2</sub><sup>[5-7]</sup>、CO<sub>2</sub><sup>[8-12]</sup>、H<sub>2</sub>S<sup>[13-16]</sup>、NO<sub>x</sub><sup>[17-19]</sup>、NH<sub>3</sub><sup>[20-22]</sup>等气体的捕集和转化。与传统有机溶剂相比，离子液体不仅可以在反应中作为溶剂，溶解反应物如气体和固体，促进反应进行；而且离子液体本身或者基于离子液体的混合溶剂和杂化材料亦可以作为液体或者固体催化剂，发生均相反应或者非均相反应。例如，Liu等<sup>[23]</sup>报道了质子型离子液体用于捕获H<sub>2</sub>S并将其转化为硫醇；Zhao等<sup>[24]</sup>基于计算机分子设计合成了三种羧基功能离子液体吸收剂，并测定了不同温度压力下CO<sub>2</sub>的捕集容量；Cui等<sup>[25]</sup>报道了离子液体基低共熔溶剂作为吸收剂、溶剂、催化剂，在温和条件下高效捕集CO<sub>2</sub>并将其转化为喹唑啉-2,4(1H,3H)-二酮及其衍生物。在CO捕集领域，离子液体和离子液体基低共熔溶剂显示了高效CO捕集分离性能<sup>[26-29]</sup>；在CO转化领域，功能化离子液体和离子液体杂化体系显示了高效CO转化性能。例如，Lu等<sup>[30]</sup>开发了一种以单质硫作为催化剂、[Bmim][BF<sub>4</sub>]离子液体作为反应介质的CO转化方法，将芳香胺和硝基苯高效转化羰基化产品。Tao等<sup>[31]</sup>开发了一种碳负离子液体[P<sub>4448</sub>][Pen]高效捕集CO，并在醋酸钯[Pd(OAc)<sub>2</sub>]催化条件下，以碘苯、醇、CO作为原料合成苯甲酸酯。又如，Yoon等<sup>[32]</sup>采用一种离子液体基共价有机框架材料[Imidazole-CTF][Co(CO)<sub>4</sub>]作为非均相催化剂，催化环氧丙烷和CO合成3-羟基

丁酸甲酯。此外，无毒的CO<sub>2</sub>可以在某些反应中作为“CO源”替代有毒的CO进行羰基化反应。例如，Bi等<sup>[33]</sup>采用计算和实验相结合的方法研究了咪唑型离子液体通过促进CO<sub>2</sub>转化为CO从而促进加氢酯化和加氢甲酰化反应。总之，通过结构设计和优化，离子液体可以具有以下优势：其一，离子液体作为反应介质，促进CO转化；其二，具有功能位点的离子液体基吸收剂可以提高CO捕集容量，促进CO转化；其三，离子液体作为催化剂或助催化剂，促进CO转化。尽管有关羰基化的综述目前已有报道<sup>[34-36]</sup>，然而从离子液体在CO转化中的三种用途出发并对适宜的转化反应进行规律性分类总结，尚无报道，但是这对离子液体功能催化体系的开发及CO转化方案的设计是极其重要的。

本文基于离子液体在气体捕集及转化中的重大应用，从离子液体基反应介质、吸收剂、催化剂（助催化剂）三方面，综述了离子液体、离子液体基混合溶剂和离子液体基杂化材料强化CO转化的研究进展（图1）。离子液体强化的CO转化反应包括酰化、酯化、开环加成、烯烃加成、聚合等。本文系统地总结了应用于CO转化的离子液体的结构（图2），分析了离子液体基混合溶剂和离子液体基杂化材料在CO转化中的作用机理、影响因素等，最后提出



图1 离子液体强化CO转化及其转化产物

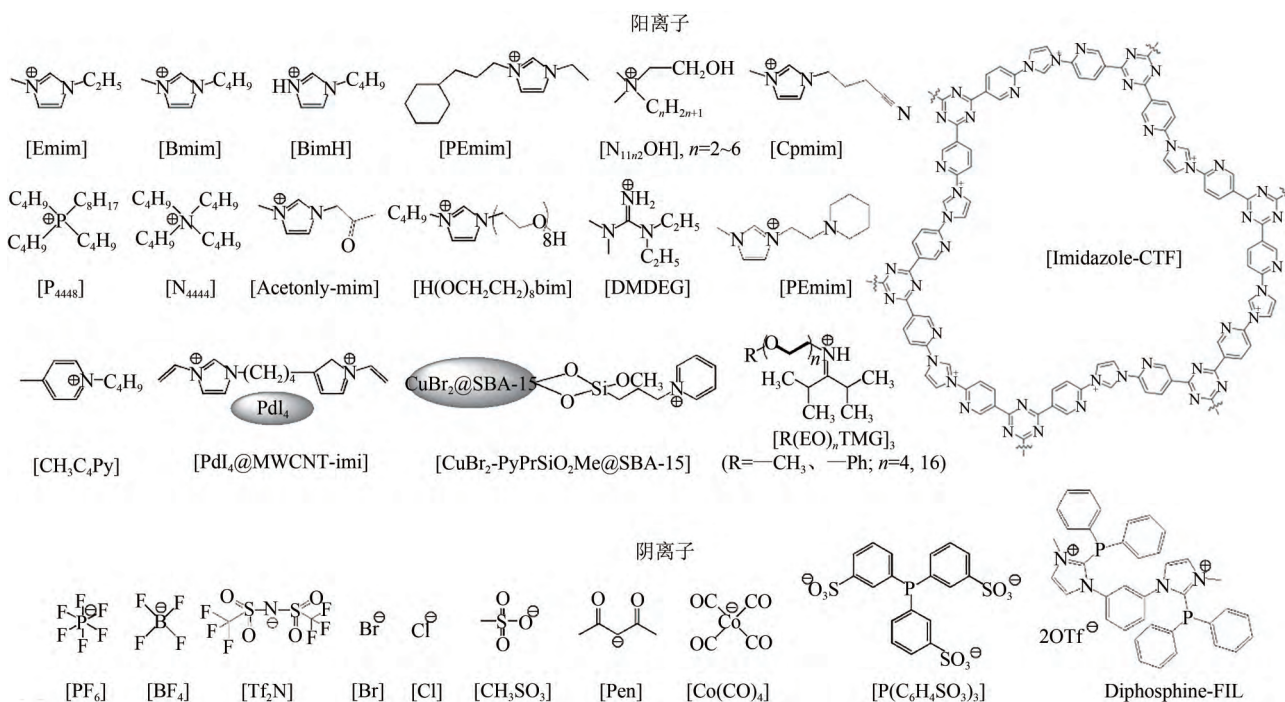


图2 离子液体的阴阳离子结构

离子液体强化CO转化存在的问题及未来趋势。

### 1 离子液体作为反应介质应用于一氧化碳转化

离子液体作为一种新型绿色反应介质，为CO转化提供了反应介质。相比于常规有机溶剂介质，离子液体介质可以实现对CO转化的强化，不仅能够提高产物的转化率和收率，还能够对产物选择性进行调节。

#### 1.1 离子液体介质提高产物的产率

传统的羰基化反应常用有机溶剂作为反应介质，但是有机溶剂易挥发且产物的产率待提高。例如，Pd(OAc)<sub>2</sub>催化的芳基卤化物可以与醇、伯胺或仲胺等发生羰基化反应，且催化剂中加入过量三苯基磷 (PPh<sub>3</sub>) 可以防止 Pd(OAc)<sub>2</sub> 转变为金属钯。Tanaka等<sup>[37]</sup>研究结果显示以溴苯、甲醇为原料、以过量甲醇为反应介质条件下，150℃和约3.0MPa CO条件下3h后苯甲酸酯产物产率为30%；采用[BMim][BF<sub>4</sub>]或[BMim][PF<sub>6</sub>]为反应介质，同样条件下得到产物产率分别为82%和68%。研究表明，离子液体的使用大大加速了与醇形成苯甲酸酯的羰基化反应(图3)。Kollár等<sup>[38-39]</sup>研究了以[Bmim][BF<sub>4</sub>]、[Bmim][PF<sub>6</sub>]和[Emim][PF<sub>6</sub>]为反应介质，Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>在100℃常压CO条件下催化碘苯或碘烯烃的氨基羰基化反应，表明离子液体-催化剂混合物在第5次循环之后底

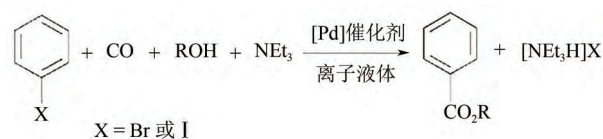
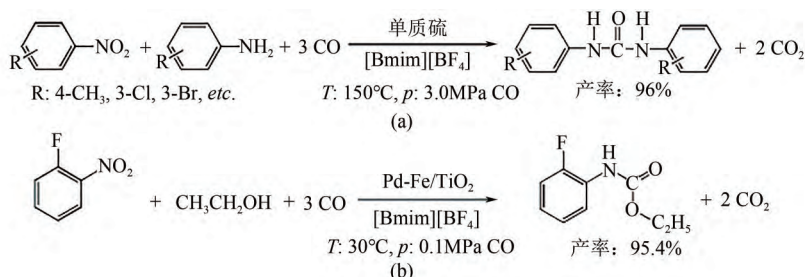


图3 钯催化卤代苯、醇、CO在离子液体介质中高效转化<sup>[37]</sup>

物转化率仍有94%。随后，Bhanage等<sup>[40-41]</sup>、Skoda-Földes等<sup>[42-44]</sup>也分别将[Pb]催化剂、离子液体负载在硅胶、分子筛上作为非均相催化剂催化转化CO。

以硝基苯、苯胺或醇、CO三者为原料，可以反应得到二苯基脲(DPU)。Lu等<sup>[30]</sup>研究结果显示，该反应以催化量的单质S为催化剂、三乙胺为反应加速剂，在DMF、THF、甲苯、甲醇等常规有机溶剂为反应介质、50℃和3.0MPa CO压力下，产物的产率仅为8%~29%；但采用离子液体[BMim][BF<sub>4</sub>]、[BMim][PF<sub>6</sub>]、[BMim][Cl]为反应介质，产物产率分别为96%、86%、57%，表明即使阳离子相同，阴离子的结构也对产物产率产生较大影响[图4(a)]。此外，如果反应不加加速剂，即使在离子液体介质中，同样反应时长下产率只有10%，表明该反应中的碱至关重要。此外，Deng等<sup>[45]</sup>考察了以Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl、离子液体负载硅胶为非均相催化剂，催化硝基苯和胺在CO条件下进行的羰基化反应。刘长春<sup>[46]</sup>考察了Pd-Fe/TiO<sub>2</sub>为复合催化剂催化的2-氟硝基苯、乙醇在30℃、CO压力为常压下的羰基化反应[图4(b)]。该反应以乙腈为反应介质3h后的产物氟代苯氨基



图4 硝基苯、苯胺<sup>[30]</sup>或醇<sup>[46]</sup>、CO在离子液体介质中高效转化

甲酸酯产率为89.1%，以[Bmim][BF<sub>4</sub>]为反应介质的产物产率为92%~95%，可能是由于离子液体具有很强的极性，对Pd-Fe/TiO<sub>2</sub>复合催化剂有一定的稳定作用，能较好地促进羰基化反应的进行。

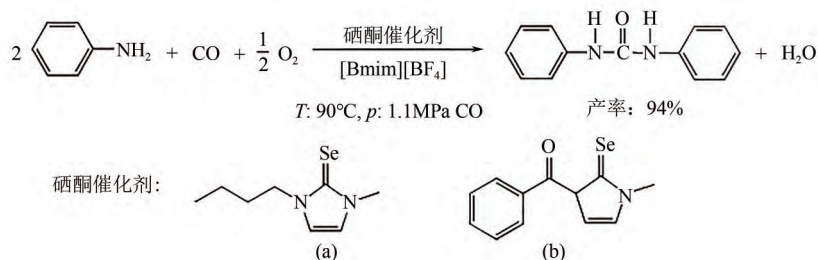
Tian等<sup>[47]</sup>报道了一种以硒酮作为催化剂，CO、苯胺在空气存在条件下生成*N,N*-二苯基脲的羰基化反应（图5）。该反应的反应温度为90°C、CO压力为1.1MPa、反应时间6h。研究结果，无离子液体条件下，产物产率仅为19%，而离子液体[Bmim][Cl]、[Bmim][BF<sub>4</sub>]作为反应介质时，产物产率分别为19%、94%。表明无离子液体时反应进行缓慢，加入的离子液体介质可以加快此反应的进行，且其加速作用与其结构有关。

Milani等<sup>[48]</sup>报道了以[Pd(bipy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>（bipy=2,2'-联吡啶）为催化剂，以甲醇或三氟乙醇为介质的苯乙烯与CO的共聚反应（图6）。然而，甲醇和三氟乙醇都是挥发性有机溶剂。Hardacre等<sup>[49]</sup>研究了不同种类离子液体介质对该反应的影响。这些离子液体包括不同链长的吡啶类离子液体以及[Hmim][Tf<sub>2</sub>N]、[N<sub>6222</sub>][Tf<sub>2</sub>N]、[P<sub>66614</sub>][Tf<sub>2</sub>N]等其他类型离子液体。研究结果显示，阳离子类型、烷基链长度、阴离子结构都影响产物产率和催化剂催化活性。例如，对于吡啶鎓和咪唑鎓基离子液体，产率按[Tf<sub>2</sub>N]>[PF<sub>6</sub>]>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>的顺序依次降低，说明输水性强的离子液体更适合这个反应。此外，以[C<sub>n</sub>Py][Tf<sub>2</sub>N]离子液体为反应介质，随着烷基链长度*n*从4增加

到10，产物产率不断提高。通过比较离子液体介质与甲醇、三氟乙醇等传统有机溶剂介质（60°C，CO压力为4.0MPa，反应时间为24h），表明使用甲醇作为反应介质，获得了产率较低、分子量较低的聚酮样品，且催化剂活性为9g/(g·h)；使用等体积的[C<sub>6</sub>Py][Tf<sub>2</sub>N]和甲醇时，获得具有最低分子量的聚酮，且催化剂活性为160g/(g·h)，说明反应在离子液体和甲醇中通过不同的机理进行。郭锦棠等<sup>[50-51]</sup>报道了60°C，CO压力为2.0MPa、反应时间为4h条件下，甲醇为反应介质时，催化剂活性为27g/(g·h)；*N,N*-二甲基乙醇胺为反应介质时，相同条件下得不到产物；以离子液体[N<sub>11m2</sub>OH][BF<sub>4</sub>]或者[N<sub>11m2</sub>OH][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>（*n*=2~6）为反应介质时，催化剂的活性有明显的提升，催化剂活性最高为222.64g/(g·h)。此外，随着阳离子烷基链长度的增加，催化剂催化活性增加；阴离子由亲水[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>变成输水[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>，催化剂活性增加（图6）。

## 1.2 离子液体介质提高产物的选择性

离子液体介质不仅影响产物的产率，也会影响产物的选择性。例如，烯烃类化合物在离子液体介质中与醇、水、氢气可以分别进行加氢酯化、羧化、甲酰化等反应，得到直链和支链两种同分异构体产物（图7）。Shaughnessy等<sup>[52]</sup>报道了以(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>作为催化剂催化苯乙烯、甲醇在90°C、1.3MPa CO压力下进行6h烯键加氢酯化反应得到直链酯和支链酯[图7(a)]。研究表明，直链酯和支链酯的比值

图5 CO、苯胺、空气（氧气）在离子液体介质中的羰基化反应<sup>[47]</sup>

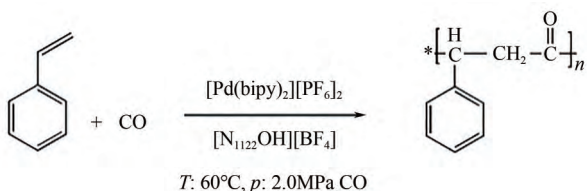


图6 苯乙烯与CO在离子液体介质中共聚成聚酮<sup>[48]</sup>

随体系中[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]的加入量增加而逐渐提高。例如,当离子液体:甲醇的体积比从0:4上升到4:4时,直链酯和支链酯的比值从3.3上升到5.1。Kollár等<sup>[53]</sup>研究了苯乙烯、乙醇在100°C、10.0MPa CO压力下24h,进行烯键加氢酯化反应得到直链酯和支链酯[图7(b)]。研究表明,离子液体的结构对双键加成反应的区域选择性有很大影响:[Bmim][PF<sub>6</sub>]介质略微有利于直链酯的形成,而[Acetonyl-mim][PF<sub>6</sub>]和[Acetonyl-mim][BF<sub>4</sub>]介质则得到支链酯。不仅苯乙烯与醇可以在CO下进行烯键加氢酯化反应,直链烯烃与水亦可以在110°C、3.0MPa CO压力下2h进行烯键加氢羧化反应。Lapidus等<sup>[54]</sup>研究了以[N<sub>4444</sub>][Br]、[N<sub>4444</sub>][Cl]、[Bmim][Br]、[Bmim][Cl]、[Bmim][BF<sub>4</sub>]等离子液体为反应介质、Pd(OAc)<sub>2</sub>为催化剂时,催化剂种类、温度、酸度、促进剂、原料组成对1-十二烯与水进行加氢羧化反应的影响[图7(c)]。研究表明,离子液体种类对催化剂活性和区域选择性有影响。例如,Pd(OAc)<sub>2</sub>在[N<sub>4444</sub>][Cl]

介质中几乎不起催化作用,而在[N<sub>4444</sub>][Br](熔点106°C)介质中却能得到83.3%产率的酸;而以咪唑鎓阳离子离子液体作为反应介质,无论使用何种钯催化剂,产物产率均小于40%。在选择性研究中作者发现,[N<sub>4444</sub>][Br]要比[N<sub>4444</sub>][Cl]对直链酸有更佳的选择性。铑(Rh)配合物催化的烯烃、CO、H<sub>2</sub>的加氢甲酰化反应是一种功能化C-C键以提供醛和醇化合物的方法。离子液体中Rh配合物催化烯烃加氢甲酰化反应引起了研究人员的关注<sup>[55-57]</sup>。Jin等<sup>[58]</sup>以聚醚胍离子液体[Me(EO)<sub>n</sub>TMG]OMs(n=16、22、42)作为反应介质,以RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O和三苯基膦三间磺酸钠(TPPTS)作为联合催化剂Rh-TPPTS,在85°C、5.0MPa CO+H<sub>2</sub>(体积比1:1)压力下5h进行烯烃的加氢甲酰化反应[图7(d)]。研究表明,随着烯烃烷基链的增长,底物的转化率不断降低,催化剂的催化效果越来越差。例如,相同条件下,催化剂首次反应的1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯的转化率分别为35.9%、15.3%、6.7%、6.2%,多次使用后转化率可达>80%,醛的选择性>90%。

## 2 离子液体作为吸收剂应用于一氧化碳转化

常规离子液体由于没有与CO进行高效作用的

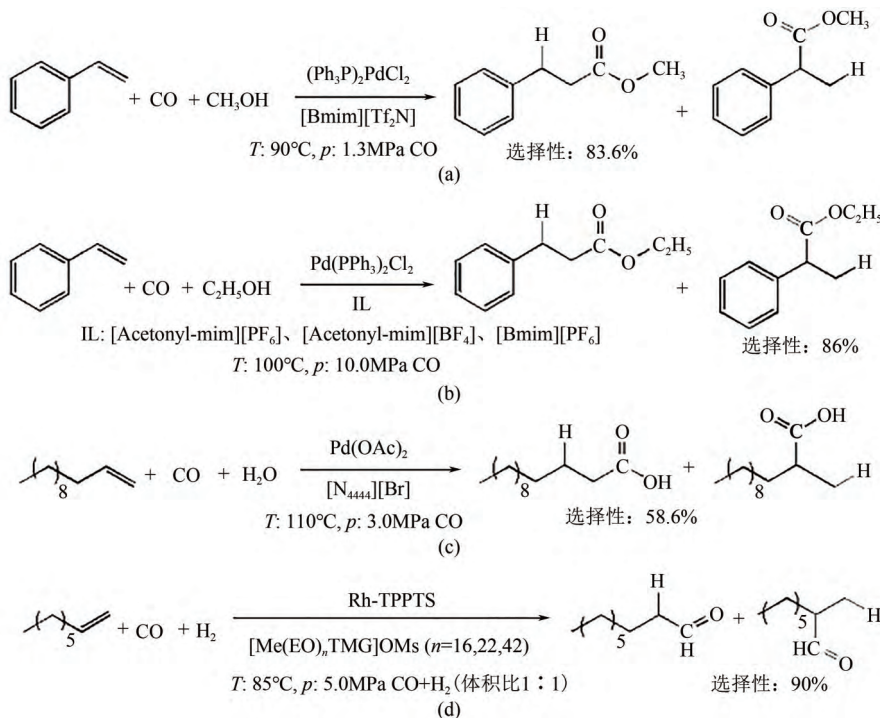


图7 离子液体介质中烯烃类化合物与甲醇<sup>[52]</sup>、乙醇<sup>[53]</sup>、水<sup>[54]</sup>、氢气<sup>[58]</sup>进行加氢酯化/羧化/甲酰化反应

功能位点，只适宜作反应介质，而具有碳负、亚铜[Cu(I)]等功能位点的离子液体功能溶剂由于其CO化学捕集容量高既可以作为吸收剂又适宜作为反应介质，从而强化CO的催化转化。Tao等<sup>[31]</sup>研究表明具有碳负位点的功能离子液体可以可逆化学捕集CO，其中[P<sub>4448</sub>][Pen]在25°C、0.1MPa CO的条件下可以捕集0.046mol/mol。进一步实验表明，以[P<sub>4448</sub>][Pen]为反应介质，Pd(OAc)<sub>2</sub>催化的碘苯、正丁醇在室温及常压CO条件下，产物苯甲酸丁酯的产率为88%[图8(a)]。与常规离子液体相比，上述过程降低了反应温度和反应所需的CO压力。随后，Tao等<sup>[59]</sup>以咪唑盐酸盐与氯化亚铜和氯化锌混合而成的低共熔离子液体([BimH][Cl]-CuCl-1.0ZnCl<sub>2</sub>)在80°C和0.1MPa CO压力下CO吸附容量为0.075mol/mol。进一步实验表明，以[BimH][Cl]-CuCl-1.0ZnCl<sub>2</sub>为反应介质，PdCl<sub>2</sub>催化的碘苯、二乙胺在100°C及常压CO条件下，产物*N,N*-二乙基苯酰胺的产率为97%[图8(b)]。

### 3 离子液体作为催化剂/助催化剂应用于一氧化碳转化

基于离子液体的阴阳离子结构具有可设计性，离子液体不仅可以被作为反应介质，亦可以将功能作用位点（或者金属的配体）设计到离子液体的阴阳离子上，从而被作为一些反应的催化剂、助催化剂，提高反应速率或提高产物产率和选择性。含环氧键或双键（三键）的化合物是具有特殊结构和性质的有机化合物，通常具有较高的反应活性和化学稳定性，含有环氧键的化合物可以通过开环反应、含有不饱和键的化合物可以通过加成反应，与底物（通常是醇或伯胺、仲胺）在CO气氛下进行催化羰基化反应。

#### 3.1 离子液体催化环氧化合物羰基化反应

LYU 课题组<sup>[60]</sup>将[Bmim][Cl]与KCo(CO)<sub>4</sub>复分解反应制备得到1-丁基-3-甲基咪唑鎓四羰基合钴[Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>]离子液体用于催化环氧乙烷(EO)加氢酯化和加氢偶联合成1,3-丙二醇[图9(a)]，比

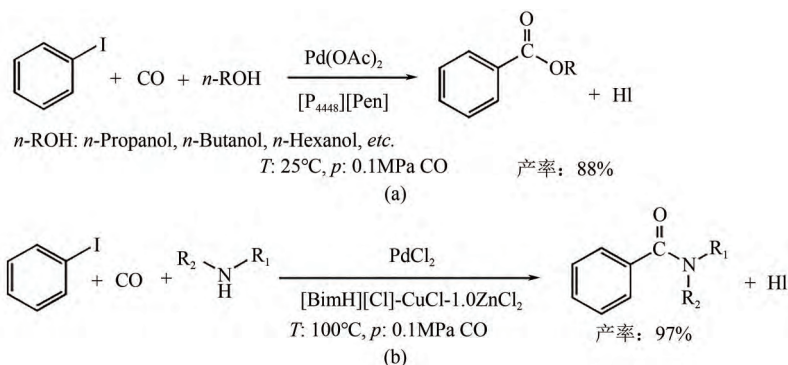


图8 碘苯、醇<sup>[31]</sup>或胺<sup>[59]</sup>、CO在功能化离子液体吸收剂中高效催化转化反应

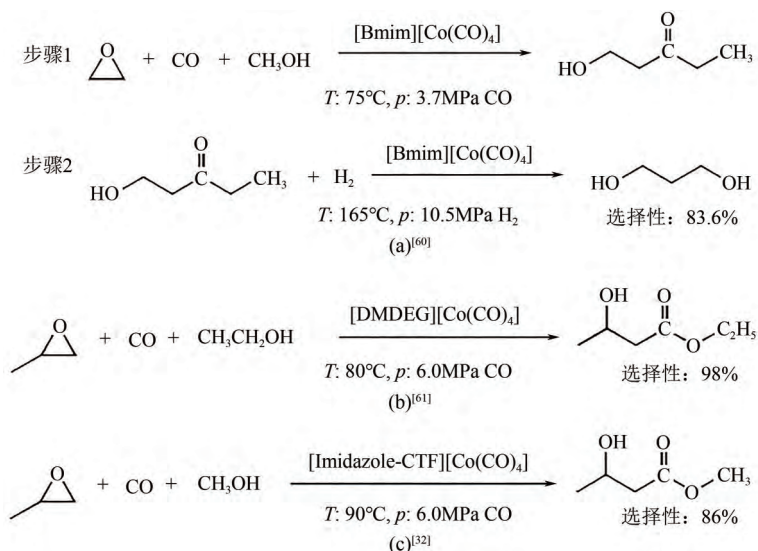


图9 离子液体催化转化环氧化合物羰基化反应



较了无催化剂、常规钴基催化剂、[Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>]离子液体催化剂三种条件下反应的转化率、产物的产率。无催化剂条件下, EO的加氢酯化反应(75°C、3.7MPa CO压力、10h)及3-羟基丙酸甲酯加氢反应(165°C、10.5MPa CO压力、10h)无法进行。当添加了催化剂如CoCl<sub>2</sub>、KCo(CO)<sub>4</sub>和Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>的情况下,反应的转化率和选择性均有所上升,而以[Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>]为催化剂并以[Bmim][PF<sub>6</sub>]为反应介质时,EO的转化率为98.1%,产物1,3-丙二醇的选择性为83.6%。Liu等<sup>[61]</sup>研究了基于1,1,3,3-四烷基胍的四羰基合钴离子液体在环氧丙烷(PO)加氢酯化中的催化活性[图9(b)]。与传统催化系统Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>相比,在相同条件下,以1,1-二甲基-3,3-二乙基胍四羰基合钴([DMDEG][Co(CO)<sub>4</sub>])离子液体为催化剂,乙醇为底物和反应介质,在80°C、6.0MPa CO反应24h,PO转化率为99%、产物3-羟基丁酸乙酯的选择性为98%。此外,PO转化率随离子液体在体系中比例提高而提高。Yoon等<sup>[32]</sup>将咪唑型四羰基合钴功能离子液体支载在共价三嗪框架材料(CTF)上,形成非均相催化剂[imidazole-CTF][Co(CO)<sub>4</sub>]用于PO、甲醇的羰基化反应[图9(c)],机理如图10所示。研究表明,在实验设定条件下(75°C、4.0MPa CO反应11h),没有催化剂时,PO的转化率为34%,但是没有得到目标产物3-羟基丁酸甲酯;以[Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>]为均相催化剂,PO的转化率为99%,3-羟基丁酸甲酯产率为85%;以[imidazole-CTF][Co(CO)<sub>4</sub>]为非均相催化剂,PO的转化率为55%,3-羟基丁酸甲酯产率为67%。当反应温度和

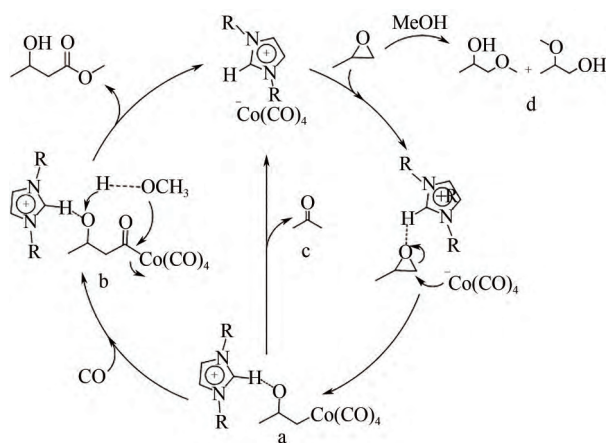


图10 离子液体催化转化环氧化合物羰基化反应<sup>[32]</sup>

压力分别提高到90°C和6.0MPa CO反应24h时,可实现完全转化,选择性为86%,与均相催化剂的活性相当。

### 3.2 离子液体催化烯烃类化合物羰基化反应

离子液体自身可以作为催化剂或者助催化剂,催化烯烃与醇在CO气氛中加氢酯化,得到直链酯和支链酯。Guo等<sup>[62]</sup>将聚醚取代咪唑鎓四羰基合钴离子液体[H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>bim][Co(CO)<sub>4</sub>](n=8、15和22)应用于4-异丁基苯乙烯的加氢酯化反应,以制备2-(4-异丁基苯基)丙酸甲酯[图11(a)],考察了110°C、7.0MPa CO,反应16h条件下,离子液体催化剂对反应的转化率、选择性的影响。研究表明,普通KCo(CO)<sub>4</sub>和Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>催化剂反应物的转化率分别为35.1%和39.3%,支链酯选择性为68.3和61.2%;相比之下,[Co(CO)<sub>4</sub>]离子液体催化剂提高了反应物的转化率和支链酯选择性,其中[H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>bim]

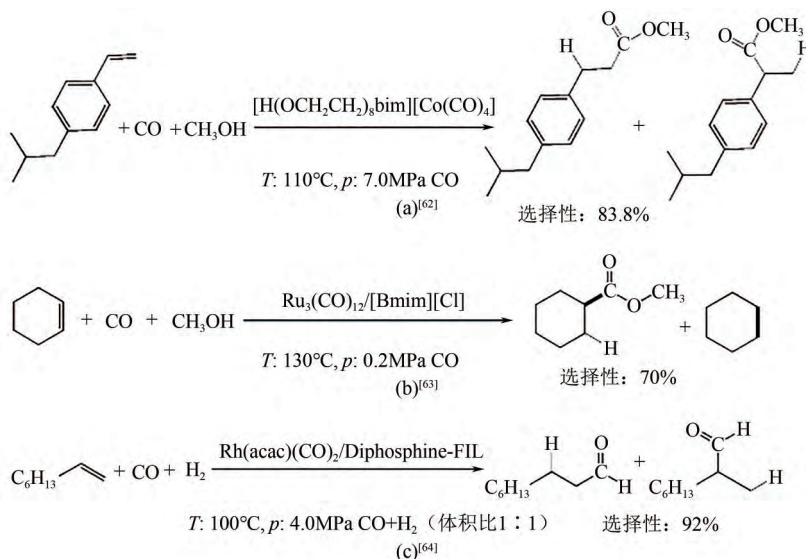


图11 含金属和离子液体催化体系催化烯烃、醇/氢、CO加氢酯化/甲酰化反应

[Co(CO)<sub>4</sub>]的反应物转化率为44.1%，支链酯选择性为83.8%。Beller等<sup>[63]</sup>以Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>为催化剂，以[Bmim][Cl]为助催化剂，由环己烯、甲醇在130℃、0.2MPa CO+4.0MPa N<sub>2</sub>条件下反应48h，制备环己甲酸甲酯[图11(b)]。研究表明，在无添加剂条件下，环己烯转化率为0；在对甲苯磺酸为添加剂条件下，环己烯转化率为51%，但目标产物环己甲酸甲酯产率为2%而环己烷产率为48%；在摩尔分数10% [Bmim][Cl]为添加剂条件下，环己甲酸甲酯产率为9%而环己烷产率为0。显然，[Cl]促进了CO的解离和烯烃的缔合，继续增加[Bmim][Cl]至摩尔分数200%则环己甲酸甲酯产率提高到70%。配体功能化的离子液体可以与Rh配位形成非均相催化剂，催化烯烃加氢甲酰化反应。Liu等<sup>[64]</sup>报道了一种在100℃、4.0MPa CO+H<sub>2</sub>（体积比1:1）、反应8h条件下，以Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>结合磷配体功能化阳离子离子液体diphosphine-FIL作为非均相催化剂，在哌啶功能化的咪唑鎓离子液体[PEmim][BF<sub>4</sub>]介质中，实现1-辛烯的两相加氢甲酰化反应，1-辛烯的转化率为95%，醛的选择性为92%[图11(c)]。研究表明，该催化剂不仅能够表现出π-电子受体特性，而且哌啶基作为含氮供体的协同作用，促进了Rh-H活性物种的形成和稳定，共同促进了加氢甲酰化反应。随后，Jin等<sup>[65]</sup>报道了在无溶剂、100℃、5.0MPa CO+H<sub>2</sub>（体积比1:1）、反应0.5h条件下，以Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>结合磷配体功能化阴离子醚功能化阳离子离子液体[R(EO)<sub>n</sub>TMG<sub>3</sub>][P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]（R=-CH<sub>3</sub>、-Ph；n=4、16）作为非均相催化剂Rh-RTP-PolyGILs，实现1-辛烯的两相加氢甲酰化反应。研究表明，以Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>结合[Ph(EO)<sub>16</sub>TMG<sub>3</sub>][P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]为非均相催化剂时，1-辛烯的转化率

为12.6%，醛的选择性为91.9%。

### 3.3 离子液体催化炔烃类化合物羰基化反应

对于孤立的双键和三键，加成反应优先加成双键，因为sp杂化的碳原子电负性较大，不易给出π电子；若双键与三键处在共轭位置，则优先加成三键，如此加成得到的共轭双烯是热力学稳定产物。Gabriele等<sup>[66]</sup>以PdI<sub>4</sub>、多壁碳纳米管、烯键功能化咪唑鎓离子液体为原料，通过聚合反应和负载的方法，合成了[PdI<sub>4</sub>@MWCNT-imi][X]（X=Br、I）非均相催化剂，以二噁烷为反应介质，进行苯乙炔、二乙基胺、CO的氧化羰基化反应[图12(a)]。研究表明，在100℃、3.2MPa CO+0.8MPa空气反应24h条件下，催化生成N,N-二乙基-3-苯基丙炔酰胺，产率为81%。随后，Jiang等<sup>[67]</sup>研究了无配体条件下，以PEG-400为环境友好介质，离子液体为助催化剂，[Pb]为催化剂催化苯丙炔O-甲基脞、伯胺、CO的氧化羰基化反应[图12(b)]。研究表明，以Pd(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>为催化剂、1-(3-氰丙基)-3-甲基氯化咪唑（[Cpmim][Cl]）为助催化剂，在60℃、CO气球、4A分子筛、空气条件下反应12h，目标产物3,5-二苯基-4-(N-异丙基)甲酰胺的产率为84%。

### 3.4 离子液体催化醇类氧化羰基化反应

以甲醇、CO、氧气（空气）为原料，在催化剂的作用下进行氧化羰基化反应，制备碳酸二甲酯（DMC）是一个重要的化工反应。Dong等<sup>[68]</sup>以氯化吡啶鎓离子液体负载在SBA-15分子筛上形成PyIL/SBA-15，再将CuCl<sub>2</sub>、CuCl或CuBr<sub>2</sub>等铜盐通过浸渍的方法负载在PyIL/SBA-15上得到CuX<sub>n</sub>-PyIL/SBA-15非均相催化剂，用于醇类氧化羰基化反应（图13）。研究表明，在120℃、2.4MPa CO+O<sub>2</sub>（体积比2:1）反应2h条件下，传统的CuBr<sub>2</sub>和浸渍法

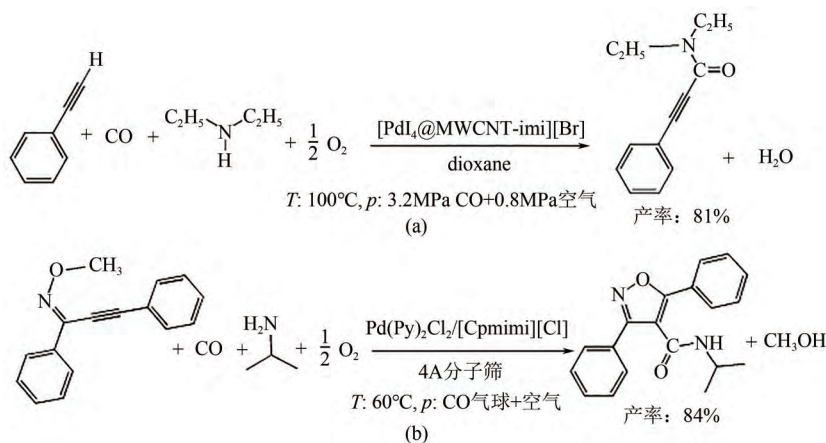
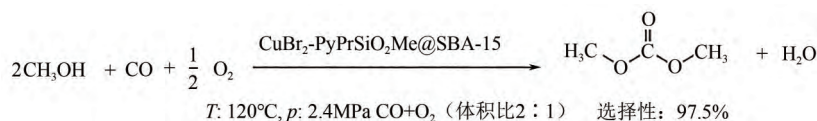


图12 离子液体催化炔烃、仲胺<sup>[66]</sup>/伯胺<sup>[67]</sup>、CO的氧化羰基化反应



图13 离子液体催化甲醇氧化羰基化合成DMC<sup>[68]</sup>

得到的CuBr<sub>2</sub>/SBA-15催化剂的甲醇转化率分别为10.5%和8.2%，DMC选择性分别为86%和85.3%；与之相比，CuBr<sub>2</sub>-PyIL/SBA-15催化剂可以得到更高的甲醇转化率（17.0%）、DMC选择性（97.5%）。此外，Wasserscheid等<sup>[69]</sup>研究了固定床反应器中，110°C下，CO流速78.2mL/min、合成空气流速36.5mL/min时，离子液体结构对CuBr负载活性炭催化剂的甲醇氧化羰基化反应的催化活性。研究表明，无离子液体存在条件下，转化频率（TOF）为0.5h<sup>-1</sup>；相同[Bmim]阳离子条件下，TOF为0.5~2.5h<sup>-1</sup>；相同[Bmim]阴离子条件下，TOF为1.8~2.6h<sup>-1</sup>；表明催化效率有较大的提升。

#### 4 结语与展望

本文基于离子液体在CO捕集及转化中的重大应用，综述了离子液体、离子液体基混合溶剂和离子液体基杂化材料强化CO转化的研究进展。离子液体强化的CO转化反应包括酰化、酯化、开环加成、烯烃加成、聚合等。通过典型实例来论述了以下几方面：①离子液体作为溶剂，由于其本身所特有的高溶解性，无论在单一催化体系还是复合型催化体系中都能够很好地为CO催化转化提供均相催化的场所，并对其中反应过程的转化率、产率进行分析；②功能化离子液体相比于传统的常规型离子液体增加了可用于CO捕集的功能化位点，而捕集的CO可能相比于游离的CO更具有反应性，因此这些离子液体能够更加有效地吸收并辅助催化剂对CO进行催化转化生成化学品；③离子液体还拥有强大的可设计性，通过将功能作用位点（或者金属的配体）设计到离子液体的阴阳离子上，形成一些反应的复合催化剂、助催化剂，相比于传统单一贵金属催化剂，其催化性能有较大提升。

由于离子液体的可设计性，离子液体强化CO转化的研究仍然处于一个不断上升阶段，后续可以在以下方面开展工作。

（1）现阶段所报道的用于CO催化转化的离子液体大多还都是常规型离子液体，即对CO的捕集能力较弱，近年来有关于功能化离子液体吸收CO的文献报道也有一些，且它们对CO的捕集效率都

很好，未来可以将这些功能化离子液体作为吸收剂或者是催化剂来强化对CO催化转化。

（2）设计目前应用于CO催化转化的催化剂大多是贵金属催化剂如钯、钌等，它们的成本比较昂贵而且反应过程中也不可避免地会用到一些有机溶剂，它们在分离的过程中挥发也对环境造成不好的影响，因此可以从提高贵金属循环能力、提升贵金属催化效率方面设计开发易分离的环境友好型催化剂。

（3）尽管离子液体参与CO催化转化反应过程有了一些进展，但并不是所有反应加入离子液体都能起到强化的作用。例如，Kustov等<sup>[70]</sup>研究表明费托合成（Fischer-Tropsch synthesis）在离子液体[Bmim][BF<sub>4</sub>]反应介质中不能有效进行，但是[Bmim][BF<sub>4</sub>]与全氟萘烷联合作为反应介质则可以极大提高CO转化率。因此，离子液体与其他试剂联合可以强化化学反应过程。

#### 参考文献

- [1] TU Zhuoheng, ZHANG Yiyang, WU Youting, et al. Self-enhancement of CO reversible absorption accompanied by phase transition in protic chlorocuprate ionic liquids for effective CO separation from N<sub>2</sub>[J]. Chemical Communications, 2019, 55(23): 3390-3393.
- [2] ZHU Can, LIU Jie, LI Manbo, et al. Palladium-catalyzed oxidative dehydrogenative carbonylation reactions using carbon monoxide and mechanistic overviews[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(2): 341-353.
- [3] CLARK E L. Enhancing carbon utilization[J]. Nature Energy, 2023, 8(2): 119-120.
- [4] SUN Qian, ZHAO Yong, TAN Xin, et al. Atomically dispersed Cu-Au alloy for efficient electrocatalytic reduction of carbon monoxide to acetate[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(8): 5689-5696.
- [5] ZHAO Tianxiang, YANG Xiaoqing, TU Zhuoheng, et al. Efficient SO<sub>2</sub> capture and conversion to cyclic sulfites by protic ionic liquid-based deep eutectic solvents under mild conditions[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 123981.
- [6] CUI Guokai, LYU Shuzhen, WANG Huiyong, et al. Tuning the structure of pyridinolate-based functional ionic liquids for highly efficient SO<sub>2</sub> absorption[J]. Fuel, 2021, 303: 121311.
- [7] HOU Yucui, ZHANG Qi, GAO Minjie, et al. Absorption and conversion of SO<sub>2</sub> in functional ionic liquids: Effect of water on the Claus reaction[J]. ACS Omega, 2022, 7(12): 10413-10419.
- [8] CHEN Yu, MU Tiancheng. Conversion of CO<sub>2</sub> to value-added products mediated by ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2019, 21(10): 2544-2574.
- [9] XU Yisha, ZHANG Ruina, ZHOU Ying, et al. Tuning ionic liquid-based functional deep eutectic solvents and other functional mixtures

- for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142298.
- [10] ZHANG Ruina, KE Quanli, ZHANG Zekai, et al. Tuning functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(19): 11401.
- [11] 崔国凯, 吕书贞, 王键吉. 功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用[J]. *化工学报*, 2020, 71(1): 16–25.
- CUI Guokai, LYU Shuzhen, WANG Jianji. Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(1): 16–25.
- [12] 常斐, 詹国雄, 史森森, 等. 离子液体电还原CO<sub>2</sub>合成甲醇过程评价与分析[J]. *化工进展*, 2022, 41(3): 1256–1264.
- CHANG Fei, ZHAN Guoxiong, SHI Sensen, et al. Process assessment for electroreduction CO<sub>2</sub> to methanol in ionic liquid electrolyte[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(3): 1256–1264.
- [13] TAHERI M, ZHU Ruisong, YU Gangqiang, et al. Ionic liquid screening for CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub>S removal from gases: The syngas purification case[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116199.
- [14] LI Fangfang, LAAKSONEN A, ZHANG Xiangping, et al. Rotten eggs reevaluated: Ionic liquids and deep eutectic solvents for removal and utilization of hydrogen sulfide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(7): 2643–2671.
- [15] WANG Bo, XIE Xuhao, WAN Lurui, et al. H<sub>2</sub>S absorption with deep eutectic solvents: Low partial pressure capture and thermodynamic analysis[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(7): e18087.
- [16] ZHANG Xiaomin, XIONG Wenjie, PENG Lingling, et al. Highly selective absorption separation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by novel azole-based protic ionic liquids[J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(6): e16936.
- [17] LIU Jiajia, XU Yingjie. NO<sub>2</sub> absorption and conversion by ionic liquids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124503.
- [18] WANG Shenyao, LYU Xiaoyu, ZHAO Zhenyu, et al. Highly efficient and reversible absorption and oxidation of low-concentration nitric oxide by functionalized ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(20): 7154–7159.
- [19] CHEN Kaihong, SHI Guiling, ZHOU Xiuyuan, et al. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(46): 14364–14368.
- [20] SUN Xueqi, LI Guilin, ZENG Shaojuan, et al. Ultra-high NH<sub>3</sub> absorption by triazole cation-functionalized ionic liquids through multiple hydrogen bonding[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122825.
- [21] QIU Rongxing, LUO Xiaoyan, YANG Le, et al. Regulated threshold pressure of reversibly sigmoidal NH<sub>3</sub> absorption isotherm with ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3): 1637–1643.
- [22] ZHONG Fuyu, PENG Hailong, TAO Duanjian, et al. Phenol-based ternary deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of NH<sub>3</sub>[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 3258–3266.
- [23] LIU Ping, CAI Kaixing, LIU Mao, et al. Exceptionally effective H<sub>2</sub>S absorption and conversion into thiols in novel superbases protic ionic liquids[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(4): e17944.
- [24] ZHAO Zhijun, GAO Jubao, LUO Mingsheng, et al. Molecular simulation and experimental study on low-viscosity ionic liquids for high-efficient capturing of CO<sub>2</sub>[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3): 1604–1613.
- [25] CUI Guokai, XU Yisha, HU Daqing, et al. Tuning functional ionic deep eutectic solvents as green sorbents and catalysts for highly efficient capture and transformation of CO<sub>2</sub> to quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)-dione and its derivatives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143991.
- [26] CUI Guokai, JIANG Kang, LIU Huayan, et al. Highly efficient CO removal by active cuprous-based ternary deep eutectic solvents [HDEEA][Cl]+CuCl+EG[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 118985.
- [27] PENG Lingling, SHI Mingzhen, PAN Yi, et al. Ultrahigh carbon monoxide capture by novel protic cuprous-functionalized dicationic ionic liquids through complexation interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138519.
- [28] TAO Duanjian, AN Xuecong, GAO Ziteng, et al. Cuprous-based composite ionic liquids for the selective absorption of CO: Experimental study and thermodynamic analysis[J]. *AIChE Journal*, 2022, 68(5): e17631.
- [29] 刘佳佳, 付雪, 许映杰. 离子液体吸收分离一氧化碳的研究进展[J]. *化工学报*, 2020, 71(1): 138–147.
- LIU Jiajia, FU Xue, XU Yingjie. Progress on carbon monoxide removal using ionic liquids[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(1): 138–147.
- [30] WANG Xiaofang, LI Peng, YUAN Xiaohua, et al. Synthesis of symmetrical 1,3-diaryliureas by sulfur-catalyzed carbonylation in ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 255(1/2): 25–27.
- [31] TAO Duanjian, CHEN Fengfeng, TIAN Ziqi, et al. Back cover: Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion-functionalized ionic liquids through C-site interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(24): 7004.
- [32] RAJENDIRAN S, PARK Kwangho, LEE Kwangyeol, et al. Ionic-liquid-based heterogeneous covalent triazine framework cobalt catalyst for the direct synthesis of methyl 3-hydroxybutyrate from propylene oxide[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(12): 7270–7277.
- [33] BI Kailun, XU Baohua, DING Weilu, et al. Mechanism of CO<sub>2</sub> reduction in carbonylation reaction promoted by ionic liquid additives: A computational and experimental study[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 296–307.
- [34] LIU Yichang, CHEN Yi-Hung, YI Hong, et al. An update on oxidative C—H carbonylation with CO[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(13): 7470–7485.
- [35] PENG Jinbao, GENG Huiqing, WU Xiaofeng. The chemistry of CO: Carbonylation[J]. *Chem*, 2019, 5(3): 526–552.
- [36] 宋河远, 康美荣, 靳荣华, 等. 离子液体在羰基化反应中的应用[J]. *化学进展*, 2016, 28(9): 1313–1327.
- SONG Heyuan, KANG Meirong, JIN Ronghua, et al. Application of ionic liquids to the carbonylation reactions[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(9): 1313–1327.
- [37] MIZUSHIMA E, HAYASHI T, TANAKA M. Palladium-catalysed carbonylation of aryl halides in ionic liquid media: High catalyst stability and significant rate-enhancement in alkoxy carbonylation[J]. *Green Chemistry*, 2001, 3(2): 76–79.
- [38] MÜLLER E, PÉCZELY G, SKODA-FÖLDES R, et al. Homogeneous catalytic aminocarbonylation of iodoalkenes and iodobenzene with amino acid esters under conventional conditions and in ionic liquids[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(4): 797–802.
- [39] SKODA-FÖLDES R, TAKÁCS E, HORVÁTH J, et al. Palladium-catalysed aminocarbonylation of steroidal 17-iodo-androst-16-ene derivatives in *N,N'*-dialkyl-imidazolium-type ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(5): 643–645.
- [40] KHEDKAR M V, SASAKI T, BHANAGE B M. Immobilized palladium metal-containing ionic liquid-catalyzed alkoxy carbonylation, phenoxy carbonylation, and aminocarbonylation reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(3): 287–293.
- [41] ANILKUMAR S, GADGE S T, KUSUMAWATI E N, et al. Synthesis of polyester amide by carbonylation-polycondensation reaction using immobilized palladium metal containing ionic liquid on SBA-15 as a phosphine-free catalytic system[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(3): 824–833.

- [42] ADAMCSIK B, NAGY E, URBÁN B, et al. Palladium nanoparticles on a pyridinium supported ionic liquid phase: A recyclable and low-leaching palladium catalyst for aminocarbonylation reactions[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(40): 23988–23998.
- [43] PAPP M, SZABÓ P, SRANKÓ D, et al. Solvent-free aminocarbonylation of iodobenzene in the presence of SILP-palladium catalysts[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(51): 45349–45356.
- [44] PAPP M, URBÁN B, DROTÁR E, et al. Mono- and double carbonylation of iodobenzene in the presence of reusable supported palladium catalysts[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2015, 4(2): 103–115.
- [45] SHI Feng, ZHANG Qinghua, GU Yanlong, et al. Silica gel confined ionic liquid+metal complexes for oxygen-free carbonylation of amines and nitrobenzene to ureas[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347(2/3): 225–230.
- [46] 刘长春. 离子液体中催化羰基合成氟代苯氨基甲酸酯[J]. *化学世界*, 2013, 54(4): 223–226.  
LIU Changchun. Synthesis of fluorophenyl carbamates by catalytic carbonylation in ionic liquid[J]. *Chemical World*, 2013, 54(4): 223–226.
- [47] TIAN Fengshou, CHEN Yahong, WANG Xiaofang, et al. Oxidative carbonylation of aromatic amines with CO catalyzed by 1, 3-dialkylimidazole-2-selenone in ionic liquids[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 1–5.
- [48] MILANI B, ANZILUTTI A, VICENTINI L, et al. Bis-chelated palladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands are efficient catalyst precursors for the CO/styrene copolymerization reaction[J]. *Organometallics*, 1997, 16(23): 5064–5075.
- [49] HARDACRE C, HOLBREY J D, KATDARE S P, et al. Alternating copolymerisation of styrene and carbon monoxide in ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 143–146.
- [50] TIAN Jing, GUO Jintang, ZHU Chengcai, et al. Pd(II) catalyzed copolymerization of styrene and CO in quaternary ammonium ionic liquids[J]. *Macromolecular Research*, 2009, 17(3): 144–148.
- [51] 郭锦棠, 朱成才, 田晶, 等. 一种新的离子液体在一氧化碳和苯乙烯共聚反应中的应用[J]. *化工学报*, 2008, 59(2): 497–502.  
GUO Jintang, ZHU Chengcai, TIAN Jing, et al. Application of novel ionic liquid in copolymerization of carbon monoxide and styrene[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(2): 497–502.
- [52] KLINGSHIRN M A, ROGERS R D, SHAUGHNESSY K H. Palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in the presence of ionic liquids[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(15): 3620–3626.
- [53] RANGITS G, KOLLÁR L. Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium-based ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246(1/2): 59–64.
- [54] LAPIDUS A L, ELISEEV O L, BONDARENKO T N, et al. Manufacture of C<sub>13</sub> higher fatty acids from their esters by carbonylation of dodecene-1 in ionic liquid medium[J]. *Petroleum Chemistry*, 2010, 50(6): 442–449.
- [55] HAUMANN M, RIISAGER A. Hydroformylation in room temperature ionic liquids (RTILs): Catalyst and process developments[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(4): 1474–1497.
- [56] DIAO Yanyan, LI Jing, WANG Ling, et al. Ethylene hydroformylation in imidazolium-based ionic liquids catalyzed by rhodium-phosphine complexes[J]. *Catalysis Today*, 2013, 200: 54–62.
- [57] KOLBECK C, PAAPE N, CREMER T, et al. Ligand effects on the surface composition of Rh-containing ionic liquid solutions used in hydroformylation catalysis[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2010, 16(40): 12083–12087.
- [58] JIN Xin, YANG Daoxing, XU Xinfu, et al. Super long-term highly active and selective hydroformylation in a room temperature-solidifiable guanidinium ionic liquid with a polyether tag[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(72): 9017–9019.
- [59] TAO Duanjian, QU Feng, LI Zhangmin, et al. Promoted absorption of CO at high temperature by cuprous-based ternary deep eutectic solvents[J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(2): e17106.
- [60] GUO Zhenmei, WANG Hengsheng, LYU Zhiguo, et al. Catalytic performance of [Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>] functional ionic liquids for preparation of 1, 3-propanediol by coupling of hydroesterification-hydrogenation from ethylene oxide[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696(23): 3668–3672.
- [61] ZHANG Wei, HAN Feng, TONG Jin, et al. Cobalt carbonyl ionic liquids based on the 1,1,3,3-tetra-alkylguanidine cation: Novel, highly efficient, and reusable catalysts for the carbonylation of epoxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(5): 805–812.
- [62] LYU Zhiguo, JIANG Yongfei, ZHOU Chao, et al. Synthesis and evaluation of stable, efficient, and recyclable carbonylation catalysts: Polyether-substituted imidazolium carbonyl cobalt ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 415: 89–95.
- [63] WU Lipeng, LIU Qiang, JACKSTELL R, et al. Ruthenium-catalyzed alkoxycarbonylation of alkenes using carbon monoxide[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 2(7): 771–774.
- [64] LI Yongqi, LIU Huan, WANG Peng, et al. Immobilization of a rhodium catalyst using a diphosphine-functionalized ionic liquid in RTIL for the efficient and recyclable biphasic hydroformylation of 1-octene[J]. *Faraday Discussions*, 2016, 190(0): 219–230.
- [65] JIN Xin, FENG Jianying, MA Qingqing, et al. Correction: Integration of a phosphine ligand into an ionic liquid: A highly effective biphasic system for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-octene[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(22): 6221.
- [66] ZICCARELLI I, MANCUSO R, GIACALONE F, et al. Heterogenizing palladium tetraiodide catalyst for carbonylation reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 413: 1098–1110.
- [67] LI Jianxiao, YU Junsheng, XIONG Wenfang, et al. A palladium-catalyzed oxidative aminocarbonylation reaction of alkynone *O*-methyloximes with amines and CO in PEG-400[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(2): 465–470.
- [68] WANG Hui, WANG Bo, LIU Chunling, et al. Oxidative carbonylation of methanol over copper ion-containing ionic liquids immobilized on SBA-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 134(1/2/3): 51–57.
- [69] SCHNEIDER M J, HAUMANN M, STRICKER M, et al. Gas-phase oxycarbonylation of methanol for the synthesis of dimethyl carbonate using copper-based supported ionic liquid phase (SILP) catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 71–78.
- [70] KUSTOV L M, TARASOV A L. Fischer-Tropsch synthesis in a slurry mode using ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 75: 42–44.