

文章编号:1673-9469(2021)01-0099-06

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2021.01.015

长链烷基咪唑离子液体的合成及分子模拟

丰志航,唐好庆,郑超,田甜*,母静波,郭增彩

(河北工程大学材料科学与工程学院,河北邯郸056038)

摘要:合成了1-烷基-3-乙基咪唑溴离子液体([REhIM]Br,其中 $R=C_{10}H_{21}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 和 $C_{14}H_{29}$),采用密度泛函理论方法(DFT),在B3LYP/6-31水平上优化[REhIM]Br离子液体的分子结构,得到其最稳定的构型,通过理论计算得到了分子中的部分键长键角,对其电荷分布进行了分析;通过计算阴阳离子和[REhIM]Br的单点能,计算得到其离子间作用能;最后,得到了电子结构中的LUMO能、HOMO能以及能隙的数据。结果表明,在阴离子保持不变时,随着[REhIM]Br离子液体的烷基链的增长,键长键角以及电荷分布等微观结构与烷基链的长度变化无关;而离子间作用能、LUMO能、HOMO能和能隙 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 等能量相关数据与烷基链上C原子个数有密切联系,随着烷基链的增长,离子间作用能及能隙均变小,结构变得不稳定。

关键词:咪唑离子液体;密度泛函理论;离子间作用能;结构稳定性

中图分类号:TQ423

文献标识码:A

Synthesis and Molecular Simulations of Point-positioned Long-chain Alkylimidazolium Ionic Liquids

FENG Zhihang, TANG Haoqing, ZHENG Chao, TIAN Tian*, MU Jingbo, GUO Zengcai

(College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: 1-alkyl-3-ethylimidazole bromide ([REhIM]Br, $R=C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$ and $C_{14}H_{29}$) ionic liquids (ILs) was synthesized. The molecular structure of [REhIM]Br was optimized by density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31 level, and the most stable configuration was obtained. The partial bond length bond angle in the molecule was obtained by theoretical calculation, and the charge distribution was analyzed. The interaction energies between anions and cations and [REhIM]Br were calculated by calculating the single point energies. Finally, the LUMO energy, HOMO energy and energy gap ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) data in the electronic structure were obtained. The results showed that when the anion remains unchanged, with the increase of alkyl chain of [REhIM]Br ionic liquid, the bond length, bond angle and charge distribution are independent of the length change of alkyl chain. The energy-related data such as interaction energy of ions, LUMO energy, HOMO energy and energy gap ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) are closely related to the number of C atoms on the alkyl chain. With the increase of alkyl chain, the interaction energy of ions and energy gap become smaller, and the structure becomes unstable.

Key words: imidazole ionic liquid; density functional theory (DFT); interaction energy; structure stability

离子液体(Ionic Liquid)是一种基本上由有机阳离子和阴离子组成且在室温或接近室温的条件下呈现为液态的物质,也被称为常温熔融盐^[1-5]。离子液体与普通的化学溶剂相比,电化学窗口更

加宽广^[6]、可保持性更加优秀、电子密度更加高、稳定性更加高以及挥发性更加低^[7-9],因此在合成、催化、电化学等领域有着十分广泛的应^[10-12]。现在,对离子液体的研究已经进入了一个更加深

收稿日期:2020-10-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51702081);河北省自然科学基金资助项目(B2020402002, B2019402020);河北省教育委员会基金会资助项目(ZD2020126)

作者简介:丰志航(1993-),男,吉林松原人,硕士研究生,主要研究方向为超级电容器电极材料的制备及分子模拟。

* 通讯作者:田甜(1986-),女,河北邯郸人,博士研究生,讲师,主要从事功能材料的合成、性能研究及分子模拟。

人和多元化的新层次,人们开始对其结构进行改造优化,通过添加相应的官能团来制备具有特殊功能的离子液体,这就是功能性离子液体,如季铵盐类^[13]、季磷盐类^[14]以及胆碱类^[15]等。在国内研究中,天津大学梁晓通^[16]团队就成功开发了以乙酰苯胺和二氧化硫为原料一步法合成 4-乙酰胺基苯亚磺酸的新工艺。而且离子液体作为一种新材料,相比于其他普通溶剂具有蒸汽压极低,热稳定性和化学稳定性更好等优点。在界面效应研究领域离子液体也被广泛应用,比如利用离子液体来改性某些材料的表面,进而制造超级电容器、电池^[17]、高分子纳米材料以及某些储能容器以及传感器等,例如中南民族大学的徐梦文团队^[18]以离子液体和贵金属复合材料或碳材料作为载体制备了新型的生物免疫传感器、生物小分子电化学传感器等。这些研究大多基于离子液体上不同的烷基链种类或者烷基链链长,因为这样比较容易设计实验和合成路径以达到实验目的。

由于离子液体的某些性质主要由阴阳离子及其整体结构决定,所以通过改变离子液体上相应阴离子和阳离子,可以改变离子液体相应性质,从而实现在离子液体与相关材料相互作用后对材料表面进行改性。表面改性之后的材料由于离子液体上阴阳离子的多样性也呈现出相对应的各不相同的性质,为了满足不同场景使用的需要,挑选出最适合的离子液体也就是最适合的阴阳离子来对材料进行改性是十分有必要的。因此,本文合成了 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br),采用 DFT/B3LYP/6-31 方法优化[REhIM]Br 离子液体的分子结构,通过理论计算得到了分子中的部分键长、键角、电荷分布、离子间作用能以及电子结构参数 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 能以及能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 。

1 实验

1.1 主要原料

合成 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体的主要原料如表 1 所示。

1.2 合成方法

1.2.1 长链烷基咪唑的合成

先取一定量咪唑与四氢呋喃配制成待使用的溶液。再取一定量的氢氧化钠溶于四氢呋喃中,并且一边搅拌,一边将之前配制好的待使用溶液慢

表 1 实验需要的主要原料

Tab. 1 Main raw materials required for the experiment

试剂名称	纯度(质量分数 W)	备注
咪唑	$W > 99\%$	阿拉丁产
四氢呋喃	$W > 99\%$	阿拉丁产
溴代癸烷	$W > 99\%$	阿拉丁产
溴代十二烷	$W > 99\%$	阿拉丁产
溴代十四烷	$W > 99\%$	阿拉丁产
2-溴乙醇	$W > 99\%$	阿拉丁产
无水乙醇	$W > 99\%$	阿拉丁产

慢滴入,制成溶液体系 A。另一边,将溴代烷烃加入四氢呋喃中制成溶液 B,滴加至溶液 A 中并将环境抽成真空,充入 N_2 作为保护气,不断搅拌一段时间(不同链长的溴代烷烃所需反应与搅拌时间不同),搅拌结束后进行减压过滤,对得到的滤液旋蒸即可得到所需的相应长链烷基咪唑。本文合成的是十烷基、十二烷基以及十四烷基咪唑,即 RIM,其中 $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ^[19],其合成路线如图 1 所示:

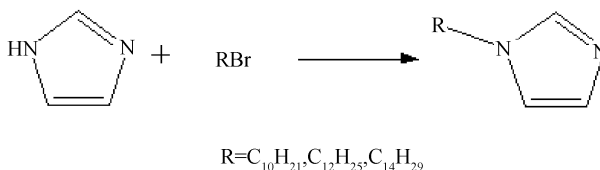


图 1 十烷基、十二烷基以及十四烷基咪唑的合成路线图

Fig. 1 Roadmap for the synthesis of cetyl, dodecyl and tetradecyl imidazoles

1.2.2 [REhIM]Br 离子液体的合成

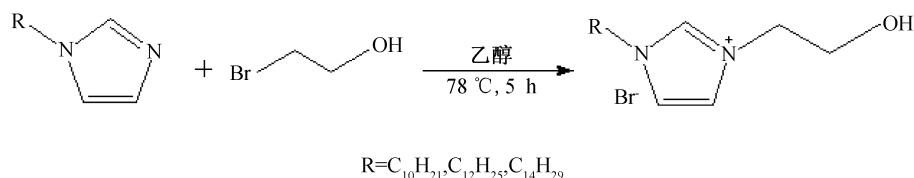
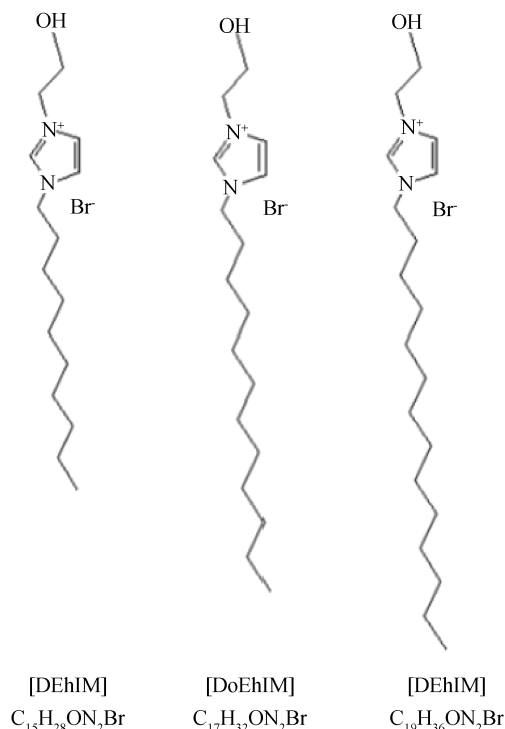
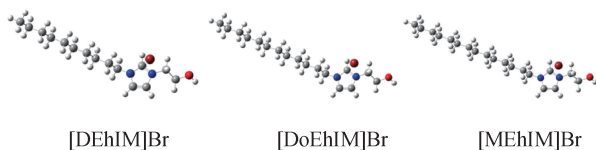
合成了十烷基、十二烷基以及十四烷基咪唑之后,将其作为反应物继续合成 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)。取适量十烷基咪唑 DIM,并将一定质量的 2-溴乙醇加入相应烷基咪唑中,再加入乙醇作为此反应的反应介质。然后将整个体系放入油浴中 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应回流 5 h,最终得到相应的[DEhIM]Br 离子液体,[REhIM]Br 离子液体的相关反应路线如图 2 所示。

2 理论计算

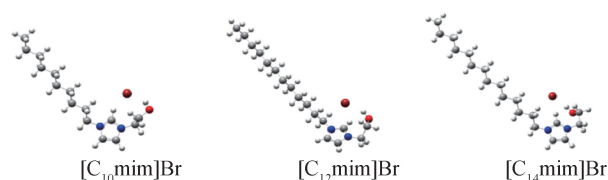
2.1 [REhIM]Br 离子液体的分子结构优化

(1) 使用 ChemDraw 软件画出 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的平面分子结构如图 3,并在高斯软件 GaussianView 5.0 中得到相对应的立体分子结构如图 4 所示。

(2) 得到 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的立体结构后,采用 DFT 密度泛函

图 2 $[C_nEhIM]Br$ 离子液体的合成路线图Fig. 2 Roadmap for the synthesis of $[C_nEhIM]Br$ ionic liquids图 3 $[REhIM]Br$ 离子液体的平面结构Fig. 3 Planar structure of $[REhIM]Br$ ionic liquids图 4 $[REhIM]Br$ 离子液体的立体分子结构Fig. 4 Stereomolecular structure of $[REhIM]Br$ ionic liquids

理论方法,结合 B3LYP/6-31G 对上述三种离子液体进行几何构型优化计算,优化后得到的最稳定构型如图 5 所示。

图 5 $[REhIM]Br$ 离子液体的最稳定构型Fig. 5 The most stable configuration of $[REhIM]Br$ ionic liquids

2.2 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体 ($[REhIM]Br$) 的键长、键角

1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体 ($[REhIM]Br$) 在结构上的不同主要是烷基侧链长度的不同,烷基链长度以及阴离子种类的不同都可能会引起离子液体微结构的改变^[20],为了得到具体的对比数据,采用 DFT/B3LYP/6-31G 理论方法对上述三种离子液体进行结构优化的同时也得到了其分子内所有化学键的键长、键角数据,并在表 2 中列出部分键长数据,表 3 中列出部分键角数据。

通过对表 2 和表 3 所给出的数据进行分析,可以发现在固定阴离子不变的情况下,烷基咪唑型离子液体的各类化学键键长键角随着烷基侧链增长而发生的变化微乎其微,几乎与烷基链长无关。比对计算得出的键长数据后,可以发现,不论有多长的烷基侧链,咪唑环上两个成双键的 C 原子上的 C—H 键键长要比烷基链上的 C—H 键键长稍微短一些,也说明了咪唑环上两个成双键的 C 原子比起其他 C 原子要更加稳定。

表 2 $[REhIM]Br$ 离子液体的部分化学键平均键长Tab. 2 Average bond length data for selected chemical bonds of $[REhIM]Br$ ionic liquids.

ILs	化学键种类以及平均键长/Å						
	C—H	C—C	N—C(1)	C=C	N—C(2)	C—O	O—H
$[DEhIM]Br$	1.100	1.539	1.349	1.370	1.484	1.434	0.997
$[DoEhIM]Br$	1.094	1.538	1.350	1.365	1.482	1.443	1.003
$[MEhIM]Br$	1.097	1.538	1.350	1.367	1.487	1.439	1.000

注: C (1) 指咪唑环上的 C 原子; C (2) 指与咪唑环相连的 C 原子。

表 3 [REhIM]Br 离子液体的部分化学键平均键角

Tab. 3 Mean bond angle data for selected chemical bonds of [REhIM]Br ionic liquids.

ILs	以组成原子表示的键角/(°)						
	N—C—N	N—C=C	N—C—C	C—C—O	H—C—H	C—O—H	H—C=C
[DEhIM]Br	107.903	106.940	112.370	109.302	106.815	105.821	130.876
[DoEhIM]Br	108.209	107.112	111.744	109.428	106.985	107.958	130.779
[MEhIM]Br	107.841	106.956	112.770	109.271	106.733	108.054	130.872

2.3 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的电荷分布

离子液体的一个非常明显的特点就是电荷分布较分散,而电荷分布在一定程度上也有可能对离子液体的结构以及各种理化性质有着一定的影响,为了得到相关数据来对这种影响进行研究,采用了 DFT/B3LYP/6-31G 理论方法对 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)稳定几何结构的 Mulliken 电荷分布进行了计算,为了计算结果的展示方便,先对阳离子咪唑环上部分原子标号,如图 6 所示,并在表 4 中列出了阳离子咪唑环上部分原子以及阴离子 Br⁻ 的 Mulliken 电荷分布数据。

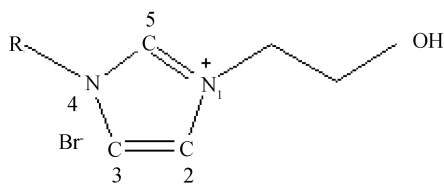


图 6 阳离子咪唑环上部分原子的标号

Fig. 6 The labeling of some atoms on the cationic imidazole ring.

从表 4 的数据可以分析得出,1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的阳离子咪唑环上的电荷分布并没有随着 N(4) 原子上相连的烷基链链长的增加而发生改变,由于烷基的给电子性较弱,随着烷基链的增长,远离咪唑环上 N(4) 原子的 -CH₂ 以及端基 -CH₃ 对咪唑环上 N(4) 原子的电荷分布的影响越来越小甚至于接近无影响。以上结论是在保持离子液体阴离子不变且为 Br⁻ 而得出的,如果改变阴离子的种类,例如使用 NO₃⁻ 或者 ClO₄⁻ 这类吸电子能力比较强的基团,阳离子咪唑环上原子的电荷分布以及电荷转移将受到较大的影响。

2.4 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的单点能以及离子间作用能

除了键长键角和电荷分布,离子液体的单点能即分子的总电子能量也是能反映其物化性质的一类重要的数据。通过保持阴离子种类不变而增

表 4 [REhIM]Br 离子液体阳离子咪唑环上部分原子以及阴离子的 Mulliken 电荷分布

Tab. 4 Mulliken charge distribution of some atoms on the cationic imidazole ring and anions of [REhIM]Br ionic liquids

ILs	Mulliken 电荷分布					
	N(1)	C(2)	C(3)	N(4)	C(5)	Br ⁻
[DEhIM]Br	-0.687	0.112	0.041	-0.538	0.272	-0.312
[DoEhIM]Br	-0.687	0.112	0.041	-0.538	0.272	-0.312
[MEhIM]Br	-0.687	0.112	0.041	-0.538	0.272	-0.312

加烷基链链长来研究烷基链链长对烷基咪唑离子液体总电子能的影响,采用 DFT/B3LYP/6-31G 理论方法对 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的稳定几何构型的总电子能进行了计算,得到了如表 5 所示的数据。

表 5 [REhIM]Br 离子液体稳定构型的单点能

Tab. 5 Single point energies of stable liquid configurations of [REhIM]Br

ILs	单点能 (a. u.)
[DEhIM]Br	-3 305.154 91
[DoEhIM]Br	-3 423.777 86
[MEhIM]Br	-3 502.400 20

通过 [REhIM]Br 离子液体的单点能以及阴、阳离子的单点能还可以进一步计算得到离子液体的离子间作用能。离子间作用能可以反映出阴阳离子间的库仑静电吸引力与烷基侧链范德华排斥力之间的平衡,因此,[REhIM]Br 离子液体的离子间作用能 ΔE (kJ·mol⁻¹) 可以通过公式 (1) 进行计算:

$$\Delta E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2\,625.5 [E_{\text{AX}}(\text{a. u.}) - E_{\text{X}}^-(\text{a. u.}) - E_{\text{A}}^+(\text{a. u.})] \quad (1)$$

式中: E_{AX} 为 [REhIM]Br 离子液体的单点能 (a. u.), E_{X}^- 为 Br⁻ 阴离子的单点能 (a. u.), E_{A}^+ 为 [REhIM]⁺ 阳离子的单点能 (a. u.)。

为了得到 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的阳离子和阴离子的单点能,得到离子液体的离子间作用能,研究离子之间的相互作用对离子液体的理化性质所产生的影响,采用

DFT/B3LYP/6-31G 的理论方法分别对上述离子液体稳定构型的阴、阳离子进行计算,得到的单点能数据列于表 6 中。

表 6 [REhIM]Br 离子液体的阴阳离子单点能
Tab. 6 Single point energies of anions and cations of [REhIM]Br ionic liquids

阴阳离子	单点能(a. u.)
[DEhIM] ⁺	-773.357 96
[DoEhIM] ⁺	-851.974 85
[MEhIM] ⁺	-930.576 50
Br ⁻	-2 571.636 10

将表 5 和表 6 中的数据带入公式(1)进行计算,得出[DEhIM]Br 离子液体的离子间作用能为-422.3 kJ·mol⁻¹, [DoEhIM]Br 离子液体的离子间作用能为-421.7 kJ·mol⁻¹以及[MEhIM]Br 离子液体的离子间作用能为-420.7 kJ·mol⁻¹。通过对表 5 和表 6 的数据以及计算得到离子间作用能的数据进行分析,可以知道当阴离子相同且为 Br⁻时,1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的单点能以及相互作用能随着烷基侧链长度增长减小,[DEhIM]Br 离子液体的结构最稳定。

2.5 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的电子结构

离子液体分子电子结构内的最高占据轨道叫做 HOMO 能级,最低未占据轨道叫做 LUMO 能级,其所含的能量之差叫做能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 。能隙所代表的是电子从已占据轨道向空轨道跃迁的能力,它的数值越大,代表着分子越稳定。表 7 为 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 能以及能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 。

表 7 [REhIM]Br 离子液体的 HOMO 能、LUMO 能以及能隙
Tab. 7 HOMO energy, LUMO energy and energy gap of [REhIM]Br ionic liquids.

ILs	E_{HOMO} (a. u.)	E_{LUMO} (a. u.)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (a. u.)
[DEhIM]Br	-0.181 65	-0.026 52	0.165 13
[DoEhIM]Br	-0.185 59	-0.029 94	0.155 65
[MEhIM]Br	-0.184 13	-0.038 51	0.145 62

从表 7 中的数据可以看出,随着烷基链的增长,1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 能以及能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 的变化呈现出规律性的变化,按照能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 越大,发生化学反应所需能量越多,分子越稳定的规

律进行判断,[DEhIM]Br 离子液体分子的结构最稳定,[DoEhIM]Br 离子液体次之,[MEhIM]Br 离子液体的结构最不稳定,这与 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的离子间作用能得到分子结构稳定性相一致。

3 结论

1) 在固定阴离子不变的情况下,烷基咪唑型离子液体的各类化学键键长键角随着烷基链增长而发生的变化微乎其微,几乎与烷基链长无关。不论有多长的烷基侧链,咪唑环上两个成双键的 C 原子上的 C-H 键键长要比烷基链上的 C-H 键键长稍微短一些,也说明了咪唑环上两个成双键的 C 原子比起其他 C 原子要更加稳定。

2) 1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的阳离子咪唑环上的电荷分布并没有随着 N(4)原子上相连的烷基链链长的增加而发生改变,由于烷基的给电子性较弱,随着烷基链的增长,远离咪唑环上 N(4)原子的-CH₂以及端基-CH₃对咪唑环上 N(4)原子的电荷分布的影响越来越小,甚至于接近无影响。

3) [DEhIM]Br、[DoEhIM]Br 和 [MEhIM]Br 离子液体的离子间作用能分别为-422.3、-421.7、-420.7 kJ·mol⁻¹。当阴离子相同且为 Br⁻时,1-烷基-3-乙羟基咪唑溴离子液体([REhIM]Br)的单点能以及相互作用能随着烷基侧链长度增长减小,[DEhIM]Br 离子液体的结构最稳定。

4) 随着烷基链的增长,[REhIM]Br 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 能以及能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 的变化呈现出规律性的变化,按照能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 越大,发生化学反应所需能量越多,分子越稳定,[DEhIM]Br 离子液体分子的结构最稳定。

参考文献:

- [1] 杨 琴. 离子液体修饰磁性材料用于固相萃取蛋白质和染料的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2017.
- [2] XIE W, TAN S, YANG J, et al. Ionic Liquid Crystalline Composite Membranes Composed of Smectic Imidazolium Hydrogen Sulfate and Polyvinyl Alcohol for Anhydrous Proton Conduction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(18): 8632-8639.
- [3] CHATTERJEE R, SANTRA S, ZYRYANOV G V, et al. Brnsted Acidic Ionic liquid-catalyzed Tandem Trimerization of Indoles: An Efficient Approach Towards the Synthesis of Indole 3,3'-trimers under Solvent-free Conditions

- [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2020, 57(4): 1863-1874.
- [4] BERTHOD A, RUIZ-ÁNGEL M J, CARDA-BROCH S. Recent Advances on Ionic Liquid Uses in Separation Techniques[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1559: 2-16.
- [5] MONIR T, EL-DIN A S, EL-NADI Y, et al. A novel Ionic Liquid-impregnated Chitosan Application for Separation and Purification of Fission 99Mo from Alkaline Solution[J]. *Rca-Radiochimica Acta*, 2020, 108(8): 649-659.
- [6] CAO S, DAN L, HUI D, et al. Brønsted Acid Ionic Liquid: Electrochemical Passivation Behavior to Mild Steel[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220: 63-70.
- [7] OLMO L D, MORERA-BOADO C, LOPEZ R, et al. Electron Density Analysis of 1-butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20(6): 1-10.
- [8] LAHEAAR A, ARENILLAS A, BEGUIN F. Change of Self-discharge Mechanism as a Fast Tool for Estimating Long-term Stability of Ionic Liquid Based supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396(31): 220-229.
- [9] CHEN C C, CHEN C Y, WU J H, et al. Fire and Explosion Hazards of Ionic Liquid 1-Methyl-1-Propylpyrrolidinium Bis (Trifluoromethanesulfonyl) Imide[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 60: 233-240.
- [10] LIU C, QIU S, DU P, et al. Ionic Liquid-Graphene Oxide Hybrid Nanomaterial: Synthesis and Anticorrosive Applications[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 8115-8124.
- [11] ZHANG Y M, CAO Y H, CHEN D, et al. Ionic Liquid Assisted Synthesis of Palladium Nanoclusters for Highly Efficient Formaldehyde Oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 38-44.
- [12] AMINOV R I, KHUSNUTDINOV R I. Alcoholysis of Binor-S with Alcohols under the Action of Ionic Liquid[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, 55(5): 587-591.
- [13] ZHANG G H, DONG Q C, ZHANG W B, et al. Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Octyl Dimethyl Benzyl Quaternary Ammonium Salt Ionic Liquid[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40: 130-137.
- [14] XU J X, XU J M, ZHANG S, et al. Synergistic Effects of Metal Salt and Ionic Liquid on the Pretreatment of Sugar-cane Bagasse for Enhanced Enzymatic Hydrolysis[J]. *Bioresource Technology: Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Biotransformations, Production Technologies*, 2018, 249: 1058-1061.
- [15] MORANDEIRA L, LVAREZ M S, MARKIEWICZ M, et al. Testing True Choline Ionic Liquid Biocompatibility from a Biotechnological Standpoint[J]. *Acs Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(9): 8302-8309.
- [16] 梁晓通, 李国兵, 沈京华, 等. 离子液体一步法催化合成 4-乙酰胺基苯亚磺酸[J]. *化学工业与工程*, 2020(4): 1-8.
- [17] BOSE P, DEB D, BHATTACHARYA S. Ionic Liquid Based Nanofluid Electrolytes with Higher Lithium Salt Concentration for High-Efficiency, Safer, Lithium Metal Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 406(1): 176-184.
- [18] 徐梦文, 韦秋曦, 胡 晔, 等. 基于离子液体的生物电化学传感器[J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2018, 64(01): 17-27.
- [19] 岳瑞丰. 含羧基官能团的咪唑离子液体的合成和应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [20] SHANMUGASUNDARAM K, MUTHURAMALINGAM P, MUNEERAH M A, et al. Alkyl Methyl Imidazolium-Based Ionic Liquids at the Au (111) Surface: Anions and Alkyl Chain Cations Induced Interfacial Effects[J]. *Phys. Chem. C*, 2019, 23: 15087-15098.

(责任编辑 王利君)