

酸性离子液体 H_0 的测定及盐效应的影响

王智远, 董 义, 齐保辉, 魏学洋, 张佳辉, 黄起中,
李积升, 高 娜, 邸士莹, 胡玉峰
(中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249)

摘要 离子液体的催化活性与其酸度的大小密不可分, 而 Hammett 酸度函数(H_0)是一种表示酸度的重要参数. 本文合成了一系列可用于三聚甲醛合成过程的吡咯烷酮类和咪唑类离子液体, 并对其在水溶液中的 H_0 进行了系统的实验和理论研究, 比较了阴、阳离子结构和溶剂的选择对酸度的影响规律. 研究了盐效应对 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑甲烷磺酸盐($[C_3SMIM][MSA]$)、甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸和硫酸的 H_0 的影响. 结果表明, 阴离子对酸度的影响更加显著. 当阴离子相同时, 阳离子取代基的碳链越长, 酸度越强; 当阳离子相同时, 阴离子的电荷密度越小, 酸度越强; 对于同一类型的离子液体, 磺酸功能化的离子液体比未功能化的离子液体酸度要强. 大部分盐类起的是盐析效应, 对酸度起增强作用, 少数盐会减弱酸度, 如对甲苯磺酸钠和 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑内盐(C_3SMIM)等, 这些盐的共同特点是具有较大的离子尺寸, 电荷密度较低.

关键词 离子液体; Hammett 酸度函数; 盐效应; 三聚甲醛

中图分类号 O646.1; O657.32

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240535

Determination of Acidic Ionic Liquid H_0 and the Effect of Salt Effect

WANG Zhiyuan, DONG Yi, QI Baohui, WEI Xueyang, ZHANG Jiahui,
HUANG Qizhong, LI Jisheng, GAO Na, DI Shiyang, HU Yufeng*

(College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract The catalytic activity of ionic liquids is closely related to their acidity, and the Hammett acidity function (H_0) is one of the most important parameters to represent acidity. In this paper, we synthesized a series of pyrrolidinone-based and imidazolium-based ionic liquids that can be used in the synthesis process of 1,3,5-trioxane, and conducted systematic experimental and theoretical studies on their H_0 in aqueous solution. The influence of anionic and cationic structures and solvent selection on acidity were compared. The effect of salt effect on the H_0 determination of 1-propylsulfonic-3-methylimidazolium methanesulfonate ($[C_3SMIM][MSA]$), methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, and sulfuric acid was studied. The results indicate that anions have a more significant impact on acidity. When the anions are the same, the longer the carbon chain of the cation substituent is, the stronger the acidity will be; When the cations are the same, the lower the charge density of the anions is, the stronger the acidity will be; For the same type of ionic liquid, ionic liquids functionalized with sulfonic acid have stronger acidity than those that are not functionalized. Most salts have a salting out effect, which enhances acidity, while a few salts weaken acidity, such as sodium *p*-toluenesulfonate and 1-propylsulfonic-3-methylimidazolium salt (C_3SMIM). The common characteristics of these salts are large ion size and low charge density.

Keywords Ionic liquid; Hammett acidity function; Salt effect; 1,3,5-Trioxane

三聚甲醛(TOX)是生产聚甲醛(POM)工程塑料和聚甲氧基二甲醚(PODE_n)的中间体,也是生产杀

收稿日期: 2024-12-09. 网络首发日期: 2025-01-18.

联系人简介: 胡玉峰, 男, 博士, 教授, 主要从事绿色化学与化工方面的研究. E-mail: huyf3581@sina.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22478418, 22078355)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22478418, 22078355).

虫剂、成型材料、黏结剂、消毒剂 and 抗生素等精细化学品的基本有机化学原料^[1-4], 市场需求潜力巨大^[5]. 合成三聚甲醛的关键是选择催化性能良好的催化体系, 但以硫酸为代表的传统催化体系存在腐蚀性强、设备投资成本高和催化选择性低等缺点^[6]. 随着绿色化学的兴起, 目前已经开发出了多种可设计、环境友好和适应性强的新型酸性功能化离子液体催化体系来代替传统的催化剂^[2,7-9].

离子液体(IL)是在室温(或稍高于室温)下呈液态的离子体系, 或者说, 离子液体是仅由阴、阳离子所组成的液体, 具有可忽略的蒸汽压、较高的化学和物理稳定性、较宽的电化学窗口和良好的溶剂化能力^[10]. 离子液体因其独特的性质和在许多领域的巨大应用而在学术界和工业界得到了广泛研究. 例如, 离子液体可被用作化学反应中的绿色溶剂和催化剂, 也可被用作电化学能量储存和转换的电解质, 还可作为热能转移和储存的传热流体和相变材料, 作为二氧化碳捕获和转化、生物质处理和生物燃料提取的溶剂和/或催化剂, 以及作为航空航天领域的高能推进剂^[10-17].

在酸催化反应体系的构建中, 催化剂具有举足轻重的地位. 其中, 催化剂酸度是影响催化反应活性的关键参数, 对反应产物的选择性、催化剂寿命和酸耗等起着决定性作用. Hammett 酸度函数(H_0)是表征酸强度的热力学定量方法, 这里的酸强度被定义为酸使已知碱度的碱发生质子化的程度, H_0 越低, 表明酸转移质子的能力越强, 即酸度越强^[18,19].

盐效应是指在体系中加入电解质盐后, 物质的溶解度和电离度等会发生变化. 其微观作用机理就是离子与溶剂之间的作用力, 主要是静电作用力^[20], 盐的浓度越大、电荷数越多、盐离子半径越小, 离子与溶剂的静电作用力越强, 盐效应也就越大. 离子液体作为一类特殊的盐, 其本身也具有盐效应, 关于盐效应对 H_0 的影响, 文献报道主要集中在无机盐对无机酸的影响方面^[21,22], 而盐效应对离子液体和有机酸(如甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸等) H_0 的影响以及离子液体对传统催化剂(如硫酸等) H_0 的影响则鲜有文献报道. 为此, 本文测定了适用于合成三聚甲醛的吡咯烷酮类和咪唑类离子液体的 H_0 , 比较了阴、阳离子结构和溶剂的选择对离子液体 H_0 的影响规律, 并考察了在不同体系中盐效应对 H_0 测定的影响, 以期对离子液体催化剂的选择和催化机理的探究提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对硝基苯胺(纯度 $\geq 99\%$, 质量分数, 下同)、邻硝基苯胺(纯度 99%)、间硝基苯胺(纯度 98%)、2-吡咯烷酮(纯度 $\geq 99\%$)、*N*-甲基吡咯烷酮(纯度 $\geq 99.0\%$)、*N*-辛基吡咯烷酮(纯度 98%)、1-环己基-2-吡咯烷酮(纯度 98%)、1-甲基咪唑(纯度 99%)、磷酸(纯度 $\geq 85\%$)、甲烷磺酸(纯度 99%)、三氟甲烷磺酸(纯度 98.0%)、对甲苯磺酸(纯度 99%)、二氯甲烷(纯度 $\geq 99.8\%$)、无水氯化锂(纯度 99.0%)、氯化钠(纯度 99.5%)、氯化钾(纯度 99.5%)、无水氯化镁(纯度 99%)、甲烷磺酸钠(纯度 99%)、三氟甲磺酸钠(纯度 98%)、对甲苯磺酸钠(纯度 96%)、硫酸钠(纯度 99%)、无水硫酸氢钠(纯度 95%)、磷酸氢二钠(纯度 99%)、磷酸二氢钠(纯度 99.9%)和乙酸乙酯(纯度 99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑内盐(C_3SMIM , 纯度 99%), 青岛奥立科新材料科技有限公司; 对氯苯磺酸(纯度 $\geq 98\%$)和氯化锌(纯度 $\geq 98\%$), 上海阿拉丁生物技术有限公司; 浓硫酸(纯度 98%)和丙酮(纯度 99.5%), 西陇科学股份有限公司; 去离子水由 Basic-Q15 型去离子纯水机(上海和泰仪器有限公司)制备.

UV-2550 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; ZKF-1 型卡尔费休水分测定仪, 上海精密仪器仪表有限公司; JNM-ECA 600 型核磁共振波谱仪(NMR), 日本 JEOL 公司.

1.2 实验过程

本研究使用的离子液体均采用常规方法^[23-26]合成, 产率均在 97% 以上, 前期研究已经充分证明了合成方法的可靠性. 其中离子液体的阳离子和阴离子如表1所示.

1.2.1 吡咯烷酮类离子液体的合成 以离子液体*N*-甲基吡咯烷酮三氟甲烷磺酸盐($[HNMP][TFO]$)为例, 简要介绍吡咯烷酮类离子液体的合成方法. 首先, 准确称量一定质量(精确到 0.0001 g)的*N*-甲基吡咯烷酮于圆底烧瓶中, 置于冰水浴中待用. 按照摩尔比为 $1:1$ 计算并准确称量所需量的三氟甲烷磺

Table 1 Cations and anions of the ionic liquid used in this study

Cation	Abbreviation	Structure	Anion	Abbreviation	Structure
2-Pyrrolidone cation	[HNHP] ⁺		Hydrogen sulfate anion	[HSO ₄] ⁻	
<i>N</i> -Methylpyrrolidone cation	[HNMP] ⁺		Dihydrophosphate anion	[H ₂ PO ₄] ⁻	
<i>N</i> -Octylpyrrolidone cation	[HNOP] ⁺		Methanesulfonate anion	[MSA] ⁻	
<i>N</i> -Cyclohexylpyrrolidone cation	[HNCYP] ⁺		Trifluoromethane sulfonate anion	[TFO] ⁻	
1-Methylimidazole cation	[MIM] ⁺		<i>p</i> -Toluenesulfonic acid anion	[<i>p</i> -TSA] ⁻	
1-Propylsulfonic acid-3-methylimidazole cation	[C ₃ SMIM] ⁺		<i>p</i> -Chlorophenylsulfonate anion	[<i>p</i> -ClBSA] ⁻	

酸置于恒压滴液漏斗中。在保持匀速搅拌的情况下，调整恒压滴液漏斗塞子的开度，将三氟甲烷磺酸以适当的滴加速度滴入 *N*-甲基吡咯烷酮中。滴加完毕后将圆底烧瓶转移至油浴中，逐步升温至 50 °C，使用冷凝管回流，继续反应 12 h。最后冷却至室温，得到淡黄色的黏稠状液体粗产物。将此粗产物转移至分液漏斗中，加入乙酸乙酯洗涤并静置分液（该过程重复 3 次以除去未反应原料和其它杂质）。为获得较纯净的离子液体，再使用旋转蒸发器对粗产物进行旋转蒸发，水浴温度设置在 50 °C，每隔一定时间称量质量，直到质量保持基本不变。旋转蒸发完毕后，将得到的粗产物置于真空干燥箱中干燥 2~3 d，温度设置在 70 °C，真空度维持在 0.1 MPa。最后得到淡黄色黏稠的离子液体 [HNMP][TFO]。

将三氟甲烷磺酸分别替换成硫酸、甲烷磺酸和磷酸，采用与离子液体 [HNMP][TFO] 相同的制备方法，可分别得到离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐 ([HNMP][HSO₄])、*N*-甲基吡咯烷酮甲烷磺酸盐 ([HNMP][MSA]) 和 *N*-甲基吡咯烷酮磷酸盐 ([HNMP][H₂PO₄])。阳离子为 [HNHP]⁺，[HNOP]⁺ 和 [HNCYP]⁺，阴离子为 [TFO]⁻，[HSO₄]⁻，[MSA]⁻ 和 [H₂PO₄]⁻ 的离子液体的制备与上述方法基本相同。

对于离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮对甲苯磺酸盐 ([HNMP][*p*-TSA]) 和 *N*-甲基吡咯烷酮对氯苯磺酸盐 ([HNMP][*p*-ClBSA])，由于对甲苯磺酸和对氯苯磺酸是晶体粉末，其制备与上述方法略有不同。首先将对甲苯磺酸（或对氯苯磺酸）用丙酮溶解，使其以丙酮溶液形式参与反应，再将丙酮溶液加入到恒压滴液漏斗中，其它步骤与上述方法相同。

1.2.2 咪唑类离子液体的合成 以离子液体 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐 ([C₃SMIM][TFO]) 为例，简要介绍咪唑类离子液体的合成方法。首先，称量一定量的 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑内盐 (C₃SMIM) 加入已置于冰浴的烧瓶中，用适量的去离子水将其溶解。按摩尔比为 1:1 计算并准确称量三氟甲烷磺酸置于恒压滴液漏斗中，调整恒压滴液漏斗塞子的开度，保持适当的滴加速度将三氟甲烷磺酸滴入 C₃SMIM 的水溶液中，滴加完毕后继续反应 4~6 h。将产物通过减压旋蒸除去水，再加入乙酸乙酯洗涤 2~3 次，洗涤后静置分液。将粗产物置于真空干燥箱中，设定温度为 70 °C，抽真空，真空度维持在 0.1 MPa，干燥 2 d 后得黄色油状离子液体 [C₃SMIM][TFO]。

离子液体 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([C₃SMIM][HSO₄])、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐 ([C₃SMIM][*p*-TSA]) 和 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑甲烷磺酸盐 ([C₃SMIM][MSA]) 的制备方法与 [C₃SMIM][TFO] 类似，无需冰浴冷却，在室温下反应，经洗涤、干燥后即可分别得到。阳离子为 [MIM]⁺，阴离子为 [TFO]⁻，[HSO₄]⁻，[MSA]⁻ 和 [H₂PO₄]⁻ 的离子液体的制备与上述方法基本类似，无需

去离子水作溶剂, 直接将酸滴入 1-甲基咪唑中即可, 后续步骤与上述方法相同。

1.2.3 离子液体的表征 采用核磁共振波谱仪对所合成的离子液体进行表征. 实验磁场强度为 600 MHz(或 400 MHz), 以重水(或氘代氯仿)为溶剂溶解待测离子液体样品, 实验操作温度为室温。

1.2.4 紫外-可见分光光度法测定 Hammett 酸度函数 紫外-可见分光光度法是利用物质在紫外-可见光区的特定波长处或一定波长范围内光的吸光度, 对物质进行定量、定性及结构分析的一种常用方法, 如以波长(λ)为横坐标, 吸收强度(A)为纵坐标, 就可绘出该物质的吸收光谱曲线. 该法操作简单、准确度高、重现性好, 其理论依据为朗伯(Lambert)-比尔(Beer)定律:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; b (cm) 为溶液层厚度; c (g/L) 为溶液的浓度; ϵ (L·g⁻¹·cm⁻¹) 为吸光系数. 吸光系数与溶液本身的性质、温度及波长等因素有关. 溶液中其它组分(如溶剂等)对光的吸收可用空白液扣除. 由式(1)可知, 当溶液层厚度 b 和吸光系数 ϵ 固定时, 吸光度 A 与溶液的浓度成线性关系。

酸性催化剂的酸度是通过用紫外-可见分光光度计来测定弱碱性指示剂(B)在酸性催化剂溶液中的质子化比率来确定的, 在给定的溶剂(S)下, B 与待测溶液中的质子间存在着如下的酸碱电离平衡:



式中: BH^+ 代表质子化形式的指示剂; B 代表指示剂; H^+ 代表游离的质子。

Hammett 酸度函数 H_0 定义为

$$H_0 = \text{p}K_b - \lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (3)$$

式中: $\text{p}K_b$ 是指示剂 B 的质子化形式(B 的共轭酸)的电离常数, 可用一般的测定平衡常数的方法测得; $[\text{BH}^+]$ 和 $[\text{B}]$ (mol/L) 分别代表质子化形式的指示剂与未质子化指示剂的摩尔浓度。

不同指示剂在一定波长范围内的最大吸收波长(λ_{max})是固定的, 即在该波长处吸光度最大. 当加入酸后, 指示剂将被质子化成共轭酸, 酸度大小不同, 指示剂在 λ_{max} 处的最大吸光度(A_{max})将有不同程度的减弱(即指示剂被不同程度质子化), 吸光度的减弱程度与指示剂质子化的比率成正比. 因此, 可根据 λ_{max} 处的吸光度来计算酸性离子液体的 Hammett 酸度函数。

指示剂的选择对 H_0 的准确测定有着重要的影响. 由式(3)可知, H_0 的测定取决于是否能够准确测定 $[\text{B}]/[\text{BH}^+]$ 的值, 而 $[\text{B}]/[\text{BH}^+] = X/(1-X)$ (X 代表的是体系加入酸后, 指示剂的吸光度占未加入酸时指示剂的吸光度的比例), 随着加入酸浓度的变化, X 的值也将跟着变化. 实验证明, 当 $|\lg [X/(1-X)]| > 1.5$ 时^[27], H_0 的相对误差会快速增大. 因此, 不同的酸浓度需要碱性强度不同的指示剂, 某一种指示剂只能测量较窄范围内的酸强度。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的表征

在前期的研究^[23-26]中, 已经充分证实了本文中所使用的吡咯烷酮类和咪唑类离子液体合成方法的可靠性, 以 $[\text{MIM}][\text{HSO}_4]$ 为例, 其核磁共振波谱如图 1 所示. ¹H NMR (600 MHz, D₂O), δ : 8.57 (s, 1H), 7.35 (d, $J=1.4$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, D₂O), δ : 35.53, 135.22, 123.05, 119.55. 离子液体结构与核磁共振波谱图各峰归属一致, 符合结构特征。

2.2 吡咯烷酮类离子液体的 H_0

含有内酰胺结构的吡咯烷酮类离子液体有着较强的溶解性和催化性能^[28-30], 在用于合成三聚甲醛时, 展现出了较好的催化效果^[24,25]. 因此, 测定其 Hammett 酸度有着重要的意义. 选择对硝基苯胺 ($\text{p}K_b=0.99$) 作为碱性指示剂, 水为溶剂, 测定了 25 °C 时加入酸性吡咯烷酮类离子液体后对硝基苯胺紫外-可见吸收光谱最大吸收强度的变化(图 2). 其中, 离子液体的浓度为 10 mmol/L, 指示剂浓度为 6.80×10^{-5} mol/L. 由图 2 可见, 指示剂对硝基苯胺的最大紫外吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=380$ nm, 加入酸性离子液体后, 对硝基苯胺被质子化成共轭酸, 随着离子液体酸度大小的不同, 对硝基苯胺在 λ_{max} 处的吸光度有不

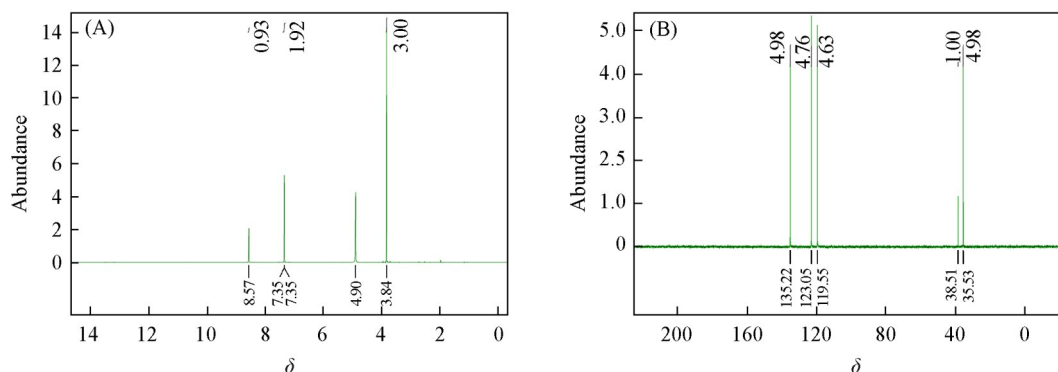


Fig. 1 ^1H NMR(A) and ^{13}C NMR(B) spectra of $[\text{MIM}][\text{HSO}_4]$

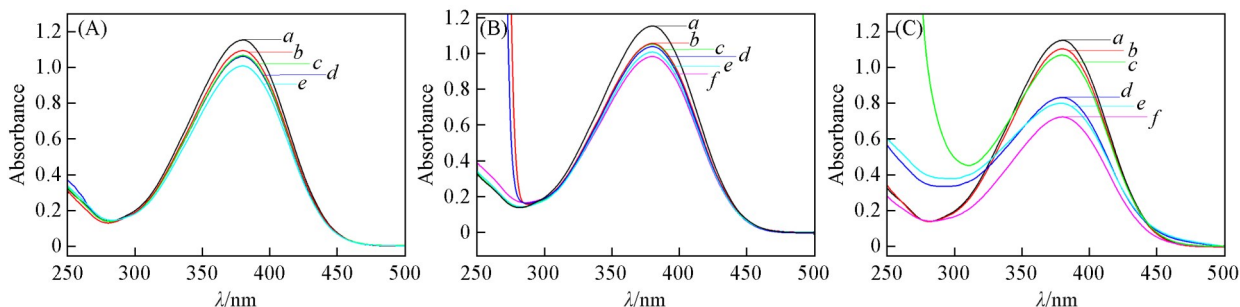


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of pyrrolidone ionic liquids(A), *N*-methylpyrrolidone ionic liquids(B), *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone and *N*-octylpyrrolidone ionic liquids(C)

(A) a. Blank; b. $[\text{HNHP}][\text{H}_2\text{PO}_4]$; c. $[\text{HNHP}][\text{MSA}]$; d. $[\text{HNHP}][\text{TFO}]$; e. $[\text{HNHP}][\text{HSO}_4]$. (B) a. Blank; b. $[\text{HNMP}][\text{MSA}]$; c. $[\text{HNMP}][p\text{-TSA}]$; d. $[\text{HNMP}][p\text{-CIBSA}]$; e. $[\text{HNMP}][\text{TFO}]$; f. $[\text{HNMP}][\text{HSO}_4]$. (C) a. Blank; b. $[\text{HNCYP}][p\text{-TSA}]$; c. $[\text{HNCYP}][\text{TFO}]$; d. $[\text{HNOP}][\text{H}_2\text{PO}_4]$; e. $[\text{HNOP}][\text{TFO}]$; f. $[\text{HNOP}][\text{HSO}_4]$.

同程度的减弱(即碱性指示剂被不同程度质子化),最大吸光度降低得愈多,说明对硝基苯胺质子化的程度愈高,则 H_0 愈小,酸性愈大,根据式(3)可以计算得到离子液体的 H_0 ,结果如表2所示.由表2可知 $[\text{HNHP}]^+$ 类离子液体的酸度大小顺序为 $[\text{HNHP}][\text{HSO}_4] > [\text{HNHP}][\text{TFO}] > [\text{HNHP}][\text{MSA}] > [\text{HNHP}][\text{H}_2\text{PO}_4]$, $[\text{HNMP}]^+$ 类离子液体的酸度大小顺序为 $[\text{HNMP}][\text{MSA}] < [\text{HNMP}][p\text{-TSA}] < [\text{HNMP}][p\text{-CIBSA}] < [\text{HNMP}][\text{TFO}] < [\text{HNMP}][\text{HSO}_4]$.

Table 2 H_0 of pyrrolidone, *N*-methyl pyrrolidone, *N*-octylpyrrolidone and *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone ionic liquids

Ionic liquid	A_{max}	B fraction (%)	BH^+ fraction (%)	H_0
<i>p</i> -Nitroaniline	1.154	100.00	0	—
$[\text{HNHP}][\text{H}_2\text{PO}_4]$	1.095	94.89	5.11	2.26
$[\text{HNHP}][\text{MSA}]$	1.067	92.46	7.54	2.08
$[\text{HNHP}][\text{TFO}]$	1.061	91.94	8.06	2.05
$[\text{HNHP}][\text{HSO}_4]$	1.008	87.35	12.65	1.83
$[\text{HNMP}][\text{MSA}]$	1.056	91.51	8.49	2.02
$[\text{HNMP}][p\text{-TSA}]$	1.053	91.25	8.75	2.01
$[\text{HNMP}][p\text{-CIBSA}]$	1.039	90.03	9.97	1.95
$[\text{HNMP}][\text{TFO}]$	1.010	87.52	12.48	1.84
$[\text{HNMP}][\text{HSO}_4]$	0.983	85.18	14.82	1.75
$[\text{HNOP}][\text{H}_2\text{PO}_4]$	0.834	72.27	27.73	1.41
$[\text{HNOP}][\text{TFO}]$	0.801	69.41	30.59	1.35
$[\text{HNOP}][\text{HSO}_4]$	0.725	62.82	37.18	1.22
$[\text{HNCYP}][\text{TFO}]$	1.071	92.81	7.19	2.10
$[\text{HNCYP}][p\text{-TSA}]$	1.106	95.84	4.16	2.35

根据以上的酸度顺序可知,当阳离子相同而阴离子不同时,酸度变化较大.对于[HNHP]⁺类离子液体,阴离子为[HSO₄]⁻时酸度最大,阴离子为[H₂PO₄]⁻时酸度最小.这是因为[HSO₄]⁻的电离常数比[H₂PO₄]⁻的一级电离常数大得多,所以[HSO₄]⁻更容易电离出更多的H⁺.阴离子为[HSO₄]⁻时离子液体的酸度大于阴离子为[TFO]⁻时的,也主要是由于[HSO₄]⁻能够较容易地电离出H⁺.阴离子为[MSA]⁻时离子液体的酸度小于阴离子为[TFO]⁻时的,但是差别不大,是因为[TFO]⁻的电荷密度比[MSA]⁻小.对于[HNMP]⁺类离子液体,同样是阴离子为[HSO₄]⁻时的酸度最强,而另外4种离子液体的酸度顺序主要是与阴离子的电荷密度有关系,电荷密度越小,酸度越强.

对于阴离子相同的离子液体,阳离子取代基的碳链越长,则其酸度越大.但由于[HNHP]⁺与[HNMP]⁺类阳离子相比只多了一个碳,影响并不够明显.[HNOP]⁺类离子液体的酸度明显强于[HNHP]⁺和[HNMP]⁺类离子液体的酸度,比如当阴离子为[TFO]⁻时, H_0 大小顺序为[HNHP][TFO]>[HNMP][TFO]>[HNOP][TFO].也就是说,对于同样的阳离子基团,取代基的碳链越长,离子液体越容易电离出H⁺,即具有更强的Brønsted酸度.但是当阳离子上连接的是环己基时,情况却不同,[HNCYP]⁺类离子液体与[HNHP]⁺类离子液体的酸度相差不大,如[HNCYP][TFO]($H_0=2.10$)和[HNHP][TFO]($H_0=2.05$).说明只有当阳离子上是直链烷烃时,离子液体才更容易电离出H⁺.因此,[HNOP][TFO]和[HNCYP][TFO]的酸度差别较大,主要是由于阳离子上取代基的大小与形状不同,辛基是链状,而环己基则是环状.

2.3 咪唑类离子液体的 H_0

咪唑类离子液体是最常用的离子液体之一,其中磺酸功能化的咪唑类离子液体可以作为催化剂或添加剂用于三聚甲醛合成等多个领域^[2,25,26,31].以水为溶剂,测定了25℃时加入离子液体后碱性指示剂紫外光谱最大吸收强度的变化,对4种甲基咪唑类和4种丙基磺酸功能化咪唑类离子液体进行了酸度表征和计算对比,结果如表3所示.其中,离子液体的浓度均为10 mmol/L,对于4种甲基咪唑类离子液体,采用的指示剂为间硝基苯胺($pK_b=2.50$),浓度为 8.95×10^{-5} mol/L,对于4种丙基磺酸功能化咪唑类离子液体,采用的指示剂为对硝基苯胺,浓度为 6.25×10^{-5} mol/L.

Table 3 H_0 of imidazolium-based ionic liquids

Ionic liquid	A_{max}	B fraction (%)	BH ⁺ fraction (%)	H_0
<i>m</i> -Nitroaniline	1.519	100.00	0	—
[MIM][H ₂ PO ₄]	1.504	98.99	1.01	4.49
[MIM][MSA]	1.488	97.96	2.04	4.24
[MIM][TFO]	1.489	98.00	2.00	4.19
[MIM][HSO ₄]	1.447	95.23	4.77	3.86
<i>p</i> -Nitroaniline	1.061	100.00	0	—
[C ₃ SMIM][MSA]	0.981	92.46	7.54	2.08
[C ₃ SMIM][TFO]	0.974	91.80	8.20	2.04
[C ₃ SMIM][<i>p</i> -TSA]	0.915	86.24	13.76	1.79
[C ₃ SMIM][HSO ₄]	0.914	86.15	13.85	1.78

由表3可知,[MIM]⁺和[C₃SMIM]⁺类离子液体的酸度大小顺序分别为[MIM][HSO₄]>[MIM][TFO]>[MIM][MSA]>[MIM][H₂PO₄]和[C₃SMIM][HSO₄]>[C₃SMIM][*p*-TSA]>[C₃SMIM][TFO]>[C₃SMIM][MSA].从离子液体类别上看,[C₃SMIM]⁺类离子液体的酸度明显大于未功能化的[MIM]⁺类离子液体,主要是由于咪唑阳离子上连接了一个丙基磺酸基团,可以很容易地电离出H⁺;另外,阳离子上碳链的增长也对酸度增加有一定的影响.[MIM]⁺类离子液体的酸度均较小,主要是因为咪唑环上的氮原子碱性较强,不容易电离出H⁺.当阳离子固定为[MIM]⁺,变换不同的阴离子时,离子液体的酸度变化较大,其中,阴离子为[HSO₄]⁻时的酸度最大,为[H₂PO₄]⁻时最小,但与阴离子为[TFO]⁻和[MSA]⁻时均相差不大.主要是因为[HSO₄]⁻能够微弱地电离出H⁺,而[H₂PO₄]⁻是一个弱酸根,难以再电离出H⁺.而[C₃SMIM]⁺类离子液体的酸度均较大,当固定阳离子不变,仅改变阴离子时,离子液体的酸度变化不大,主要是由于阴离子结构对酸度的影响相较于功能化带来的影响要小.

2.4 不同溶剂对离子液体 H_0 的影响

利用紫外-可见分光光度计测定 H_0 时, 对所选的溶剂有一定的要求, 以保证样品是透明的, 从而确保能够准确测定吸光度. 具体来说就是溶剂对所测样品要有适当的溶解度, 确保样品在所测定的范围内都能够溶解, 且不能与样品发生反应, 本身不能带有颜色. 对于同一离子液体, 不同溶剂中测定的 H_0 是大不相同的, 文献中以二氯甲烷为溶剂居多^[32,33]. 因此以二氯甲烷为例, 和水溶液对比, 考察溶剂对 H_0 测定的影响, 结果如表 4 所示. 所选用的指示剂均为对硝基苯胺, 离子液体浓度均为 10 mmol/L.

Table 4 H_0 of acidic ionic liquids in aqueous solution and dichloromethane solution

Ionic liquid	H_0 in aqueous solution	H_0 in dichloromethane solution	Ionic liquid	H_0 in aqueous solution	H_0 in dichloromethane solution
[MIM][H ₂ PO ₄]	4.49	2.55	[C ₃ SMIM][HSO ₄]	1.78	0.34
[MIM][HSO ₄]	3.86	0.73	[HNMP][p-CIBSA]	1.95	0.71
[C ₃ SMIM][TFO]	2.04	0.01	[HNMP][HSO ₄]	1.75	0.52

表 4 中列举了一些离子液体在水和二氯甲烷 2 种不同溶剂中的 H_0 . 在二氯甲烷溶液中, 不同阳离子类型的离子液体的酸度差异很大, 丙基磺酸功能化的离子液体的酸度远大于未功能化的离子液体, 这与在水溶液中的情况相似. 在不同溶剂中, 同一种离子液体的酸度差别很大, 说明离子液体在二氯甲烷溶液中更容易电离出 H⁺. 值得注意的是, 一些离子液体在 2 种溶剂中的酸度顺序是不一致的, 如 [C₃SMIM][TFO] 和 [C₃SMIM][HSO₄], 这与溶剂的溶剂化性质有关, 也说明了比较 2 个酸性催化剂的酸度大小必须在同一种溶剂中. 三聚甲醛的反应体系均为在水溶液中进行, 因此, 本文主要使用水作溶剂测定离子液体的酸度.

2.5 盐效应对 H_0 的影响

工业中, 合成三聚甲醛经常使用硫酸作为催化剂, 但是产率低, 选择性差, 副产物甲酸含量高. 在前期的研究中发现, 甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸等有机酸以及 [C₃SMIM][MSA] 等酸性离子液体对合成三聚甲醛具有较佳的催化效果, 可以提高三聚甲醛的产率, 同时降低副产物的浓度^[34]. 另外, 在催化体系中添加氯盐、硫酸氢盐和磷酸二氢盐等无机盐, 甲烷磺酸钠、三氟甲磺酸钠等有机盐, 以及 [C₃SMIM][MSA] 和 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑内盐(C₃SMIM) 等离子液体可以调控水化平衡, 进一步改善催化效果, 明显提高三聚甲醛产率^[34,35]. 因此, 考察盐效应对上述催化体系 H_0 的影响规律对三聚甲醛的合成有进一步的指导意义.

2.5.1 不同种类的盐对 [C₃SMIM][MSA] H_0 的影响规律 在 25 °C 下测定了几种不同的盐对 [C₃SMIM][MSA] 的 H_0 的影响, 固定 [C₃SMIM][MSA] 浓度为 0.1 mol/kg, 改变盐的种类和浓度来考察盐效应的影响, 指示剂为对硝基苯胺. 以 $-\Delta H_0$ 对盐浓度 (c_{salt}) 作图, 其中 $-\Delta H_0 = (H_0)_{\text{acid}} - (H_0)_{\text{acid+salt}}$, 结果如图 3 所示.

由图 3 可见, 随着盐浓度的增加, 体系的 H_0 均有不同程度的变化, 均表现出了明显的盐效应. 不同盐的盐效应也不尽相同, 但是 H_0 与盐浓度基本上都呈线性关系, 只是斜率有所差异. 其中, 氯化锂 (LiCl) 和氯化镁 (MgCl₂) 表现出了盐析效应, 即降低了 H_0 值, 提高了酸度值, MgCl₂ 对酸度值提高的程度大于 LiCl, 这主要与所加盐的离子电荷密度有关, Mg²⁺ 带有 2 个正电荷, 电荷密度远大于 Li⁺, 盐析效应更显著, 对酸度的增强作用更大. 令人意想不到的是, C₃SMIM 与 2 种氯盐的盐效应截然相反, 其加入反而降低了 [C₃SMIM][MSA] 的酸度, 表现出了明显的盐溶效应. C₃SMIM 是一个两性盐, 分子尺寸也较大, 电荷可以均匀分布在咪唑环上, 电荷密度较低, 这是其表现出盐溶效应的原因. 对甲苯磺酸钠

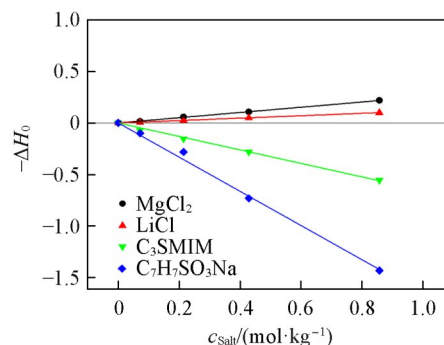


Fig. 3 Influence of salts on H_0 of [C₃SMIM][MSA] solution

($C_7H_7SO_3Na$)与 C_3SMIM 一样,也表现出了明显的盐溶效应,即降低了离子液体的酸度,而且降低的幅度比 C_3SMIM 还要大,这是因为对甲苯磺酸钠也具有一个分子尺寸较大的阴离子,且含有苯环,具有共轭效应,电荷密度更低.

2.5.2 不同种类的盐对甲烷磺酸和三氟甲烷磺酸 H_0 的影响规律 在25 °C下考察了几种不同的盐对甲烷磺酸和三氟甲烷磺酸 H_0 的影响,固定酸浓度为0.1 mol/kg,改变不同的盐来考察盐效应的影响,盐浓度为0.15 mol/kg,指示剂为对硝基苯胺,体系的 H_0 如表5所示.

Table 5 H_0 of aqueous solution systems of CH_3SO_3H/CF_3SO_3H +salt

System	A_{max}	B fraction (%)	BH ⁺ fraction (%)	H_0
<i>p</i> -Nitroaniline	0.776	100.00	0	—
CH_3SO_3H	0.330	42.57	57.43	0.860
$CH_3SO_3H+NaCl$	0.319	41.12	58.88	0.834
$CH_3SO_3H+MgCl_2$	0.299	38.58	61.42	0.788
$CH_3SO_3H+C_3SMIM$	0.414	53.39	46.61	1.049
$CH_3SO_3H+CF_3SO_3Na$	0.311	40.12	59.88	0.816
$CH_3SO_3H+CH_3SO_3Na$	0.322	41.45	58.55	0.840
$CH_3SO_3H+C_3SMIM+CH_3SO_3Na$	0.361	46.49	53.51	0.929
$CH_3SO_3H+C_3SMIM+CF_3SO_3Na$	0.335	43.14	56.86	0.870
CF_3SO_3H	0.325	41.90	58.10	0.848
$CF_3SO_3H+C_3SMIM$	0.354	45.64	54.36	0.914
$CF_3SO_3H+CF_3SO_3Na$	0.306	39.40	60.60	0.803
$CF_3SO_3H+CF_3SO_3Na+C_3SMIM$	0.332	42.74	57.26	0.863

由表5可见,对于甲烷磺酸体系,加入不同的盐后 H_0 均有不同程度的变化. $NaCl$, $MgCl_2$, CH_3SO_3Na 和 CF_3SO_3Na 等的加入对酸度有增强作用, $MgCl_2$ 和 CF_3SO_3Na 的增强作用最明显,与其高的电荷密度有关. C_3SMIM 对甲烷磺酸的酸度有明显的减弱作用,若在 C_3SMIM 中再加入和 C_3SMIM 等浓度的 CH_3SO_3Na 或 CF_3SO_3Na ,体系的酸度又有所升高,但升高程度不一样. 其中, CF_3SO_3Na 的增强作用更明显,因为 CF_3SO_3Na 的电荷密度更大,盐效应更明显,这与单种盐时的影响规律一致. 三氟甲烷磺酸体系的情况与甲烷磺酸体系类似.

2.5.3 不同种类的盐对硫酸 H_0 的影响规律 图4是(硫酸+盐)催化体系的紫外-可见吸收光谱图,其中,硫酸浓度为0.4 mol/L,盐浓度均为1 mol/L,指示剂为邻硝基苯胺($pK_b=-0.29$),温度为25 °C.

由图4可以看出,所有体系均在413 nm处有特征吸收,但吸光度不同,有些加盐体系(如 $MgCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 等)的吸光度明显低于纯硫酸,酸性明显变强. 与此相反的是,一些盐(如 Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 等)的加入使得该体系的吸光度大于纯硫酸,即酸性减弱. 体系的 H_0 值如表6所示.

由表6可知,硫酸的 H_0 为0.213,加入 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 和 Na_2SO_4 后,体系的 H_0 均变大,顺序为 $H_2SO_4+Na_2HPO_4>H_2SO_4+NaH_2PO_4>H_2SO_4+Na_2SO_4>H_2SO_4$,说明体系的酸度均降低. 原因是这些盐的阴离子都是一些弱酸根,容易与 H^+ 结合形成弱酸,从而降低了体系的酸度. 其中, Na_2HPO_4 对酸度的减弱程度最大,加入 Na_2HPO_4 后体系的 H_0 约为 H_2SO_4 的8倍,而加入 NaH_2PO_4 后体系的 H_0 约为 H_2SO_4 的4倍. 因为 HPO_4^{2-} 比 $H_2PO_4^-$ 少了1个 H^+ ,因此, HPO_4^{2-} 接受质子的能力是 $H_2PO_4^-$ 的近2倍,即 Na_2HPO_4 对酸度的减弱程度是 NaH_2PO_4 的近2倍.

而加入氯盐和硫酸氢盐后体系的酸度都有不同程度的提高,其大小顺序为 $H_2SO_4+MgCl_2>H_2SO_4+NaHSO_4>H_2SO_4+ZnCl_2>H_2SO_4+LiCl>H_2SO_4+NaCl>H_2SO_4+KCl>H_2SO_4$,原因是这些盐的电荷密度不

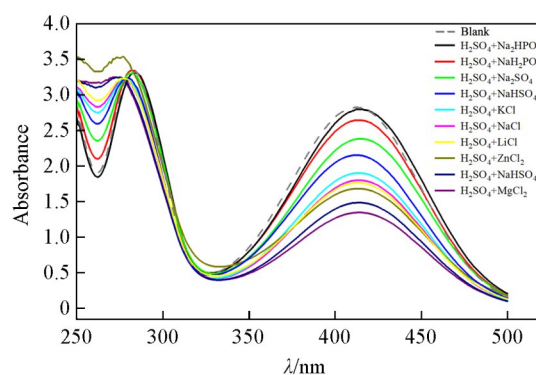


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of aqueous solution systems of sulfuric acid+salt

Table 6 H_0 of aqueous solution system of sulfuric acid+salt

System	A_{\max}	B fraction(%)	BH ⁺ fraction(%)	H_0
<i>o</i> -Nitroaniline	2.828	100.00	0	—
H ₂ SO ₄ +Na ₂ HPO ₄	2.797	98.90	1.10	1.665
H ₂ SO ₄ +NaH ₂ PO ₄	2.646	93.56	6.44	0.873
H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	2.384	84.30	15.70	0.440
H ₂ SO ₄	2.152	76.10	23.90	0.213
H ₂ SO ₄ +KCl	1.902	67.26	32.74	0.023
H ₂ SO ₄ +NaCl	1.799	63.61	36.39	-0.047
H ₂ SO ₄ +LiCl	1.763	62.34	37.66	-0.071
H ₂ SO ₄ +ZnCl ₂	1.682	59.48	40.52	-0.123
H ₂ SO ₄ +NaHSO ₄	1.484	52.48	47.52	-0.247
H ₂ SO ₄ +MgCl ₂	1.346	47.60	52.40	-0.332

同。离子所带电荷数越多, 电荷密度越大; 电荷数相同时, 离子半径越小, 电荷密度越大。电荷密度越大, 对酸度的提高程度也就越大。

此外, 对(硫酸+离子液体)体系的 H_0 进行了测定。其中, 酸浓度为0.1 mol/kg, 离子液体/盐浓度为0.15 mol/kg, 指示剂为对硝基苯胺, 体系的 H_0 结果如表7所示。

Table 7 H_0 of aqueous solution systems of sulfuric acid+ionic liquids

System	A_{\max}	B fraction(%)	BH ⁺ fraction(%)	H_0
<i>p</i> -Nitroaniline	0.776	100.00	0	—
H ₂ SO ₄	0.250	32.22	67.78	0.667
H ₂ SO ₄ + [MIM][MSA]	0.279	35.94	64.06	0.739
H ₂ SO ₄ + [MIM][TFO]	0.254	32.72	67.28	0.677
H ₂ SO ₄ + [MIM][HSO ₄]	0.238	30.68	69.32	0.636
H ₂ SO ₄ + [MIM][H ₂ PO ₄]	0.436	56.19	43.81	1.098

从表7可知, 在硫酸水溶液中加入4种咪唑基离子液体, 只有加入[MIM][HSO₄]时, 才对酸度有增强作用, 因为HSO₄⁻可以微弱电离出H⁺; 其它离子液体均对酸度起减弱作用, 可能是因为咪唑阳离子具有孤对电子, 和对硝基苯胺一样也能够接受硫酸溶液中的质子, 故而使酸度有一定的减弱。

3 结 论

测定了咪唑类和吡咯烷酮类离子液体的Hammett酸度函数 H_0 , 考察了溶剂对 H_0 测定的影响, 讨论了盐效应对[C₃SMIM][MSA]、甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸和硫酸的 H_0 的影响。实验结果表明, 离子液体的阴离子对酸度的影响更加显著, 当阴离子相同时, 阳离子取代基上的直链烷烃碳链越长, 则离子液体的酸度就越强; 而当阳离子相同时, 离子液体的酸度与阴离子的种类有很大关系, 通常, 阴离子的电荷密度越小, 则离子液体的酸度越强; 对于同一类型的离子液体, 磺酸功能化的离子液体比未功能化的离子液体的酸度要强。不同溶剂中, 同一种离子液体的酸度差别很大, 因此, 比较2个酸性催化剂的酸度大小必须在同一种溶剂中。常用的无机盐和有机盐包括LiCl, NaCl, MgCl₂, CH₃SO₃Na和CF₃SO₃Na加入到催化体系后, 均起到盐析效应, 即增强了催化体系的酸度; 但是对甲苯磺酸钠和C₃SMIM加入到催化体系后却是起盐溶作用, 明显降低了体系的酸度。此外, 体系的 H_0 变化均与盐浓度呈显著的线性关系。

参 考 文 献

- [1] Wang Z. Y., Su Z. Y., Xu Y., Qi J. G., Qi B. H., Wei X. Y., Chen X. J., Hu Y. F., Liu Z. C., Guo X., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(37), 14087—14098
- [2] Yuan K., Zhang T., Lv L., Wang Y., Zou Z. P., Tang S. W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2024**, *63*(28), 12440—12451
- [3] Li F., Zhang T., Lv L., Tang W. X., Wang Y., Tang S. W., *Chinese J. Chem. Eng.*, **2024**, *73*, 42—50
- [4] Wang Z. Y., Wei X. Y., Qi B. H., Chen X. J., Pi J. J., Yang Y., Zhang J. H., Wang N. N., Jiang S. Q., Huang Q. Z., Gao N., Hu Y.

- F., Liu Z. C., Guo X., *J. Chem. Eng. Data*, **2024**, 69(12), 4430—4437
- [5] Grützner T., Hasse H., Lang N., Siebert M., Ströfer E., *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62(18—20), 5613—5620
- [6] Yang W. F., *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, **2021**, 47(3), 32—35(杨文峰. 内蒙古石油化工, **2021**, 47(3), 32—35)
- [7] Sood K., Saini Y., Thakur K. K., *Mater. Today's Proc.*, **2023**, 81, 739—744
- [8] Wang D. L., Li D., *Guangzhou Chemical Industry*, **2022**, 50(5), 81—84(王大六, 李丹. 广州化工, **2022**, 50(5), 81—84)
- [9] Ren C. X., Li J. S., Wang J. J., Jiang S. Q., Guo X., Qi J. G., Jiao C. Z., Wang Y. C., Hu Y. F., Liu Z. C., *J. Chem. Technol. Biot.*, **2022**, 97(5), 1275—1279
- [10] Gao N., Yang Y., Wang Z. Y., Guo X., Jiang S. Q., Li J. S., Hu Y. F., Liu Z. C., Xu C. M., *Chem. Rev.*, **2024**, 124(1), 27—123
- [11] Zhou T., Gui C. M., Sun L. G., Hu Y. X., Lyu H., Wang Z. H., Song Z., Yu G. Q., *Chem. Rev.*, **2023**, 123(21), 12170—12253
- [12] Tang X., Lv S. Y., Jiang K., Zhou G. H., Liu X. M., *J. Power Sources*, **2022**, 542, 231792
- [13] Zheng D. X., Li D., Huang W. J., Wu X. H., Nie N., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 37, 47—68
- [14] Ma C. Y., Shukla S. K., Samilkannu R., Mikkola J. P., Ji X. Y., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8(1), 415—426
- [15] Liu C. Z., Wang F., Stiles A. R., Guo C., *Appl. Energ.*, **2012**, 92, 406—414
- [16] Schneider S., Hawkins T., Rosander M., Vaghjiani G., Chambreau S., Drake G., *Energy Fuels*, **2008**, 22(4), 2871—2872
- [17] Zhou Q., Zhao Y. Y., Guo L. Y., Shi Y. F., Zheng R. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(5), 20230488(周俏, 赵圆圆, 郭立颖, 史亚飞, 郑荣荣. 高等学校化学学报, **2024**, 45(5), 20230488)
- [18] Zhang S., Zhang T., Tang S. W., *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61(6), 2088—2097
- [19] Ivanenko T. Y., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I., *J. Mol. Liq.*, **2023**, 391, 123438
- [20] Long F. A., McIntyre D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(12), 3243—3247
- [21] Paul M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(12), 3236—3239
- [22] Harbottle G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73(8), 4024—4025
- [23] Ling S., *Experiment and Theory Study on Physicochemical Properties of Pyrrolidonium Ionic Liquids and Its Multicomponent Aqueous Solutions*, China University of Petroleum (Beijing), Beijing, **2012**(凌山. 吡咯烷酮类离子液体及其多元水溶液物性的实验和理论研究, 北京: 中国石油大学(北京), **2012**)
- [24] Wang Z. X., *Experiment and Theory Study on Physicochemical Properties of Novel Ionic Liquids and Synthesis of Trioxane by Formaldehyde with These Ionic Liquid Catalysts*, China University of Petroleum (Beijing), Beijing, **2013**(王智鑫. 新型离子液体的物性及催化甲醛合成三聚甲醛反应的理论和实验研究, 北京: 中国石油大学(北京), **2013**)
- [25] Huang H. Z., *Experiment and Theory Study on Physicochemical Properties of Novel Ionic Liquids and Synthesis of Trioxane by Formaldehyde with These Ionic Liquid Catalyst Systems*, China University of Petroleum (Beijing), Beijing, **2015**(黄和志. 新型离子液体的物性及催化合成三聚甲醛反应的理论和实验研究, 北京: 中国石油大学(北京), **2015**)
- [26] Guo X., Wang Z. Y., Yang Y., Zhang J. H., Liu Y. D., Mu Z. Y., Jiang S. Q., Ren C. X., Lv D., Hu Y. F., Liu Z. C., *Green Chem. Eng.*, **2024**, 5(1), 108—118
- [27] Zhou F., Zhang Y., Zhang T., Liang B., Tang S. W., *Natural Gas Chemical Industry*, **2013**, 38(6), 87—91(周飞, 张圆, 张涛, 梁斌, 唐盛伟. 天然气化工(C₁化学与化工), **2013**, 38(6), 87—91)
- [28] Cindioglu A., Ibrahim A. S. I., Sonmez O., *Fuel*, **2025**, 382, 133791
- [29] Guo H., Li H. N., Cao X. Y., Wang Z. Y., Zhang Q., Zhang G. B., *Green Process. Synth.*, **2020**, 9(1), 554—558
- [30] Han B. Y., Jiang J. H., Zhang W. D., Yin F., Liu S. Q., Zhao X. L., Liu J., Wang C. M., Yang H., *Energ. Source. Part A*, **2019**, 41(20), 2448—2459
- [31] Fang J. H., Wang L., Chen Z. Y., Wang S., Yuan L., Saeed A., Hussain I., Zhao J. W., Liu R. X., Miao Q. Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(18), 23443—23451
- [32] Gu Y. L., Zhang J., Duan Z. Y., Deng Y. Q., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347(4), 512—516
- [33] Li Z., Zhao Y. W., Han F., Yang L., Song H. Y., Chen J., Xia C. G., *Scientia Sinica Chimica*, **2012**, 42(4), 502—524(李臻, 赵应伟, 韩峰, 杨磊, 宋河远, 陈静, 夏春谷. 中国科学: 化学, **2012**, 42(4), 502—524)
- [34] Qi J. G., Hu Y. F., Ma W. T., Wang H. Y., Jiang S. Q., Yin L. Y., Zhang X. M., Yang Z. Y., Wang Y. C., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 331, 311—316
- [35] Yin L. Y., Hu Y. F., Zhang X. M., Qi J. G., Ma W. T., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 37697—37702

(Ed.: L, V, K, M)