新材料技术

咪唑鎓盐及其复合物的制备和抗菌性能研究进展

陈静,陈美菊,方长青,程有亮,支若彤

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院,西安 710048)

摘要:目的 综述咪唑鎓盐及其复合物的制备方法和抗菌性能的研究进展,探讨咪唑鎓盐及其复合物在 包装领域的应用价值。方法 阐述影响鎓盐及其复合物制备、抗菌性能的各项因素,总结其合成方法及 抗菌机理。结果 发现温度对咪唑鎓盐的制备影响最大,烷基链长度对咪唑鎓盐的抗菌性能影响最为显著。结论 咪唑鎓盐及其复合物抗菌持久、热稳定性优异、绿色环保,可弥补传统抗菌剂的不足,在涂料包装、医药包装、食品包装等领域有着巨大应用前景。

关键词: 咪唑鎓盐; 咪唑鎓盐复合物; 离子液体; 抗菌

中图分类号: TB484.3; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)07-0054-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.07.007

Preparation and Antibacterial Properties of Imidazolinium Salt and Its Compound

CHEN Jing, CHEN Mei-ju, FANG Chang-qing, CHENG You-liang, ZHI Ruo-tong

(Xi'an University of Technology, Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The paper aims to overview the preparation methods and antibacterial properties of imidazolium salt and its complex, and to discuss the packaging application value of imidazolium salt and its compound in many fields. The synthesis methods and antibacterial mechanisms of onium salt and its compounds are summarized by describing the factors affecting their preparation and antibacterial properties. It is found that temperature has the greatest influence on the preparation of imidazolium salt, and the alkyl chain length has the most significant effect on the antibacterial properties of imidazolium salt. Imidazolium salt and its compounds have long-lasting antibacterial properties, excellent thermal stability, and environmental protection. They can make up for the shortcomings of traditional antibacterial agents and have great application prospects in the field of coating packaging, antibacterial medicine packaging, food packaging, etc.

KEY WORDS: imidazolium salt; imidazolium salt compound; ionic liquids; antibacterial

在人类生存的环境中,细菌、真菌等微生物无处不在^[1]。一些有害微生物会危害人类身体健康,对人类生产生活造成很多负面的影响,如 2019 年底发生的新型冠状肺炎(COVID-19),对全球的社会经济造成了较大的影响^[2],因此,抗菌材料的研发对生活的方方面面都有着重要意义。近年来,离子液体作为一种新兴的绿色溶剂,因其优异的特性备受关注。离子

液体是熔点低于 100 ℃,由有机阳离子和有机/无机 阴离子构成的有机熔融盐,具有毒性低、零蒸汽压、 热稳定性好、可燃性低、溶解性和导电性优异等特 性^[3]。离子液体在诸多领域得到了广泛的应用, 包括金属电沉积介质^[4]、催化剂^[5-6]、腐蚀抑制 剂^[7-8]、超级电容器^[9-10]、医药食品包装^[11]等。其中 咪唑鎓盐是一类重要的离子液体,对环境和临床重要

收稿日期: 2020-11-04

基金项目:国家自然科学基金(51772243);陕西省创新团队项目(2020GXLH-Z-031)

作者简介:陈静(1981—),女,博士,西安理工大学副教授,主要研究方向为功能包装材料。

通信作者:方长青(1978—),男,博士,西安理工大学教授,主要研究方向为包装废弃物资源化及新型包装材料开发。

微生物都表现出良好的抗菌活性,其性能可以通过修饰阴阳离子或引入不同的官能团进行调节^[12],合成具有特殊性能的咪唑鎓盐离子液体已成为国内外研究的一大热点^[13]。

基于咪唑鎓盐的抗菌特性,文中拟对比分析现有抗菌剂与鎓盐的差异,综述咪唑鎓盐及其复合物的不同制备方式及影响因素、抗菌机制及抗菌性能的调控方法,预测咪唑鎓盐离子液体在包装领域的发展趋势。

1 抗菌剂种类

目前通常采用的抗菌剂主要有银离子、锌离子、季铵盐、季鳞盐、纳米颗粒、壳聚糖等^[14],在食品包装及医药抗菌领域得到了广泛的应用。汪敏等^[15]在抗菌试验中发现,质量分数为 4%纳米银的聚乙烯薄膜对白菜上菌群的抗菌率达 91.2%。陈颖等^[16]制备了负载有锌离子的白炭黑抗菌剂,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 95.48%和 98.77%。Chen 等^[17]制备了有机硅季铵盐抗菌剂,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有持久高效的杀灭活性。Kuyyogsuy^[18]从太平洋白对虾中提取了壳聚糖,在抗菌实验中发现质量分数为 3.0%的壳聚糖样品可以完全抑制真菌。这些抗菌剂稳定性较差、结构单一,且易使某些微生物产生耐药性^[19—20]。

1947年, Shepard 等^[21]首次报道了咪唑鎓盐的抗菌活性,由于其零蒸汽压、粘度低、热稳定性强等特性,使得咪唑鎓盐在物体表面的作用时间延长,进而提高其抗菌效果。自此,鎓盐抗菌剂受到了广泛关注,一系列鎓盐被合成并应用于抗炎、抗菌、抗结核等,关于咪唑鎓盐及鎓盐复合物的合成越来越深入,应用也越来越广泛。

2 咪唑鎓盐的制备方法及其影响因素

2.1 亲核取代反应法

在制备咪唑鎓盐的过程中,常规方法采用烯基咪唑和溴代烷作反应物,通过亲核取代反应完成,合成方式有微波法和封闭体系合成法^[22]。其亲核取代反应原理见图 1。

$$R$$
 基咪唑 溴代烷 烷基咪唑鎓盐

图 1 亲核取代反应原理

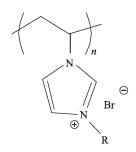
Fig.1 Schematic diagram of nucleophilic substitution reaction

2.1.1 微波法

Ateyatallah 等^[23]在微波辐射下短时间内以定量 产率制备了多种新型咪唑鎓盐、吡啶鎓盐和哒嗪鎓 盐。采用这种方法制备鎓盐的优点包括反应速度快、 产率高、纯度高、操作和加工简单等^[3]。另外,在鎓 盐制备过程中随着温度的改变, 鎓盐密度和粘度变化 幅度最大, 而表面张力的变化幅度小, 温度对其制备 的纯度和产率等方面起到重要的影响作用。

2.1.2 封闭体系合成法

将反应物在密闭反应釜中通过高温高压合成所需产物的方式一般称为密闭体系合成法。Fang 等^[24]以 N-乙烯基咪唑、正溴辛烷、正溴癸烷、正十二烷基、正十六烷基为主要原材料,无水乙醇为溶剂,采用封闭体系合成法,经亲核取代反应合成了一系列不同烷基链长度的咪唑鎓盐(图 2)。通过对比研究不同烷基链长度的咪唑鎓盐发现,烷基链长度的增加可以降低咪唑鎓盐的密度和表面张力,增加体系粘度,增强疏水性和抗菌性,因此烷基链的长度对咪唑鎓盐的性能有重要影响。



 $R=C_{18}H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{26}H_{33}$

图 2 咪唑基聚[C_nVIm⁺][Br⁻] (n=8, 10, 12, 16) 的 化学结构

Fig.2 Chemical structure diagram of imidazolyl poly $[C_nVIm^+][Br^-](n=8, 10, 12, 16)$

2.2 缩合反应法

Yu 等^[25]通过将伯杂环胺与亚芳基重氮盐进行邻偶合制得杂环偶氮化合物,再与强酰化剂或亚硝酰基磺酸反应成功转化为芳基三嗪鎓盐和芳基四嗪鎓盐。赵波等^[26]以系列胺、2-醛基吡啶、甲醛为反应物,以曼尼希缩合反应为基础合成出咪唑吡啶鎓盐(图 3),该鎓盐对大肠杆菌、伤寒杆菌等都有良好的抗菌作用。Yu 等^[25]制备的鎓盐中有杂环存在,赵波等^[26]制备的咪唑吡啶鎓盐中有吡啶环,这些环中含 N,O 杂原子,会影响鎓盐的抗菌活性。

2.3 其他方法

张庆国等^[13]以 N-烷基咪唑与溴代正丁烷为原料,采用亲电加成法合成四级胺盐(见图 4)。崔慧等^[27]采用离子交换法,由[C₄mimCl]和烷基硫酸

钠合成了一系列无卤素的阴离子表面活性离子液体 $[C_4 \text{mim}][C_n H_{2n+1} SO_4](n=8,12,16)$,发现其表面张力随 咪唑阳离子浓度的增加而减小。不同咪唑鎓盐制备方式所具有的特点、应用范围和影响因素不同,具体对比见表 1。

3 咪唑鎓盐复合物的制备方法及其影响因素

咪唑鎓盐复合物是以咪唑鎓盐离子液体为基体,通过还原、热分解、微波法等方式加入其他材料来制备的复合材料。

3.1 还原法

3.1.1 萃取还原法

丁素芳等^[28]在[HEMIm][PF₆]/硫酸铵双水相体系中,以双硫腙为萃取剂,将水相中的银离子萃取还原到离子液体相中,当双硫腙离子液体溶液质量浓度为0.07 g/L 时,制备的纳米银有机流体稳定且纳米银颗粒分散均匀。采用该方法制备的鎓盐离子液体基纳米银有机流体兼具离子液体和纳米微粒的双重优点且

稳定时间长,在催化和热传导方面有良好的应用前景。萃取剂不仅起到萃取、转移物质的作用,还保持纳米银的稳定性,所以萃取剂种类及浓度将影响纳米银颗粒及鎓盐复合物的制备。

3.1.2 氢气还原法

Patil 等 $^{[29]}$ 在不添加溶剂或稳定剂的情况下,以 4 种 1-丁基-3-甲基咪唑鎓卤化物离子液体为基体,在 1.6 MPa 大气压下利用氢气还原硝酸银,合成了稳定的纳米银/咪唑鎓卤化物复合物(图 5),在药品包装中具有良好的潜在用途。此外,离子液体卤化物阴离子(C1 , C1 的顺序变化会影响银纳米粒子的粒径和形状,进而影响复合物对革兰氏阳性蜡样芽孢杆菌和革兰氏阴性大肠杆菌的抗菌活性。

3.1.3 自调控还原法

Choi 等^[30]以 1-(2-羟乙基)3-甲基咪唑鎓卤化物为基体,加入 AgNO₃ 溶液,通过自调控还原法,制备出纳米银/羟基化咪唑鎓盐复合物。抗菌实验表明,0.001 mol/mL 的纳米银/羟基化咪唑鎓盐复合物对真菌白色念珠菌、革兰氏阳性金黄色葡萄球菌、革兰氏阴性大肠杆菌和鼠伤寒沙门氏菌表现出优异的抑制

图 3 咪唑[1,5-a]吡啶鎓盐合成路线 Fig.3 Imidazole [1,5-a] pyridinium salt synthesis roadmap

图 4 N-烷基咪唑与溴代正丁烷反应生成中间体路线 Fig.4 N-alkyl imidazole reacts with *n*-butane bromide to form intermediate roadmap

表 1 咪唑鎓盐制备方法 Tab.1 Preparation method of imidazolium salt

咪唑鎓盐制备方式		特点	适用范围	影响因素
亲核取代 反应法	微波法 封闭体系合 成法	操作简单、反应快速、时间短、 产率高、纯度高 反应时间短、纯度高、易分离、 产率高	反应物的烷基链较短,如果过长,阻碍分子之间相互靠近,亲 核试剂难以将原有连接键打开	温度、烷基链长度
缩合反应法		反应温度低,需要催化剂, 有副产物生成	反应物较多, 反应过程复杂	杂环
亲电加成反应法		反应不能一步完成,形成的鎓溴离 子更稳定	反应体系中带卤元素且体积较 大的鎓离子	阴离子体积
离子交换反应法		方法简单,适用范围广;反应可逆; 可设计出带有不同官能团的鎓盐	已有的鎓盐与携带不同基团的 反应物之间进行离子交换	阳离子浓度

图 5 [C₄mim][X]形成银纳米颗粒分散体的机制 Fig.5 Mechanism diagram of [C₄ mim][X] forming silver nanoparticles dispersion

作用。该方法与通常使用的化学还原法相比,无需使 用还原剂,成本低、无杂质,不会造成环境污染,而 且含有羟基的咪唑鎓盐有助于纳米颗粒的形成,并能 保持其稳定性。

3.2 热分解法

Hsu 等^[31]用 1-十八烷基咪唑和四氯金酸为原料,采用热分解法,发现当 1-十八烷基咪唑和四氯金酸的摩尔比为 4:1 时,制备的微米级金纳米片/咪唑鎓盐复合物具有较佳的稳定性和力学性能。该方法简单方便,不需要添加其他溶剂、模板剂和保护剂,鎓盐可以起到保护官能团,维持其稳定性的作用,有助于形成形状规则的纳米颗粒。

3.3 微波法

在 Varma 等^[32]首次使用微波辅助后,微波法作为一种绿色工艺路线在鎓盐复合物的合成中得到了广泛的关注。Ahmed 等^[33]用常规方法和微波法合成了一系列新型功能化咪唑基离子液体与纳米银粒子的复合物。研究发现,相较于常规方法,采用微波法制备鎓盐复合粒子,不仅加热速度快,物体受热均匀,不易挥发且不会产生多余杂质。另外,咪唑鎓盐复合物在 2~16 μg/mL 的低质量浓度时,对大多数测试的革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均具有出色的抑制活性,使其在腐蚀抑制剂、涂料包装、食品包装等众多领域中具有广泛的应用。

3.4 其他方法

Fu 等^[34]在[PHeIm][Br]鎓盐辅助条件下采用水热 一步法合成纳米复合材料,该复合材料除表现出较好 抗菌特性外,在厚度为 2.0 mm 时还具有较好的微波 吸收性能,其磁性优于单一的鎓盐材料,在防辐射包 装中具有良好的应用价值。Liang 等^[35]采用原位合成法,以丙烯酰胺单体(AM)为骨架,聚二甲基丙烯酸乙二醇酯(PEGDMA)为交联剂,合成了一系列含咪唑盐水凝胶的复合物(图 6),对 MRSA 和 PA01菌表现出最低的抑菌质量浓度,为 2 µg/mL,对 MRSA的杀灭效率为 96.1%,可有效抑制 PA01 的生长。将其用作生物抗菌包装材料,可防止在临床环境中由耐多药细菌引起的感染。采用不同方式制备咪唑鎓盐复合物,其所具有的特点、适用范围和影响因素不同,具体对比情况详见表 2。

4 咪唑鎓盐及其复合物抗菌性能的调 控方法

4.1 抗菌机制

鎓盐的抗菌机制包括成孔和非成孔 2 种方式。成孔机制主要是具有阳离子性质的鎓盐垂直作用于细胞膜的磷脂双分子层,通过静电相互作用,疏水端基会破坏细胞膜的完整性,导致细胞外的物质进入细胞或细胞内的物质外泄,使细胞失去活性^[36](图 7a)。非成孔机制是指咪唑鎓盐以与细胞膜平行的方式破坏磷脂双分子层,只有在鎓盐浓度较高时才会产生,这时细胞膜表面会产生较大的破坏,导致细菌裂解死亡(图 7b)。

4.2 抗菌性能调控

4.2.1 烷基链长度

Oscar 等^[37]合成带有不同烷基链的 N-肉桂基咪唑衍生的新型离子液体,并测试其对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌的抗菌活性,表明随着咪唑鎓侧链上烷基链长度的增加,抗菌活性也相应增强。Hodyna等^[38]通过建立分类和回归 QSAR 模型预测,具有 12个碳原子的烷基链鎓盐对金黄色葡萄球菌的抑制效果最好。

鎓盐的抗菌性能很大程度上取决于烷基链长度,烷基链所带碳原子越多,抗菌性能越显著。当烷基链长度增加到一定值后,鎓盐的抗菌活性就不再增加。研究表明,含有10~14个碳原子的鎓盐抗菌性能最佳。

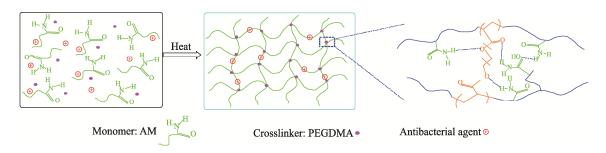


图 6 抗菌水凝胶制备原理 Fig.6 Schematic diagram of antimicrobial hydrogel preparation

表 2 咪唑鎓盐复合物的制备方式 Tab.2 Preparation methods of imidazolinium salt compound

	•		*	
咪唑鎓盐复合物 的制备方式	优点	缺点	适用范围	影响因素
萃取还原法	萃取剂选择范围广, 常温操作,方法简便	原溶液的浓度要求高, 产率低	适用范围广,可以提取 分离大部分元素	萃取剂的种类和浓度
氢气还原法	操作简单,成本低, 绿色环保	反应时间长,易产生危险	适用还原性强的 咪唑鎓盐	离子液体阴离子和银纳 米粒子大小
自调控还原法	不需要添加其他还原剂, 成本低,绿色环保	适用的咪唑鎓盐种类少	适用具有还原性的 咪唑鎓盐	官能团的浓度
热分解法	需要高温加热,不需其他 保护剂、稳定剂等	烷基链短的咪唑鎓盐 不适用	用来制备性质不活泼的 金属,如:金、银	受热时间和反应 物摩尔比
微波法	产率高,制备时间短,反应 过程无杂质;加热均匀, 产物形状规则	反应时间不易控制,容易导致副产物的产生和卤代 烷烃的蒸发损失	用来制备金属纳米粒 子,金属氧化物纳米粒 子,还有一些复合材料	温度
水热合成法	成本低,操作简单;能够合成稳定性好,纯净,形貌特殊的纳米材料	反应在密闭容器中进行, 无法观察生长过程, 不直观,设备要求高	适合高温时不稳定物质 的制备	温度
原位合成法	制备工艺简单,对环境无污染,抗菌剂和纳米材料相溶 性良好,界面结合强度较高	依赖纳米材料的形貌, 对产率和纯度影响较大	适用于结构稳定的物质	离子液体的浓度

Onium salt 鎓盐粒子

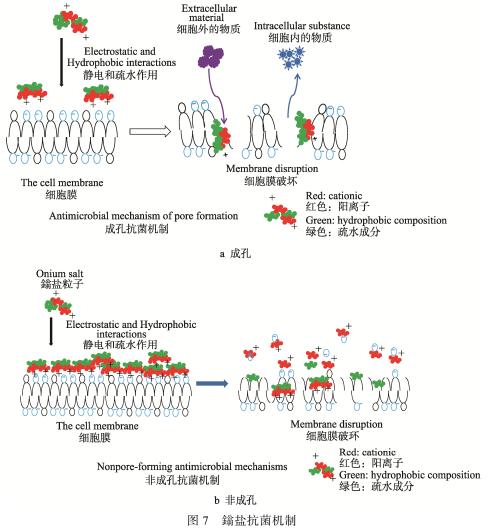


Fig.7 Antimicrobial mechanism diagram of fonium salt

4.2.2 官能团种类

Garcia 等^[39]合成 2 种含酯基的系列咪唑鎓溴盐 (CnEMelmBr)和吡啶鎓溴盐 (CnEPyrBr)(见图 8), 发现引入酯基官能团可显著提高鎓盐的抗菌活性。 Mohamed 等^[40]比较了 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑鎓氯 化物和 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物等 2 种鎓盐的抗菌和防腐作用,发现前者的抑菌作用高于后者。这是由于通过在前者咪唑阳离子侧链中引入羟基,可产生协同作用,从而改善鎓盐的抗菌作用,因此,不同取代基或官能团的引入不仅可以合成不同的功能性鎓盐,同时有助于增强抗菌活性。

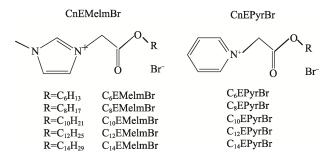


图 8 含酯基的咪唑鎓溴盐和吡啶鎓溴盐结构 Fig.8 Structure diagram of imidazolium bromide salt and pyridinium bromide salt containing ester group

4.2.3 带电荷量

尹丽华等^[41]合成了 1,3-二烯丙基咪唑鎓盐,通过改变 1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷(TAC)和 1,1,3-二烯丙基咪唑鎓盐(DIm)物质的量之比,发现随着原料中带电荷的 DIm 含量的增加,培养基上的金黄色葡萄球菌的菌落逐渐减少(图 9)。Zheng 等^[42]合成了一系列

具有不同取代基的单、双咪唑鎓盐,发现双咪唑鎓盐 抗菌性更强,这是由于双咪唑鎓盐中咪唑阳离子电荷 密度大的原因,因此,带电荷量影响鎓盐及其复合物 的抗菌活性,通常电荷量越大,抗菌活性越强。

4.2.4 烷基链含量

尹丽华等^[41]在基体中添加不同烷基链含量的烯醚类咪唑制备抗菌膜,并研究抗菌膜对大肠杆菌的抗菌活性,发现鎓盐中含有烷基链的浓度越高(见图10),其抗菌性能越好。这种影响机制不同于前文中的官能团、带电荷量和烷基链长度,可为咪唑鎓盐抗菌剂的改性提供一个新途径。

4.2.5 杂环

Karata 等^[43]合成了含儿茶酚咪唑鎓盐和氯苯并咪唑鎓盐,这2种鎓盐对革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌具有较好的抑制效果。研究表明,咪唑盐和苯并咪唑盐含有氮杂环结构,具有这类杂环结构的物质比非环类似物具有更高的抗微生物活性,因此,杂环的引入也可以调控鎓盐及其复合物的抗菌性能。

4.2.6 阴阳离子

Aher 等^[44]制备了一系列不同阴离子的咪唑基鎓盐,发现阴离子种类对其抗菌效果和形态外观有影响。Qian 等^[45]系统研究了阴离子小分子对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性,发现其抗菌活性从大到小依次为鳞、咪唑鎓、哌啶鎓、季铵。Guo 等^[46]合成了咪唑鎓、季铵和 1, 4 二氮杂双环辛烷-1, 4-二鎓小分子化合物及其相应的侧链、主链阳离子聚合物,发现 3 种抗菌剂的抗菌活性从大到小依次为主链阳离子聚合物、侧链阳离子聚合物、小分子阳离子化

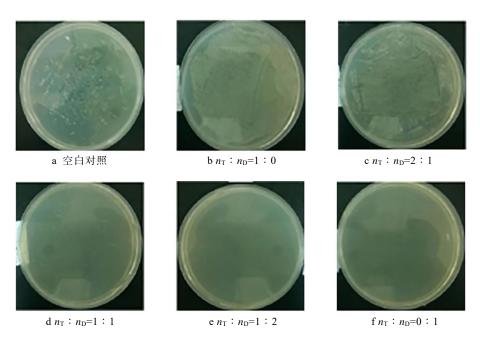


图 9 TAC 与 DIm 不同物质的量比例的抗菌膜上金黄色葡萄球菌的生长情况 Fig.9 The growth of Staphylococcus aureus on the antibacterial film with different amounts of TAC and DIm

合物。这些研究表明,当阴阳离子不同时,鎓盐及其复合物的抗菌性能表现出差异性。综上可知,影响咪唑鎓盐及其复合物抗菌性能的因素较多,具体影响因素及影响效果见表 3。

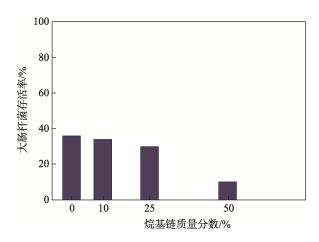


图 10 不同烷基链质量分数鎓盐的抗菌效果 Fig.10 Antibacterial effect of onium salts with different alkyl chain content

表 3 咪唑鎓盐及其复合物抗菌性能的影响因素及效果
Tab.3 Influence factors and effects of imidazolium salt and its compound on antibacterial properties

影响因素	效果		
烷基链	鎓盐抗菌性随烷基链长度的增加而增强,烷		
长度	基链长度是影响鎓盐抗菌性的主要因素		
官能团	鎓盐抗菌性随官能团的引入增强		
带电荷量	鎓盐抗菌性随正电荷的增加而增强		
烷基链 含量	鎓盐抗菌性随烷基链含量的增加而增强		
杂环	杂环的引入引起构象受限使鎓盐的抗菌 性增强		
阴阳离子	鎓盐因阴阳离子不同, 抗菌性呈现差异性		

5 结语

文中对比分析了近年来咪唑鎓盐及其复合物的制备方法和抗菌性能的影响因素,咪唑嗡盐的制备方法有亲核取代法、缩合法、亲电加成法和离子交换法等,咪唑鎓盐复合物的制备方法有还原法、热分解法、微波法、水热合成法、原位合成法等,制备方法众多,不同路线具有各自的特点。抗菌性能的影响因素较多,其中温度影响最大。另外,咪唑嗡盐及其复合物的抗菌性能会受到pH值、浓度、烷基链长度等的影响,烷基链长度也是主要的影响因素,具有 10~14个碳原子烷基链的鎓盐的抗菌性能较佳。

在离子液体合成工艺和抗菌性能研究基础上,可设计合成满足需要的咪唑鎓盐及其复合物,利用其抗菌持久性、高热稳定性、低成本、绿色环保特性,可

弥补传统抗菌剂的结构单一、稳定性和抗菌持久性不 佳等不足,未来有望替代传统的抗菌剂,在新型抗菌 包装材料开发和应用中,具有重要的参考价值和广泛 的应用前景。

参考文献:

- [1] 罗坤明, 吴志林. 抗菌涂层和抗菌塑料在食品包装中的研究发展[J]. 包装工程, 2020, 41(3): 98—107. LUO Kun-ming, WU Zhi-lin. Research and Development of Antimicrobial Coating and Antimicrobial Plastics in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(3): 98—107.
- [2] SUTHAR T R, GAIKWAD S T, SUTHAR A D. Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2(SARS-CoV-2) and Coronavirus Disease-2019(COVID-19): A Review[J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2020, 9(4): 3201—3208.
- [3] DENISOV M S, GLUSHKOV V A. N-Heterocyclic Carbenes: XII Sterically Congested Diterpene Imidazolium and Benzimidazolium Salts[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2020, 56(5): 775—780.
- [4] YANG J, LIAN C, LIU H. Chain Length Matters: Structural Transition and Capacitance of Room Temperature Ionic Liquids in Nanoporous Electrodes[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 227(13): 2—9.
- [5] ZHANG Q, ZHANG S, DENG Y. Recent Advances in Ionic Liquid Catalysis[J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2619—2637.
- [6] MONIRUZZAMAN M, NAKASHINA K, KAMIYA N, et al. Recent Advances of Enzymatic Reactions in Ionic Liquids[J]. Biochemical Engineering Journal, 2010, 48(3): 295—314.
- [7] MESSALI M. A Green Microwave-assisted Synthesis, Characterization and Comparative Study of New Pyridazinium-Based Ionic Liquids Derivatives Towards Corrosion of Mild Steel in Acidic Environment[J]. Journal of Materials & Environmental Science, 2011, 2(1): 174—185.
- [8] MESSALI M, BOUSSKRI A, ANEJJAR A, et al. Electrochemical Studies of 1-(2-(4-Nitrophenyl)-2-Oxoethyl) Pyridazinium Bromide on Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(6): 4532—4541.
- [9] HE B, PENG H, CHEN Y, et al. High Performance Polyamide Nanofiltration Membranes Enabled by Surface Modification of Imidazolium Ionic Liquid[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 608(15): 118—202.
- [10] TAKAHASHI N, SHIBATA K, SATO T J, et al. Study of the Analyzer Crystals for Use in the Near-Back-scattering Spectrometer DNA at J-PARC[J]. Nuclear

- Instruments & Methods in Physics Research, 2009, 600(1): 91—93.
- [11] BISWAS A, SHOGREN R L, STEVENSON D G, et al. Ionic Liquids as Solvents for Biopolymers: Acylation of Starch and Zein Protein[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(4): 546—550.
- [12] SONIA P M V, ALVES A M M, ALVES F, et al. Assessing the Toxicity on [C3mim][Tf2N] to Aquatic Organisms of Different Trophic Levels[J]. Aquatic Toxicology, 2010, 96(4): 290—297.
- [13] 张庆国,石丽敏,王双龙,等. 碳点离子液体复合物的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(7): 15—18.

 ZHANG Qing-guo, SHI Li-min, WANG Shi-long, et al. Preparation of Carbonaceous Ionic Liquid Complex and Its Application in Supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(7): 15—18.
- [14] 宋洪泽, 林勤保. 抗菌塑料包装的应用及安全评估研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(17): 63—71. SONG Hong-ze, LIN Qin-bao. Research Progress on the Application and Safety Assessment of Antibacterial Plastic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(17): 63—71.
- [15] 汪敏, 赵永富, 侯喜林, 等. 纳米银抗菌膜对白菜的保鲜效果[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(22): 204—206. WANG Min, ZHAO Yong-fu, HOU Xi-lin, et al. Preservation Effect of Nano Silver Antibacterial Film on Chinese Cabbage[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2018, 46(22): 204—206.
- [16] 陈颖, 丁浩, 孙思佳. 白炭黑载锌无机抗菌剂制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 2073—2078. CHEN Yin, DING Hao, SUN Si-jia. Preparation and Properties of Inorganic Antibacterial Agent of Silica Loaded Zinc[J]. China Silicate Bulletin, 2008, 37(6): 2073—2078.
- [17] CHEN Y, NIU M, YUAN S, et al. Durable Antimicrobial Finishing of Cellulose with QSA Silicone by Supercritical Adsorption[J]. Applied Surface Science, 2013, 264(42): 171—173.
- [18] KUYYOGSUY A. Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Pacific White Shrimp Shells and Its in Vitro Antifungal Activity[J]. Asian Journal of Chemistry, 2020, 32(10): 2515—2519.
- [19] 刘文龙,雷英杰,晏宸然,等. 抗菌性聚乳酸复合膜在食品包装上的研究进展[J]. 包装工程,2020,41(7):113—119.
 - LIU Wen-long, LEI Ying-jie, YAN Chen-ran, et al. Research Progress of Antibacterial Polylactic Acid Composite Film in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(7): 113—119.
- [20] CHEN Ji-xi, FAN Liang-biao, YANG Chao-long, et al. Facile Synthesis of Ag Nanoparticles-Loaded Chitosan Antibacterial Nanocomposite and Its Application in Polypropylene[J]. International Journal of Biological

- Macromolecules, 2020, 161(10): 1286—1295.
- [21] SHEPARD E R, SHONLE H A. Imidazolium and Imidazolinium Salts as Topical Antiseptics[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69(10): 2269—2270.
- [22] 向韦佳, 王丽艳, 杨超. N-十二烷基-3-苯胺甲酰甲基咪唑氯盐的合成[J]. 高师理科学刊, 2017, 37(11): 38—40.

 XIANG Wei-jia, WANG Li-yan, YANG Cao. Synthesis of N-Dodecyl3-Aniline Methyl Imidazole Chloride[J]. Journal of Science of Normal University, 2017, 37(11): 38—40.
- [23] ALJUHANI A, EI W S, SAHU P K, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Novel Imidazolium, Pyridinium and Pyridazinium-Based Ionic Liquids and/or Salts and Prediction of Physico-Chemical Properties for Their Toxicity and Antibacterial Activity[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 249(1): 747—753.
- [24] FANG C, KONG L, GE Q, et al. Antibacterial Activities of N-Alkyl Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid) Nanoparticles[J]. Polymer Chemistry, 2018, 10(2): 209—218.
- [25] YU X L, METZ P, HARTMANN H. A Simple Route to 2-Aryl-Substituted Naphtho[2, 1-e][1, 2, 4]triazinium and Naphtho[2, 1-e][1, 2, 3, 4]tetrazinium Salts from 1-Arylazo-Substituted 2-Naphthylamines[J]. Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences, 2018, 73(7): 431—435.
- [26] 赵波, 赵人杰, 朱红. 咪唑[1, 5-a]吡啶鎓盐的合成、表征及生物活性测定[J]. 化学通报, 2020, 83(1): 70—74.

 ZHAO Bo, ZHAO Ren-jie, ZHU Hong. Synthesis, Characterization and Bioactivity Determination of Imidazole [1,5-a] Pyridonium Salt[J]. Chemical Bulletin, 2020, 83(1): 70—74.
- [27] 崔慧, 涂燕, 尚亚卓, 等. 离子液体表面活性剂烷基硫酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐的合成及其在水溶液中的聚集行为[J]. 化学通报, 2017, 80(7): 672—677. CUI Hui, TU Yan, SHANG Ya-zhuo, et al. Synthesis of Alkyl Sulfonate 1-butyl-3-methyl-imidazolium Salt and Its Aggregation Behavior in Aqueous Solution[J]. Chemical Bulletin, 2017, 80(7): 672—677.
- [28] 丁素芳, 张程, 汪燕鸣, 等. 萃取还原法制备离子液体基银纳米流体[J]. 现代化工, 2013, 33(8): 83—85. DING Su-fang, ZHANG Cheng, WANG Yan-ming, et al. Preparation of Ionic Liquid Based Silver Nanofluids by Extraction and Reduction[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(8): 83—85.
- [29] PATIL V, MAHAJAN S, KULKARNI M, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles Colloids in Imidazolium Halide Ionic Liquids and Their Antibacterial Activities for Gram-positive and Gram-Negative Bacteria[J]. Chemosphere, 2019, 243(20): 1—25.
- [30] CHOI S, KIM K S, YEON S H, et al. Fabrication of

- Silver Nanoparticles Via Self-Regulated Reduction by 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(5): 856—859.
- [31] HSU S J, LIN I J B. Synthesis of Gold Nanosheets through Thermolysis of Mixtures of Long Chain 1-Alkylimidazole and Hydrogen Tetrachloroaurate(III)[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2009, 56(1): 98—106.
- [32] VARMA R S, NAMBOODIRI V V. An Expeditious Solvent-Free Route to Ionic Liquids Using Microwaves[J]. ChemInform, 2001, 32(29): 643—644.
- [33] ALBALAWI A H, EL W S, ALJUHANI A, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Some Potential Bioactive Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids[J]. Molecules, 2018, 23(7): 1727—1740.
- [34] FU M, JIAO Q, ZHAO Y. Preparation of NiFe₂O₄ Nanorod-Graphene Composites via an Ionic Liquid Assisted One-Step Hydrothermal Approach and their Microwave Absorbing Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5577—5586.
- [35] LIANG J, LI J, ZHOU C, et al. In Situ Synthesis of Biocompatible Imidazolium Salt Hydrogels with Antimicrobial Activity[J]. Acta Biomaterialia, 2019, 99(18): 133—140.
- [36] HRYNIEWICKA A, MALINOWSKA M, HAUSCHILD T, et al. Synthesis and Antimicrobial Properties of Steroid-Based Imidazolium Salts[J]. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 2019, 189(5): 65—72.
- [37] OSCAR F D, RICARDO C, MARGARITA G, et al. Novel Alkylimidazolium Ionic Liquids as an Antibacterial Alternative to Pathogens of the Skin and Soft Tissue Infections[J]. Molecules, 2018, 23(9): 2354—2363.
- [38] HODYNA D, KOVALISHYN V, ROGALSKY S, et al. Antibacterial Activity of Imidazolium-Based Ionic Liquids Investigated by QSAR Modeling and Experi-

- mental Studies[J]. Chemical Biology & Drug Design, 2016, 8(9): 12684—12692.
- [39] GARCIA M T, RIBOSA I, PEREZ L, et al. Aggregation Behaviorand Antimicrobial Activity of Ester-Functionalized Imid-Azolium and Pyridinium Based Ionic Liquids in AqueousSolution[J]. Langmuir, 2013, 29(8): 2536—2545.
- [40] MOHAMED F S, ASHRAF M E, KHALED M Z, et al. Studies on the Antibacterial Influence of Two Ionic Liquids and their Corrosion Inhibition Performance[J]. Applied Sciences-Basel, 2020, 10(4): 324—330.
- [41] 尹丽华. 基于咪唑鎓盐仿生肽型抗菌高分子的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017: 24—28.
 YIN Li-hua. Research on Antimicrobial Polymer Based on Imidazolium Salt Bionic Peptide[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017: 24—28.
- [42] ZHENG Z, XU Q, GUO J, et al. Structure-Antibacterial Activity Relationships of Imidazo-lium-Type Ionic Liquid Monomers, Poly(Ionic Liquids) and Poly(Ionic Liquid) Membranes: Effect of Alkyl Chain Length and Cations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20): 12684—12692.
- [43] KARATA M O, SELAMI G, MANSUR A, et al. Catechol-Bearing Imidazolium and Benzimidazolium Chlorides as Promising Antimicrobial Agents[J]. Archiv Der Pharmazie, 2020, 353(6): 1444—1451.
- [44] AHER S B, BHAGAT P R. Convenient Synthesis of Imidazolium Based Dicationic Ionic Liquids[J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(6): 5587—5596.
- [45] QIAN Yuan-mei, CUI Heng-qing, SHI Rong-wei, et al. Antimicrobial Anionic Polymers: the Effect of Cations[J]. European Polymer Journal, 2018, 107(10): 181—188.
- [46] GUO Jiang-na, QIN Jing, REN Yong-yuan, et al. Antibacterial Activity of Cationic Polymers: Side-Chain or Main-Chain Type[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(37): 4611—4613.