

# 微波促进卤素交换氟化反应合成 邻氟苯腈的研究

刘建武<sup>1,2\*</sup>, 严生虎<sup>1,2</sup>, 张跃<sup>1,2</sup>

(1.常州大学制药与生命科学学院, 江苏常州 213164;

2.石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏常州 213164)

**摘要:**以邻氯苯腈(OCBN)和氟化钾为原料、*N,N*-二甲基丙烯基脲(DMPU)为溶剂、四苯基溴化磷为相转移催化剂,在微波反应器中通过卤素交换氟化合成邻氟苯腈(OFBN)。考察了加热方式、溶剂及其用量、催化剂、物料摩尔比、温度和时间等对氟化反应的影响,得到的最佳工艺条件为: $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1 : 3$ 、溶剂  $V(\text{DMPU}) = 20 \text{ mL}$ 、微波功率  $P = 300 \text{ W}$ 、反应温度为  $210^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $4 \text{ h}$ ,此时邻氯苯腈转化率达  $85.8\%$ ,邻氟苯腈收率达  $71.5\%$ 。与常规加热相比,微波辐射可以加快卤素交换氟化反应速率,提高产品收率。

**关键词:**微波;邻氟苯腈;卤素交换;相转移催化剂

**中图分类号:** TQ246.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)05-0148-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.030

## Synthesis of *o*-fluorobenzonitrile by microwave-assisted halogen exchange fluorination

LIU Jian-wu<sup>1,2\*</sup>, YAN Sheng-hu<sup>1,2</sup>, ZHANG Yue<sup>1,2</sup>

(1.School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** *o*-Fluorobenzonitrile (OFBN) is prepared through halogen exchange fluorination in a microwave reactor, using *o*-chlorobenzonitrile (OCBN) and KF as raw materials, *N,N*-dimethylpropenylurea (DMPU) as solvent and tetraphenylphosphonium bromide as phase transfer catalyst. The Influencing factors on fluorination are investigated, including heating method, solvent types, solvent dosage, catalyst, materials ratio, temperature and time. The optimum reaction conditions are obtained as follows:  $n(\textit{o}\text{-chlorobenzonitrile}) : n(\text{KF}) = 1 : 3$ , solvent  $V(\text{DMPU}) = 20 \text{ mL}$ , microwave power  $P = 300 \text{ W}$ , temperature at  $210^\circ\text{C}$ , and reaction time for  $4 \text{ h}$ . Under the optimal conditions, the conversion of *o*-chlorobenzonitrile reaches  $85.8\%$ , and the yield of *o*-fluorobenzonitrile reaches  $71.5\%$ . Compared with conventional heating method, microwave irradiation can accelerate the reaction speed of halogen exchange fluorination and improve the yield of product.

**Key words:** microwave; *o*-fluorobenzonitrile; halogen exchange; phase transfer catalyst

邻氟苯腈(OFBN)是重要的精细化工中间体,在医药、染料和农药等方面有着广泛地应用<sup>[1]</sup>。目前关于邻氟苯腈的合成方法主要有邻氟苯甲酸高温脱水法<sup>[2]</sup>、邻甲苯胺法<sup>[3]</sup>和邻氯苯腈氟化法<sup>[4]</sup>。邻氟苯甲酸法是通过邻氟苯甲酸在尿素或氨基磺酸高温脱水制得邻氟苯腈,该法具有设备简单、操作简便、反应速度快和产率高等优点,由于反应需在高温下进行,反应物升华严重、管道易堵塞,给实际操作带来诸多不便,未见工业化报道。邻甲苯胺法以邻甲苯胺为原料,通过希曼反应制得邻氟甲苯,再经侧链氯化水解合成邻氟苯甲醛肟,然后脱水合成邻氟苯腈,该方法合成步骤多、重氮化时使用氟硼酸具有一定的危险性、氯化过程中氯代产物分布难以控制、后处理繁杂、劳动保护及“三废”问题严重。邻氯苯

腈法是以环丁砜和二甲基亚砜等强极性非质子溶剂为反应介质,通过邻氯苯腈(OCBN)与氟化钾卤素交换合成邻氟苯腈,该方法在高温( $350^\circ\text{C}$ )及压力  $0.3 \sim 2.5 \text{ MPa}$  下进行,对设备要求较高,反应剧烈,存在一定危险性。微波是一种清洁、高效的加热源,可以降低反应的活化能,缩短反应的诱导期<sup>[5]</sup>,使那些在常规加热下不能进行的反应在微波下可以顺利进行,显著提高反应速率,缩短反应时间,节能安全。

笔者以邻氯苯腈和氟化钾为原料,利用相转移催化剂的“热点”效应,在微波反应器中经卤素交换合成邻氟苯腈。考察了加热方式、溶剂及其用量、催化剂、物料摩尔比、温度和时间等因素对氟化反应的影响。

收稿日期:2020-06-01;修回日期:2021-03-08

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2014037-19)

作者简介:刘建武(1973-),男,博士,高级工程师,硕士生导师,主要从事化学工程及工艺优化方面研究,通讯联系人,liujianwu@cczu.edu.cn。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

邻氯苯腈(OCBN)、*N,N*-二甲基丙烯基脒(DMPU)、二甲亚砜(DMSO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝基苯、环丁砜、四甲基氯化铵、四丁基溴化铵、聚乙二醇(PEG6000),分析纯,上海凌峰试剂有限公司生产;氟化钾,工业级,常州市弘裕化工有限公司生产。

MAS-11型常压微波反应器,上海新仪设备有限公司生产;Agilent-7890B气相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产;旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;低温冷却循环泵,南京科尔仪器设备有限公司生产。

### 1.2 操作方法

#### 1.2.1 四苯基溴化磷的制备

在配有回流冷凝器、温度计和磁力搅拌的四口烧瓶中依次加入三苯基磷 42.0 g (0.16 mol)、溴苯 35 mL (0.16 mol)、正辛醇 30 mL 和  $\text{NiCl}_2$  粉末 10.4 g (0.08 mol), 130℃ 下回流 2 h, 采用梯度 (20℃/h) 升温至 195℃ 反应 6 h, 反应完全后冷却至室温, 加入 60 mL 蒸馏水, 趁热过滤, 合并有机相, 浓缩后得白色针状晶体, 重结晶得产品。熔点为 295~300℃ (文献值为 295℃<sup>[6]</sup>), 产品经红外光谱表征为四苯基溴化磷。

#### 1.2.2 邻氟苯腈的制备

在四口烧瓶中依次加入称量好的无水氟化钾、催化剂、邻氯苯腈与 DMPU, 放置于微波反应器中, 在一定微波功率下加热回流反应, 用气相色谱跟踪氟化反应的进程, 反应完毕, 冷却至室温, 减压抽滤, 用溶剂 DMPU 洗涤滤饼 2~3 次, 滤液减压蒸馏, 收集馏分, 利用 GC 进行分析并计算收率。

### 1.3 卤素交换氟化反应机理

卤素交换氟化反应是典型的  $\text{S}_{\text{N}}2$  亲核取代, 邻氯苯腈(OCBN) 中的氯原子受到邻位强吸电子基团—CN 的影响而被活化, 被氟离子取代而生成邻氟苯腈(OFBN)。卤素交换氟化反应机理如图 1 所示。

卤素交换氟化体系中包含了溶解、离子交换、扩散和萃取等 4 个主要过程。首先是 KF 固相溶解于微量水并快速达到溶解平衡, 接着相转移催化剂  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  与 KF 在微水相中发生离子交换, 氟离子经过扩散作用被萃取到有机相中, 与邻氯苯腈在有机相中进行卤素交换反应, 此过程中催化剂阳离子与

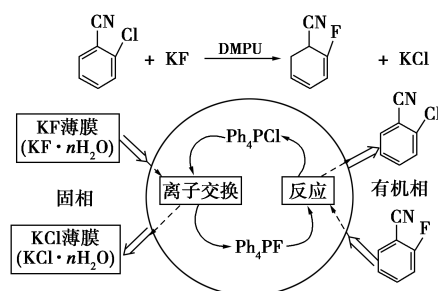


图 1 卤素交换氟化反应机理

底物的离去基团阳离子结合为  $\text{Ph}_4\text{PBr}$ ,  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  再次进入微水相继续与氟离子进行离子交换, 催化剂阳离子不停地往返并通过相界面把氟离子萃取到有机相反应中心使反应不断的进行下去<sup>[7-8]</sup>。

### 1.4 分析方法

采用 Agilent-7890B 气相色谱仪进行定量检测, 色谱数据采用面积归一化法, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱 ( $\phi$  0.5 mm×50 m), 进样口温度为 240℃, 检测器温度为 250℃, 程序升温: 初温 100℃, 以 15℃/min 升温至 260℃, 进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加热方式对氟化反应的影响

在  $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1 : 3$ 、四苯基溴化磷为催化剂、反应温度为 210℃、反应时间为 4 h 的条件下, 考察不同加热方式对氟化反应的影响, 结果表 1 和表 2 所示。

表 1 加热方式对氟化反应的影响

序号	反应温度/℃	反应时间/h	溶剂	收率/%	
				常规加热	微波加热
1	210	4	硝基苯	38.9	55.8
2	210	4	DMSO	45.2	65.2
3	210	4	DMPU	56.2	70.8
4	210	4	TMSO <sub>2</sub>	43.3	62.2

表 2 微波氟化反应结果

序号	微波功率/W	反应时间/h	溶剂	转化率/%	收率/%
1	100	4	DMPU	30.4	26.4
2	200	4	DMPU	48.6	30.5
3	300	4	DMPU	84.5	71.2
4	400	4	DMPU	85.3	70.7
5	300	4	TMSO <sub>2</sub>	55.8	42.9
6	300	4	DMSO	70.2	57.2
7	300	4	硝基苯	59.1	46.1

由表 1 和表 2 可知, 微波和常规加热方式对不

同溶剂显示出不同的氟化效果。相对于传统加热方式,微波加热具有加热速度快、加热均匀、节能高效、安全无害等优点,对非质子强极性溶剂 DMPU 来说,由于其介电常数较大,氟化过程中能够吸收来自微波的能量,微波的诱导和取向作用促进了底物的活化,降低了反应活化能,存在所谓的“非热效应”<sup>[9-10]</sup>,有效促进 KF 的溶解、加快反应速率、缩短反应时间,氟化效果较佳;300 W 微波功率下, TMSO<sub>2</sub> 会逐渐分解而影响反应效果, DMSO 和硝基苯比较稳定,但其极性较低,导致 KF 溶解度较低,反应效果较差。对卤素交换氟化来说,反应速率为常规加热的 2~5 倍,产品收率显著提高。

## 2.2 溶剂种类对氟化反应的影响

在  $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1 : 3$ 、四苯基溴化磷为催化剂、微波功率为 300 W、反应温度为 210℃、反应时间为 4 h 的条件下,考察不同溶剂对氟化反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 溶剂对氟化反应的影响

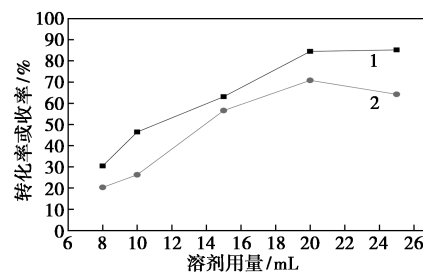
序号	微波功率/W	反应温度/℃	反应时间/h	溶剂	转化率/%	收率/%
1	300	210	4	DMPU	86.1	68.7
2	300	210	4	DMSO	70.2	57.2
3	300	210	4	硝基苯	59.1	46.1
4	300	210	4	TMSO <sub>2</sub>	55.8	42.9

卤素交换氟化反应虽然可以在无溶剂条件下进行,但往往需要更为苛刻的条件,同时因传热不均而引起局部过热导致副反应的发生,因此加入适量的溶剂可以改善传热传质状态,加快反应速度<sup>[11]</sup>。实验中选用二甲亚砜(DMSO)、环丁砜(TMSO<sub>2</sub>)、硝基苯和 *N,N*-二甲基丙烯基脒(DMPU)为氟化交换溶剂,卤素交换反应体系中,氟离子体积小且是一个易离去的活泼基团,非质子型溶剂 DMSO 和 TMSO<sub>2</sub> 在微波加热下有过热作用,在高温和强碱作用下会发生较严重的分解,产生刺激性气味,造成副产物增多,且 DMSO 反应体系呈现棕黑色黏稠状,伴有恶臭味,且有焦碳状颗粒物产生;硝基苯为溶剂时,由于极性较弱, KF 在硝基苯溶剂中的溶解度较小,反应效果很差;非质子型溶剂 DMPU 沸点高、化学性质稳定,在氟化反应中可以稳定过渡态,保证氟离子在有机相中的溶解度和较高的活性,表现出良好溶剂协同效应,产物收率最高。

## 2.3 溶剂用量对氟化反应的影响

在  $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) :$

$n(\text{KF}) = 1 : 3$ 、DMPU 为溶剂、四苯基溴化磷为催化剂、微波功率为 300 W、反应温度为 210℃、反应时间  $t = 4 \text{ h}$ ,考察溶剂用量对氟化反应的影响,结果如图 2 所示。



1—转化率;2—收率

图 2 溶剂用量对氟化反应的影响

氟化反应属于非均相反应,氟化剂用量较大,在无溶剂或溶剂量少的情况下,反应液过于黏稠,不利于反应物之间的传热与传质,因此加入适量的溶剂有利于相间传热传质的改善,对氟化亲核反应有利。由图 2 可知,溶剂用量过少时,原料溶解不完全, KF 溶解度较低,溶剂效应不明显,反应速率较低,此时邻氯苯腈转化率不高;随着溶剂的增加,微波对溶剂的效应开始显现,相转移催化剂催化活性显著增强,邻氯苯腈转化率和邻氯苯腈收率也同时增加;溶剂量过多时,反应液中反应物的相对浓度偏低,离子交换不充分,反应效果差,反应速率大大减慢,因此选择溶剂用量为 20 mL。

## 2.4 催化剂种类对反应的影响

在  $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1 : 3$ 、DMPU 溶剂用量 20 mL、微波功率为 300 W、反应温度为 210℃、反应时间 4 h 的条件下,考察不同催化剂对氟化反应的影响,结果如表 4 所示。

表 4 不同催化剂种类对氟化反应的影响

序号	微波功率/W	反应温度/℃	反应时间/h	催化剂	转化率/%	收率/%
1	300	210	4	四苯基溴化磷	85.8	76.5
2	300	210	4	四丁基溴化铵	76.1	60.5
3	300	210	4	四甲基氯化铵	81.1	73.0
4	300	210	4	PEG6000	65.1	48.7

卤素氟化交换为固液非均相反应,反应速率受到相间传质速率的制约<sup>[12]</sup>,反应很难发生,为了使反应物分子和 KF 能更好地碰撞发生反应,往往需要加入相转移催化剂,其能显著增加 KF 的溶解度

而使反应活性增强,增加中间体配合物的稳定性<sup>[13]</sup>,降低反应温度和缩短反应时间。实验中选择四甲基氯化铵、四丁基溴化铵、聚乙二醇(PEG6000)和四苯基溴化磷为相转移催化剂,氟化反应中四甲基氯化铵、四丁基溴化铵由于其 $\text{NH}_4^+$ 的影响,可与 $\text{F}^-$ 形成强烈的氢键作用,使 $\text{F}^-$ 的活性下降。聚乙二醇由于提供了能与氟离子形成氢键的端羟基而使KF活性降低,导致原料转化率不高,且PEG6000在高温下易分解,在有机相中的溶解度较小,反应速率变慢,造成催化效能降低,其稳定性及催化性能均比季铵盐低<sup>[14]</sup>。四苯基溴化磷与 $\text{K}^+$ 配位后,不仅使 $\text{F}^-$ 裸露而亲核性变强,而且金属离子外围具有类似烃类的结构使得转移能力提高。此外,四苯基溴化磷在氟化反应中具有耐高温、稳定、活性较高等优势,其阳离子的硬度与 $\text{F}^-$ 相匹配,能提高 $\text{F}^-$ 转移能力,在反应中扮演了“搬运工”的角色,在两相间不断循环,从而使反应顺利进行。因此,选择四苯基溴化磷为氟化反应相转移催化剂较为合适。

### 2.5 物料摩尔比对氟化反应的影响

在 $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、DMPU溶剂用量为20 mL、四苯基溴化磷为催化剂、微波功率为300 W、温度为210℃、反应时间为4 h的条件下,考察物料摩尔比对氟化反应的影响,结果如图3所示。

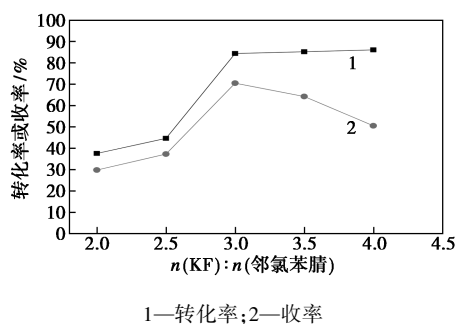


图3 物料摩尔比对氟化反应的影响

氟化反应中,为保证KF的反应活性,氟化剂KF使用前需真空干燥,保持纯度 $\geq 98\%$ ,含水量 $\leq 0.2\%$ ,颗粒粒径要小,以增大比表面积,减少 $\text{F}^-$ 的水合作用。氟化过程中生成的KCl易覆盖在KF表面,使反应受到抑制甚至停止,必须使用过量的KF来保证有充足的KF进行反应,扩大相间接触面积,加快反应速率,缩短反应时间,减少副产物的产生。由图3可知,增加KF的用量即增加反应物的浓度,使产物收率增大;当KF与原料的摩尔比达到3时,产物收率最佳,再增加KF与原料的摩尔比,反

应效果反而变差,这是因为加入过多的KF而更大程度促进了副反应的发生,因此最佳摩尔比为3。

### 2.6 反应温度对氟化反应影响

在 $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1:3$ 、DMPU溶剂用量为20 mL、四苯基溴化磷为催化剂、微波功率为300 W、反应时间为4 h,考察反应温度对氟化反应的影响,结果如图4所示。

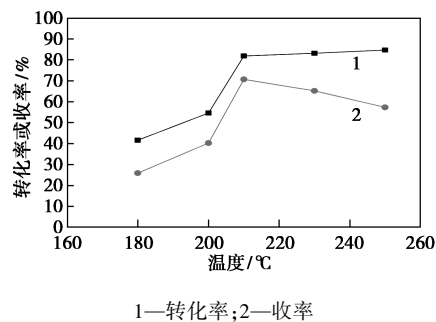


图4 温度对氟化反应的影响

卤素交换反应中氟化速率与KF溶解度有关,而KF溶解度与温度呈正相关关系,温度的升高有利于溶解度的增加,也有利于提高氟化速率,因此合适的温度对氟化反应具有双重作用。由图4可知,利用微波加热,溶剂的过热效应对氟化反应有促进作用,当反应温度过高,反应液焦化严重,容易产生副产物,因此,较佳的反应温度为210℃。

### 2.7 反应时间对氟化反应的影响

在 $n(\text{邻氯苯腈}) = 50 \text{ mmol}$ 、 $n(\text{邻氯苯腈}) : n(\text{KF}) = 1:3$ 、DMPU溶剂用量20 mL、四苯基溴化磷为催化剂、微波功率为300 W、反应温度为210℃的条件下,考察反应时间对氟化反应的影响,结果如图5所示。

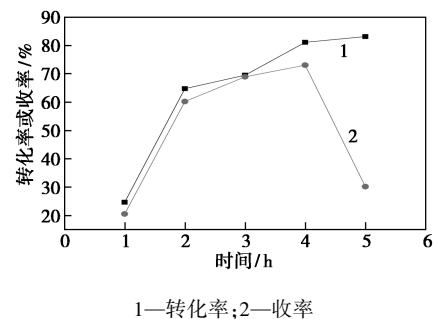


图5 反应时间对氟化反应的影响

由图5中可以看出,氟化反应初期,随着反应时间的延长,邻氯苯腈转化率一直呈上升趋势,邻氟苯腈产物收率增加较快;反应时间的继续延长,活泼的季铵盐型相转移催化剂四苯基溴化磷和DMPU溶剂在加热和KF强碱中均会发生分解,导致副产物

的增加,产物收率下降,因此较佳反应时间为 4 h。

### 3 结论

(1)微波是一种高效的加热方式,可以加快卤素交换氟化反应的速度,提高原料转化率和氟代产物收率,具有普适性。

(2)以邻氯苯腈与 KF 为原料、DMPU 作为反应介质、四苯基溴化磷为相转移催化剂,通过卤素交换合成邻氟苯腈。合适的工艺条件: $n$ (邻氯苯腈): $n$ (KF)=1:3、 $n$ (邻氯苯腈)=50 mmol、溶剂  $V$ (DMPU)=20 mL、微波功率为 300 W、反应温度为 210℃、反应时间为 4 h,此时,邻氯苯腈转化率达 85.8%,邻氟苯腈收率达 71.5%。

### 参考文献

- [1] Berger R, Resnati G, Metrangolo P, *et al.* Cheminform abstract: Organic fluorine compounds: A great opportunity for enhanced materials properties[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3496-3508.
- [2] 吕早生, 胡亚, 赵金龙, 等. 卤素交换氟化合成氟乙酸甲酯[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(11): 18-20.
- [3] 丁兴成, 陶彬彬, 秦汉锋, 等. 邻氟基对硝基苯胺合成路线的改进[J]. 印染助剂, 2019, 36(12): 42-45.
- [4] 朱含, 罗晓燕. 复配相转移催化体系催化的芳香化合物卤素交换氟化反应[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(2): 203-206.
- [5] 朱计划, 陈姚, 丘秀莲, 等. 微波辅助溶剂热法制备  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2775-2785.
- [6] 张敬畅, 曹维良, 林彦军, 等. 溴化四苯基磷合成的研究[J]. 有机化学, 2001, 21(8): 614-617.
- [7] 帅清昱. 在超临界条件下用卤素交换氟化制备对氟苯甲醛[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- [8] 李成龙, 徐珍, 吕早生, 等. 杯芳冠醚的合成及其催化合成对氟硝基苯化工进展[J]. 化工进展, 2016, 35(35): 2109-2113.
- [9] 杨晓庆. 微波与化学反应体系相互作用过程中的特殊效应研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [10] 陈毕峰, 陈超. 基于对环芳烷骨架的邻碘苯磺酸类催化剂的合成及其催化氧化性能[J]. 合成化学, 2018, 26(7): 474-478.
- [11] Finger G C, Kruse C W. Replacement of aromatic —Cl and —NO<sub>2</sub> groups by —F[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, 78(23): 6034-6037.
- [12] Adams D J, Clark J H, Nightingale D J. Tetramethylammonium hydrogendifluoride: a convenient source of nucleophilic fluoride[J]. Synth Commun, 1998, 28(2): 4295-4301.
- [13] Shipilov A I, Bykova A B, Elokhova L I, *et al.* Synergism in catalytic halogen-exchange fluorination of 4-chloronitron and dichloro tetrafluorobenzenes[J]. Russian Chemical Bulletin, 2003, 52(2): 487-490.
- [14] 罗军, 蔡春, 吕春绪. 微波促进聚乙二醇催化卤素交换氟化反应[J]. 精细化工, 2002, 19(10): 593-595. ■
- [15] Dinu M V, Dinu I A, Lazar M M, *et al.* Chitosan-based ion-imprinted cryo-composites with excellent selectivity for copper ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 186: 140-149.
- [16] Huang R, Ma X, Li X, *et al.* A novel ion-imprinted polymer based on graphene oxide-mesoporous silica nanosheet for fast and efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 544-553.
- [17] Wang L, Li J, Wang J, *et al.* Green multi-functional monomer based ion imprinted polymers for selective removal of copper ions from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 541: 376-386.
- [18] Zhou Z, Liu X, Zhang M, *et al.* Preparation of highly efficient ion-imprinted polymers with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as carrier for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Science of The Total Environment, 2020, 699: 134334.
- [19] 尚宏周, 赵敬东, 何俊男, 等. 离子印迹聚合物的最新研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 32-35.
- [20] 尚宏周, 张兴, 孙晓然, 等. 温敏型表面离子印迹聚合物的制备及性能[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 308-315.
- [21] Taghizadeh M, Hassanpour S. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes[J]. Polymer, 2017, 132: 1-11.
- [22] Xie C, Huang X, Wei S, *et al.* Novel dual-template magnetic ion imprinted polymer for separation and analysis of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in soil and food[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121387.
- [23] Monier M, Bukhari A A H, Elsayed N H. Designing and characterization of copper(II) ion-imprinted adsorbent based on isatin functionalized chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 795-804.
- [24] He J N, Shang H Z, Zhang X, *et al.* Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 110-117.
- [25] Miao Y, Zhang H, Xie Q, *et al.* Construction and selective removal of Cd ion based on diatom-based Cd(II) ion-imprinted composite adsorbent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 598: 124856. ■

(上接第 147 页)