

技术进展

离子液体在非均相催化反应中的应用研究进展

魏作君¹, 黄 勇¹, 刘迎新², 任其龙¹

(1. 浙江大学材料与化学工程学院化学工程与生物工程系, 浙江 杭州 310027;
2. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310032)

摘要:综述了离子液体和固定化离子液体在液-液和液/气-固等非均相催化反应中的应用研究进展, 重点对浸渍法、键合法、溶胶-凝胶法等离子液体的固定化方法进行了评述, 并指出了该研究领域目前存在的问题及发展趋势。

关键词:离子液体; 固定化; 非均相催化; 有机金属催化剂

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)05-0013-05

Advances in application of ionic liquids in heterogeneous catalytic reactions

WEI Zuo-jun¹, HUANG Yong¹, LIU Ying-xin², REN Qi-long¹

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The advances in application of ionic liquids and immobilized ionic liquids in heterogeneous catalytic reactions, such as liquid-liquid and liquid/gas-solid phases, are reviewed, particularly, the immobilization of ionic liquids by virtue of incipient wetness impregnation, tethering or grafting, sol-gel method is introduced in detail. The current problems and development direction of the immobilization of ionic liquids are also pointed out.

Key words: ionic liquid; immobilization; heterogeneous catalytic reaction; organic metallic catalyst

非均相催化在有机化学反应中占有极其重要的地位, 与传统的均相催化相比, 它具有催化剂可重复使用、易与产物分离、易于使用固定床反应器实现连续生产以及环境友好等诸多优势。室温离子液体 (Room-temperature ionic liquid, RTIL) 所具有的高沸点、难挥发、性质可调以及能溶解大部分有机金属催化剂的特性使其在两液相催化反应中得到很好的应用。最近的研究表明, 将离子液体固定在刚性载体中用于非均相有机催化反应将更有利于减少离子液体的流失, 简化反应产物与离子液体的分离等优点, 因而受到广泛关注。

本文将对近年来离子液体和固定化离子液体在非均相有机催化反应中的应用研究进展进行综述, 并进一步对离子液体固定化的研究领域进行了展望。

1 离子液体在液-液两相催化中的应用

在离子液体参与的诸多液-液两相反应中, 离

子液体的作用大致可以分为 2 类: 一类是作为绿色反应溶剂。利用其对反应底物及有机金属催化剂特殊的溶解能力, 使反应在离子液体相中进行, 同时又利用它与某些有机溶剂互不相溶的特点, 使产物进入有机溶剂相, 这样既能很好地实现产物的分离, 又能简单地通过物理分相的方法实现离子液体相中催化剂的回收和重复利用^[1]。另一类是功能化离子液体^[2] (Task specific ionic liquid), 即离子液体除了作为绿色反应介质外, 同时也用作反应的催化剂。如利用离子液体固有的 Lewis 酸性来催化酯化反应^[3]、付氏烷基化反应^[4]等; 或有目的地合成具有特殊催化性能的催化剂, 如 Mi 等^[5]将含有羟基的咪唑基与十六烷基吡啶键合, 合成一类新的离子液体, 用于催化 Baylis-Hillman 反应等。

离子液体参与的两液相催化反应几乎涵盖了所有的有机化学反应类型, 如氧化、氢化、聚合、Friedel-Crafts 烷基化/酰基化、Diels-alder 加成、Mizoroki-

收稿日期: 2007-01-18; 修回日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20506023), 浙江省自然科学基金资助项目 (Y405108), 浙江省工业催化重中之重学科开放基金资助项目

作者简介: 魏作君 (1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事离子液体应用研究, 通讯联系人, 0571-87951224-219, weizuojun@zju.edu.cn。

Heck、Ziegler-Natta 反应等;其负载的催化剂也几乎囊括了所有用于有机反应的金属催化剂,对这方面的研究国内外已有相当详细的综述^[6-7]。可以看出,在离子液体参与的这些反应中,离子液体不仅是作为绿色反应介质或催化剂,而且由于其结构的“可设计”性,选择合适的离子液体往往可以起到协同催化的作用,使得催化活性和选择性均有所提高^[8]。这种协同作用可能的产生机理可归为如下 4 点:①催化反应所生成的产物不溶于离子液体相,在反应过程中直接沉淀出来或被萃取到有机相,从而加快了反应的进行^[6,9];②离子液体特定的空间结构使得溶于其中的催化剂的配体发生变化,从而提高催化活性和选择性^[10];③离子液体的存在使得反应条件变得温和,从而有利于反应的进行^[11];④Lewis 酸

溶于特定酸性离子液体使其酸性增强,从而增强其催化活性^[12]。

尽管离子液体在两液相催化反应中具有上述诸多优势,但其局限性也是相当明显的:①离子液体在有机溶剂中或多或少地溶解,这将导致离子液体的损失,同时,离子液体对反应物或产物的溶解也会导致离子液体的黏度降低、颜色加深而逐渐难以重复使用^[13];②有机溶剂对有机金属催化剂也会有一定的溶解性,使得金属催化剂在重复使用过程中也会出现不同程度的流失而影响催化活性(见表 1);③离子液体所固有的高黏度也会产生传质阻力,从而对反应速率造成一定影响^[14];④目前离子液体价格相对昂贵,直接影响了其商业化应用。

表 1 离子液体参与的两液相反应中催化剂重复使用活性

离子液体/金属催化剂	反应体系	催化剂重复使用次数	活性变化	参考文献
[BMIM][PF ₆] + Rh/有机膦配体催化剂	α -乙酰胺基丙烯酸和 α -乙酰胺基肉桂酸的不对称氢化	5 次	催化活性降低,立体选择性没有变	[15]
[BMIM][BF ₄] + Na ₃ Co(CN) ₆	1,3-丁二烯加氢反应	不能循环使用	催化剂转化为没有活性的物质	[16]
[BDMIM][BF ₄] + 钯催化剂	Negishi 反应	3 次	每次循环产品产量逐次降低	[17]
[BMIM][BF ₄] + Rh 或 Ru 催化剂	α -乙酰胺基丙烯酸的不对称氢化	4 次	转化率由 73% 降到 35%	[18]

2 离子液体的固定化研究进展

为了提高离子液体催化剂的重复利用效率,降低其相对成本,有效分离产物与离子液体催化剂以及实现使用固定床进行连续操作的工业化生产等,一个可行方法是将离子液体固定化,负载到固体载体中^[9,19]。最早研究离子液体固定化的是 1988 年 Rao 等^[20]将氯化钯/氯化铜熔融盐混合物负载到多孔硅胶上并且用于烯烃部分氧化,但对离子液体的固定化研究主要是近几年开始的。由于该研究得到的固载化离子液体比用于两液相催化的离子液体具有更好的应用前景,因而也受到人们的广泛关注。离子液体的固定化方法一般可以采用浸渍法、键合法、溶胶-凝胶法等^[21-23],最常用的载体是硅胶或其他硅基材料^[21,24],近几年也出现了一些用高分子聚合物载体或膜材料进行离子液体固定化的研究^[25-26]。在固定化过程中可以通过简单的物理吸附方法,即通过分子间作用力对离子液体进行固定,也可以使离子液体与固体载体间进行化学键合,以下将逐一介绍。

2.1 浸渍法

浸渍法是最简单的离子液体固定化方法。其操

作方法比较简单,一般是将离子液体滴加到固体载体上(如硅胶),至载体完全湿润;浸渍一段时间后,用索氏萃取法除去载体上未被吸附的离子液体即可^[9,27-28]。采用浸渍法制备的固定化离子液体将会在载体上形成多重自由的离子液体层,然后将其作为一种惰性反应相来溶解各种不同的有机金属催化剂。因此,尽管所形成的材料呈固态,离子液膜的存在却使得反应仍在液相中进行,且使得催化剂局部浓度升高,有利于提高催化反应速率。

De Castro 等^[29]首先采用浸渍法将 AlCl₃ 型咪唑离子液体固定在不同的氧化物载体中。²⁹Si 和 ²⁷Al NMR 分析表明,AlCl₃ 型咪唑离子液体与载体 SiO₂ 的 Si—OH 间生成了新的共价键,因而结合较为牢固;其他缺少 M—OH 键的载体如 ZrO₂ 和 TiO₂,载体与离子液体间是简单的物理吸附,负载后的离子液体通过简单的溶剂萃取即被大量溶出。不同硅材料负载的离子液体量主要与载体比表面积大小相关。他们采用具有合适比表面的硅材料负载的 Al-Cl₃ 型咪唑离子液体作为催化剂催化芳香化合物的 Friedel-Crafts 反应,发现其催化活性和选择性高于相同反应条件下的分子筛催化剂。另外,进一步的 X

射线衍射(XRD)分析表明, AlCl_3 型咪唑离子液体的上述固定化操作会生成 HCl , 对载体孔结构造成了较大破坏。为了避免这一破坏, Sauvage 等^[30]提出了将离子液体分步浸渍固定化的思路, 即先将阴离子固定化, 然后通过离子交换反应的形式在载体中加入阳离子; 或先将阳离子固定化, 然后再通过离子交换在载体中加入阴离子。XRD 分析表明, 采用该固定化方法, 载体结构未被破坏。

以上浸渍法仅适合于 AlCl_3 型咪唑类离子液体的固定化, 其他类型的离子液体往往无法与载体间形成特定的共价键, 而只能是离子液体在载体上简单的物理吸附作用。按常理, 这种离子液体与载体间简单的物理吸附作用力应较弱, 反应过程中离子液体会泄漏到主流体相中。但实际上这种固定化方法同样能使离子液体及有机金属催化剂稳定负载在刚性载体上, 一般认为这是由于载体表面的电性对离子液体进行了固定, 或利用载体微孔的空间结构对离子液体进行束缚等, 使得离子液体与载体间的作用力得到了加强^[27]。Mehnert 等^[19]采用浸渍法, 将 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 与硅胶拌匀, 然后减压蒸发制得一种流动性好的固定化离子液体粉末。该粉末中含有 25% (质量分数) 的离子液体, 该粉末颗粒中离子液体的平均厚度为 0.6 nm。他们将 $[\text{Rh}(\text{NBD})-(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ (NBD 为降冰片二烯, PPh_3 为三苯基膦) 分别加入到有机溶剂、离子液体和上述的固定化离子液体中检测其催化加氢活性, 结果显示, 在固定化离子液体体系中的催化活性比其他 2 种体系均高, 此外, 固定化离子液体体系的稳定性也相当好, 在间歇操作中重复使用 18 次活性无明显下降, 不仅 Rh 的损失量仍然低于检测限, 而且分离得到的有机相也不显示任何催化活性, 从而进一步证实活性组分没有流失。Hagiwara 等^[31]将催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和离子液体 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 通过浸渍法简单负载到硅胶上催化碘代烷基苯的 Mizoroki-Heck 反应, 尽管催化剂在重复使用 3 次后活性即开始下降, 但作者认为这是由于反应产物在反应溶剂中溶解度小而在离子液体层中滞留造成的, 采用合适的溶剂洗去固定化离子液体中的杂质即可达到再生的目的, 这也表明催化剂活性的下降并不是由于离子液体或有机金属催化剂的泄漏造成的。

2.2 键合法

键合法即指载体与离子液体之间通过共价键的方式结合。除了上述浸渍法中提及的 AlCl_3 型咪唑类离子液体能与硅羟基发生共价缩合外, 绝大部分

离子液体没有这种性质。因此, 在键合前需要对咪唑基离子液体的 *N*-侧链进行修饰。一种常用的试剂是三乙氧基氯丙基硅烷, 该试剂与离子液体的咪唑基发生缩合反应, 生成带有三乙氧基硅烷基丙基侧链的咪唑基离子液体, 然后进一步与硅胶表面发生缩合反应生成新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 使离子液体固定到硅胶表面。

Mehnert 等^[32]采用键合法将丁基咪唑类离子液体 ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) 固载到硅胶上, 并溶入膦配基铑催化剂, 用于催化正己烷的羰基化反应生成正/异庚醛。研究发现, 在获得相同选择性的条件下, 固定化后的离子液体催化效果好于两液相催化; 同时, 作者也指出固定化过程中离子液体及金属催化剂存在流失现象。Kang 等^[33]分别采用键合法和浸渍法将离子液体 (氯化 1-烷基-3-甲基咪唑) 固定在中孔泡沫硅胶 (MCF) 和无定形硅胶上, 用于催化苯与十二烯之间的付氏烷基化反应, 发现键合法制备的固定化离子液体的稳定性高于浸渍法制备的相应催化剂。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种将有机金属催化剂负载到无机载体中的常规方法, 该方法能使催化剂更好地分散到载体上。最早将溶胶-凝胶法应用于离子液体固定化的是 Valkenberg 等^[27], 其思路与键合法相近, 只不过所采用的硅羟基材料不是硅胶等固态物质, 而是液态的正硅酸乙酯 (TEOS), 该物质与经侧链修饰的 1-(三乙氧基硅烷丙基)-3-甲基咪唑基离子液体共聚形成凝胶, 干燥后即可得到性质均一的固定化离子液体。Gadenne 等^[34]对采用溶胶-凝胶法合成的固定化离子液体的性质进行了研究, 发现共聚后所形成的硅基材料的微孔结构与所采用的咪唑盐侧链的长短有一定关系。

中国科学院兰州化学物理研究所邓友全课题组提出了另一种溶胶-凝胶法^[28], 其实质是将离子液体包埋在硅凝胶颗粒内, 并不涉及离子液体与硅材料间化学键的形成。在该过程中, 正硅酸乙酯发生水解产生具有一定孔径的空腔, 离子液体和有机金属催化剂则被限制在空腔内, 反应物进入空腔时被催化转化为产物流出。例如他们^[28]将 10 mL 正硅酸乙酯和 7 mL 乙醇混合物加热到 60℃, 然后加入 0.2~4.0 g 离子液体或溶有 50 mg $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 或 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ 的离子液体。在形成清晰、均匀的溶胶后, 加入 5 mol/L 的盐酸 5 mL 使混合物缓慢变成凝胶, 然后在 60℃ 下老化 12 h 后, 将生成的固体材

料在 150℃ 的真空中干燥 3 h, 即得到产品。值得注意的是, 硅胶负载的离子液体干燥样品中离子液体负载量可高达 53% (质量分数), 这显示离子液体可以完全包埋到溶胶凝胶中。用该类催化剂催化双苯基尿素的合成反应时发现, 催化剂的催化性能与离子尺寸有关。离子尺寸越大, 越不容易流失。不过, 传质是这类催化剂使用过程中通常会存在的问题。

2.4 聚合物载体固定化

除无机载体外, 离子液体也可以固定在有机聚合物载体上, 如将过渡金属催化剂与离子液体负载到聚合物聚氯化二烯丙基二甲基胺中用于催化 2-环己烯-1-酮和 1,3-环辛二烯的氢化反应^[26]。在催化剂活性测试中发现, 聚合物负载离子液体催化剂显示了比未固定化离子液体有更高的活性, 且催化剂稳定性较好, 反应过程中没有检测到离子液体的流失。Kim 和 Chi 等^[35]尝试了将离子液体键合到聚苯乙烯树脂上并用于催化亲核取代反应的研究。结果表明, 该聚合物固定化离子液体能够将卤烷烃和磺酰烷烃转化成相应的氟化产物; 而且, 与在未固定化的离子液体中的催化反应相比, 聚合物负载离子液体催化体系显示出了更高的催化活性。Carlin 等^[36]将 Pd 负载到具有透气性的离子液体聚合物凝胶上, 合成了一种用于非均相氢化反应的催化剂膜, 所采用的离子液体为 [BMIM][PF₆], 聚合物为二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。研究发现, 该催化剂膜具有很高的加氢活性、选择性和稳定性。

3 展望

固定化离子液体由于具有比两液相催化的离子液体更好的应用前景, 因而受到人们的广泛关注。但这方面的研究目前还处于初始阶段。与所有催化剂的研究相类似, 在离子液体的研究过程中还有 2 点需要考虑: 一是离子液体催化剂的寿命, 二是催化剂的成本。从离子液体两液相催化发展到离子液体固定化后的液-固或气-固催化反应, 在催化过程中离子液体和金属催化剂的用量明显减少, 降低了催化剂的生产成本; 但固定化离子液体的稳定性仍存在问题: 通常情况下, 离子液体在载体上固定后, 还需要将有机金属催化剂通过溶解固定在固定化离子液体层中, 这种“二次固定”模式使得离子液体和催化剂同时存在流失的可能性, 不利于催化剂的连续、稳定使用; 另外, 固定化离子液体在固定床中催化有机反应通常以有机溶剂为连续相, 而有机溶剂对金属催化剂和离子液体或多或少的溶解能力也增大了

其流失的风险。

可以预见, 离子液体的固定化将会在以下几个方面进行深入研究: ① 功能化离子液体的固定化。即功能化离子液体本身就作为催化剂参与反应, 对离子液体进行固定后, 不需要对金属催化剂做进一步固定。如 Qiao 等^[37]合成了带有磺酸根侧链的咪唑基酸性离子液体, 将其键合到改性硅胶表面用于催化酯化和硝化反应。② 固定化离子液体用于气-固有机催化反应。将固定化离子液体用于以气相为连续相的反应中, 可以避免液-固反应中有机溶剂对金属催化剂和离子液体的溶出, 因而也有利于延长催化剂的寿命。如 Riisager 等^[38]采用浸渍法将离子液体 [BMIM][n-C₈H₁₇OSO₃] 和 [BMIM][PF₆] 固定在硅胶上, 用膦配体的有机 Rh 金属催化剂催化气相烷基化反应, 发现其具有比固定化前更好的立体选择性。De Castro 等^[29]也尝试了固定床中固定化离子液体催化气相烷基化反应, 但由于反应物在固定化材料上的强烈吸附影响催化活性, 反应效果远不如液相反应而被迫中止。早期进行离子液体固定化研究的 Valkenberg 等^[27]也认为, 固定化离子液体在液相反应中容易流失, 而更适于气相催化反应, 但这方面的研究报道并不多见。③ 离子液体与金属催化剂同时固定。为了防止有机溶剂对金属催化剂的溶出, 可以尝试将离子液体和有机金属催化剂同时固定到刚性载体上。最近, Karimi 等^[39]首次报道了这一思想, 他们在咪唑类离子液体中生成金属 Pd-N 杂环碳烯复合物, 然后同时将这 2 个体系固定到硅胶载体上, 用于催化溴苯的 Heck 反应, 结果表明, 该固定化离子液体催化剂具有很好的热稳定性 (280℃), 而且催化剂重复使用 4 次以上也未见活性降低。

参考文献

- [1] Wu J X, Beck B, Ren R X. Catalytic rosenmund-von braun reaction in halide-based ionic liquids[J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 387-389.
- [2] 寇元, 杨雅立. 功能化的酸性离子液体[J]. *石油化工*, 2004, 33(4): 297-302.
- [3] Joseph T, Sahoo S, Halligudi S B. Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 234: 107-110.
- [4] Forbes D C, Weaver K J. Brønsted acidic ionic liquids: The dependence on water of the Fischer esterification of acetic acid and ethanol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 214: 129-132.
- [5] Mi X L, Luo S Z, Xu H, et al. Hydroxyl ionic liquid-immobilized quinuclidine for Baylis-Hillman catalysis: Synergistic effect of ionic liquids as organocatalyst supports[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 2537-2544.

- [6] Welton T. Ionic liquids in catalysis[J]. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 2459 – 2477.
- [7] 顾彦龙, 彭家建, 乔琨, 等. 室温离子液体及其在催化和有机合成中的应用[J]. *化学进展*, 2003, 15(3): 222 – 241.
- [8] Bernardo-Gusmão K, Trevisan Queiroz L F, de Souza R F, *et al.* Biphasic oligomerization of ethylene with nickel-1, 2-diiminophosphorane complexes immobilized in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium organochloroaluminate[J]. *J Catal*, 2003, 219: 59 – 62.
- [9] Mehnert C P. Supported ionic liquid phases[J]. *Chem Eur J*, 2005, 11: 50 – 56.
- [10] Mao L F, Li F W, Peng H H, *et al.* Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 253: 265 – 269.
- [11] 朴玲钰, 付晓, 杨雅立, 等. 离子液体的酸性测定及其催化的二苯醚/十二烯烷基化反应[J]. *催化学报*, 2004, 25(1): 44 – 48.
- [12] Chauvin Y, Gilbert B, Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts[J]. *Chem Commun*, 1990(23): 1715 – 1716.
- [13] Zhao D B, Fei Z F, Geldbach T J, *et al.* Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: Synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15876 – 15882.
- [14] Liu S, Fukuyama T, Sato M, *et al.* Continuous microflow synthesis of butyl cinnamate by a mizoroki-heck reaction using a low-viscosity ionic liquid as the recycling reaction medium [J]. *Org Process Res Dev*, 2004, 8: 477 – 481.
- [15] Guernik S, Wolfson A, Herskowitz M. A novel system consisting of Rh-DuPHOS and ionic liquid for asymmetric hydrogenations [J]. *Chem Commun*, 2001(22): 2314 – 2315.
- [16] Suarez P A Z, Dullius J E, Einloft S, *et al.* Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ruthenium (II) and Cobalt (II) complexes dissolved in 1-*N*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid [J]. *Inorg Chim Acta*, 1997, 255: 207 – 209.
- [17] Sirieix J, Ossberger M, Betzemeier B, *et al.* Palladium catalyzed cross-couplings of organozincs in ionic liquids [J]. *Synlett*, 2000, 11: 1613 – 1615.
- [18] Berger A, de Souza R F, Delgado M R, *et al.* Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: Hydrogen concentration effects on enantioselectivity [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12: 1825 – 1828.
- [19] Mehnert C P, Mozeleski E J, Cook R A. Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions [J]. *Chem Commun*, 2002(24): 3010 – 3011.
- [20] Rao V, Datta R. Development of a supported molten-salt Wacker catalyst for the oxidation of ethylene to acetaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114: 377 – 387.
- [21] Yamaguchi K, Yoshida C, Uchida S, *et al.* Peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica as a heterogeneous epoxidation catalyst with hydrogen peroxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 530 – 531.
- [22] Hagiwara H, Sugawara Y, Hoshi T, *et al.* Sustainable Mizoroki-Heck reaction in water: Remarkably high activity of Pd(OAc)₂ immobilized on reversed phase silica gel with the aid of an ionic liquid [J]. *Chem Commun*, 2005(23): 2942 – 2944.
- [23] Riisager A, Fehrmann R, Haumann M, *et al.* Stability and kinetic studies of supported ionic liquid phase catalysts for hydroformylation of propene [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 9853 – 9859.
- [24] Yang Y, Deng C X, Yuan Y Z. Characterization and hydroformylation performance of mesoporous MCM-41-supported water-soluble Rh complex dissolved in ionic liquids [J]. *J Catal*, 2005, 232: 108 – 116.
- [25] Yoshizawa M, Ohno H. Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1723 – 1728.
- [26] Wolfson A, Vankelecom I F J, Jacobs P A. Co-immobilization of transition-metal complexes and ionic liquids in a polymeric support for liquid-phase hydrogenations [J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 1195 – 1198.
- [27] Valkenberg M H, deCastro C, Holderich W F. Immobilization of ionic liquids on solid supports [J]. *Green Chem*, 2002, 4: 88 – 93.
- [28] Shi F, Zhang Q H, Li D M, *et al.* Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis [J]. *Chem Eur J*, 2005, 11: 5279 – 5288.
- [29] De Castro C, Sauvage E, Valkenberg M H, *et al.* Immobilised ionic liquids as Lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene [J]. *J Catal*, 2000, 196: 86 – 94.
- [30] Sauvage E, Valkenberg M H, deCastro C, *et al.* Immobilised ionic liquids: US, 20020169071 [P]. 2002 – 11 – 14.
- [31] Hagiwara H, Sugawara Y, Isoe K, *et al.* Immobilization of Pd(OAc)₂ in ionic liquid on silica: Application to sustainable Mizoroki-Heck reaction [J]. *Org Lett*, 2004, 6: 2325 – 2328.
- [32] Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, *et al.* Supported ionic liquid catalysis: A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12932 – 12933.
- [33] Kang K K, Jung S A, Rhee H K. Ionic liquids supported on mesocellular foam silica (MCF) and its catalytic activity [J]. *J Chin Inst Chem Eng*, 2006, 37: 17 – 23.
- [34] Gadenne B, Hesemann P, Moreau J J E. Supported ionic liquids: Ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species [J]. *Chem Commun*, 2004(15): 1768 – 1769.
- [35] Kim D W, Chi D Y. Polymer-supported ionic liquids: Imidazolium salts as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorinations [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 483 – 485.
- [36] Carlin R T, Fuller J. Ionic liquid-polymer gel catalytic membrane [J]. *Chem Commun*, 1997(15): 1345 – 1346.
- [37] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 65 – 79.
- [38] Riisager A, Wasserscheid P, van Hal R, *et al.* Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts [J]. *J Catal*, 2003, 219: 452 – 455.
- [39] Karimi B, Enders D. New *N*-heterocyclic carbene palladium complex/ionic liquid matrix immobilized on silica: Application as recoverable catalyst for the Heck reaction [J]. *Org Lett*, 2006, 8: 1237 – 1240. ■