

## 知识介绍

# 离子液体在两相催化反应中的应用

职慧珍, 罗 军, 吕春绪, 卢安军  
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 离子液体应用在两相催化反应中可以显著提高催化剂的活性、选择性, 催化剂循环使用相对容易, 而由离子液体和催化剂组成的具有高温均相低温两相功能的体系可使反应在均相进行, 反应后产品易分离, 此类离子液体体系具有广阔前景。本文介绍了常温和高温条件下离子液体在两相催化反应中的应用。

**关键词:** 离子液体; 两相; 催化; 温度

中图分类号: TQ203.2; O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)08-0067-04

## Application of ionic liquids in biphasic catalytic reactions

ZHI Hui-zhen, LUO Jun, LU Chun-xu, HU An-jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The activity and selective ratio of many reactions can be improved if they are carried out in ionic liquids, and the reuse of catalyst can be easier. The composite of ionic liquids and catalyst which has the property of homogeneous phase in high temperature and biphasic in room temperature can let the reagents reacting in homogeneous phase and then separate products in biphasic. This type of ionic liquids shows a great potential. The application of ionic liquids in biphasic catalytic reactions at room and high temperature is reviewed.

**Key words:** ionic liquid; biphasic; catalyst; temperature

离子液体应用在催化反应中可以显著提高催化剂的活性、选择性, 且催化剂可循环使用<sup>[1-3]</sup>, 但在均相催化反应中存在催化剂回收困难、产品分离复杂等问题, 而在两相催化反应中, 催化剂循环使用变得相对容易且产品易分离。由于有机溶剂溶解性有限, 离子液体在两相催化反应中的应用受到一定限制, 而具有氟两相功能即高温均相、低温两相功能的离子液体体系解决了这一问题, 能使反应在最佳状态下进行, 产品通过倾析进行分离。近年来, 随着离子液体研究的深入开展, 离子液体和催化剂形成高温均相、低温两相的体系在两相催化反应中的应用受到了人们的普遍重视, 并取得了一些重要进展, 下文对最新的研究结果进行了介绍。

## 1 常温两相反应

离子液体作为溶剂应用于两相体系是 Chauvin 等<sup>[4]</sup>提出的, 目前离子液体应用在两相催化反应因其具有溶剂和催化剂的双重功效而倍受重视, 催化剂中加入离子液体, 可以提高反应速率, 某些反应在常温就能进行, 从而可以大大降低能耗。

Gusmão 等<sup>[5]</sup>考察了在离子液体 [BMIM] [AlCl<sub>4-x</sub>Et<sub>x</sub>] 中, 在 4 种 Ni(II) 复合物催化下对乙烯聚合反应的影响, 结果发现 4 种催化剂效果相当, 温度 10℃ 条件下催化剂循环使用 3 次后, 选择性提高了 3 倍, 产率提高 2~3 倍。Peter 等<sup>[6]</sup>报道了在离子液体 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 中, 在 [(mall)Ni(dppmo)][SbF<sub>6</sub>] 催化下进行反应, 研究表明在丁烯二聚反应中, 离子液体和催化剂性能是影响反应效果的重要因素。Wasserscheid 等<sup>[7]</sup>研究了离子液体 1-丁基-3-甲基吡啶氯化铝 ([MBP]Cl) 和 (cod)Ni(hfacac) 催化剂组成高效的催化体系中, 常温进行的丁烯二聚反应, 有机相和离子液体相自动分层, 并提出作用机理。

此后, Daniel 等<sup>[8]</sup>在离子液体 [BMIM]Cl 中, 在 [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 催化下进行的丁烯二聚反应, 并提出了 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> 的作用机理。而 Roberto 等<sup>[9]</sup>提出加入磷酸三环己酯可以提高催化剂的活性。[BMIM][PF<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O 两相体系应用在甲基-2-乙酰苯胺的氢化反应<sup>[10]</sup>在 20℃ 就可进行, 5 min 转化率已经达到 68%。Paun 等<sup>[11]</sup>报道了在碱性离子液体中的 Knoevenagel 反应, 其在常温下即可高效进行。Hu

收稿日期: 2007-04-05

作者简介: 职慧珍(1974-), 女, 博士生; 吕春绪(1943-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 目前主要从事含能材料、药物中间体和有机合成方法学方面的研究, 通讯联系人, lux@mail.njust.edu.cn。

等<sup>[12]</sup>报道在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中进行缩合反应,在 EDDA 催化下,室温条件反应 0.5 h,产率就可达 94%。

在两相催化反应中,离子液体起到相转移的作用,促进了反应进行。但是如果反应速率受相间传质速率控制,升高温度对提高反应速度效果不明显。若反应能在均相进行,则可以消除相间传质问题,使反应在均相高效进行;又考虑到产品后处理问题,因此高温均相低温两相功能离子液体应运而生。

## 2 高温均相低温两相离子液体体系的应用

当离子液体和催化剂组成具有高温均相低温两相功能的催化体系时,就成为一种很好的反应体系。它在高温时和有机溶剂成为一相,可使反应高效进行,反应完毕后,降低温度即可使该体系和产品自动分层,产品通过简单倾析进行分离,催化剂体系可以循环使用。离子液体应用在两相催化反应中,能否形成高温均相低温两相不仅取决于离子液体的结构,而且受到催化剂性能及有机溶剂极性的制约。过渡金属络合物催化剂易溶于极性的离子液体,阴离子的作用可以使催化剂的活性部位易接近有机底物,而且离子液体对催化剂及反应底物都是惰性的,离子液体通过改变结构可以改变其溶解性,有利于反应系统形成两相。研究发现,离子液体阳离子结构(烷烃链的长短)是影响离子液体与有机溶剂的互溶性的关键因素,如离子液体[C<sub>n</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]<sup>[13-14]</sup>(C<sub>n</sub>可以为丁基、戊基、己基、庚基、辛基)和丁醇混合液具有临界温度(UCST),随着离子液体烷烃碳链的增长,UCST 下降。

近年来具有高温均相低温两相功能离子液体体系在催化反应中的应用方面取得了较大进展,包括氢甲酰化反应、聚合反应、氢化反应、氢化硅烷化反应、酯化反应、缩合反应等催化反应。

### 2.1 氢甲酰化反应

Karodia 等<sup>[15]</sup>研究了在高熔点的季磷盐离子液体中进行的、经铑配合物催化的 1-己烯氢甲酰化反应。利用季磷盐离子液体熔点高的特点,实现了高温下液相反应、降低温度可以实现产物和离子液体分相,可方便地分离产品和催化剂,催化剂经多次循环使用,催化活性仍保持不变。

近几年研究者对使用离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]进行反应的研究相当活跃。在不同催化剂作用下进行的 1-己烯、1-辛烯、芳卤的氢甲酰化反应,反应结束后有机相和离子液体相分层且催化剂均可循环

使用。

Jairton 等<sup>[16]</sup>报道以 Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>/sulfonated-Xantphos 为催化剂在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]进行 1-辛烯氢甲酰化反应,控制温度 80℃,转化率为 99%,以 Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)和配体混合作为催化剂在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中进行 1-辛烯羰基化反应也有报道<sup>[17]</sup>。

Christian 等<sup>[18]</sup>报道在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中,用铑作催化剂 rhodium/tppti\* 进行 1-己烯的氢甲酰化反应。Yang 等<sup>[19]</sup>报道 Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)、TPPTS 溶解在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中和 MCM-41 形成 MCM-41-SILPC(supported ionic liquid-phase catalysts)作为催化剂,进行 1-己烯的氢甲酰化反应。2006 年 Peng 等<sup>[20]</sup>报道用[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]作催化剂,进行 1-辛烯的氢甲酰化反应。Taifur 等<sup>[21]</sup>报道在微流体系,以 Pb 催化剂离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]进行芳卤羰基化反应,保持温度 120℃,反应时间为 1 h,压力为 0.3 MPa 时转化率为 83%,压力为 0.5 MPa 时转化为 80%。

### 2.2 聚合反应

Oleg 等<sup>[22]</sup>在[BMIM][AlCl<sub>4</sub>]/AlCl<sub>3</sub>/EtAlCl<sub>2</sub> 体系中,以 TiCl<sub>4</sub> 为催化剂,进行烯烃聚合反应,60℃ 条件下反应 19 h 后转化率达到 98%,反应结束温度降至 0℃,产品通过倾析进行分离,其中产品的重均分子质量 M<sub>w</sub> = 650 ~ 1620 g/mol,数均分子质量 M<sub>n</sub> = 440 ~ 970 g/mol;在甲苯作溶剂的均相反应中,得到产品的 M<sub>w</sub> = 97900 g/mol, M<sub>n</sub> = 1030 g/mol。

### 2.3 氢化反应

Dyson 等<sup>[23]</sup>报道了离子液体[OMIM][BF<sub>4</sub>]-H<sub>2</sub>O 两相体系用于氢化反应,催化剂[Rh(η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]溶于离子液体,底物 2-丁炔-1,4-二醇溶解于水,温度 80℃、氢气压力 6 MPa 时反应为均相,反应后降低至室温离子液体和水自动分为两相,催化剂溶于离子液体,溶于水的产物通过倾析和催化剂进行分离,可以得到不受催化剂污染的高纯度的产品。

离子液体和纳米技术的结合具有很大优势。在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中,催化剂[IrCl(cod)]<sub>2</sub><sup>[24]</sup>可形成纳米颗粒,在己烯氢化反应进行中,转化率均为 100%,产品通过简单倾析进行分离。Wolfson 等<sup>[25]</sup>把 TMC 和离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]混合形成负载离子液体相(SILP)进行 1,3-环辛烯氢化反应,其活性比经典的 IL 两相体系还要高,且可循环使用,产品易

分离。Wei等<sup>[26]</sup>报道把RuCl<sub>3</sub>、TPPTS(三苯基磷三磺酸钠)和一种聚醚胺盐离子液体混合制得Ru-TPPTS复合催化剂,用于SBS氢化,在150℃、压力5.0 MPa条件下反应12 h,氢化度达到89%,得无色有机产品,通过简单倾析进行分离,包含离子液体的催化剂可以循环使用且活性变化不大。

Tilmann等<sup>[27]</sup>报道了钨催化剂和咪唑连接作为催化剂用于苯乙酮氢化反应,在离子液体[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>IM]PF<sub>6</sub>中,40℃温度下反应24 h,转化率可达到95%。该研究小组<sup>[28]</sup>之后又报道了金属氯化物ZrCl<sub>4</sub>、NiCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、SmCl<sub>3</sub>溶解在离子液体[N-ocetyl-3-picolinium]Cl-AlCl<sub>3</sub>中进行的芳烃氢化反应,100℃条件下,反应240 min转化率达100%,产品易分离。此外他们还考察了催化剂浓度及反应温度对催化剂活度的影响。

#### 2.4 氢化硅烷化

设计功能化的离子液体研究成为当前研究热点,其中可以和催化剂形成高温均相、低温两相体系,或者本身具有高温均相、低温两相功能的离子液体的研究更为活跃。

Joep等<sup>[29]</sup>把全氟烷基连接在亲脂性基团合成一种新型含氟离子液体[BMI][BC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)-p<sub>4</sub>]进行1-辛烯氢化硅烷化反应,以RhCl-[PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)-p<sub>3</sub>]<sub>3</sub>为催化剂,84℃反应15 min后反应完成了99%,循环使用催化剂活性保持不变。该离子液体既具有氟两相(高温均相低温两相)功能,又具有离子液体功能(溶解非极性溶剂),与1-己烯、1-辛烯分别形成低温两相体系,分别在64℃和80℃形成均相,和甲苯在62℃形成均相。亲脂性溶剂提高和非极性溶剂的溶解能力,能高效催化非极性底物。

Geldbach等<sup>[30]</sup>报道在多种离子液体中炔烃进行氢化硅烷化反应,发现[C<sub>4</sub>py][BF<sub>4</sub>]使催化剂保持活性高且时间最长。Maciejewski等<sup>[31]</sup>报道在离子液体[TriMIM][MeSO<sub>4</sub>]中烯烃进行氢化硅烷化反应,催化剂[ $\{Rh(\mu-O-SiMe_3)(cod)\}_2$ ]的效果最好,反应温度控制在90℃,催化剂循环使用5次活性不变,产品可通过倾析进行分离。

#### 2.5 Heck反应

Zou等<sup>[32]</sup>研制出4种新型离子液体alkylammonium tetrafluoroborates用于Heck反应,以PdCl<sub>2</sub>为催化剂转化率达到84%以上,4种离子液体分别在50、41、67、55℃和水形成两相体系。Cassol等<sup>[33]</sup>报道Pd在Heck反应过程中形成纳米颗粒,纳米颗粒能分散

在离子液体[BMIM][PF<sub>6</sub>]中,该体系用于丙烯酸丁酯和芳卤的Heck反应,温度为80℃时转化率达98%,100℃时转化率达100%。

#### 2.6 其他反应

Bellefon等<sup>[34]</sup>以水溶性的Pd/TPPTS为催化剂在离子液体[BMIM]Cl中进行的Trost-Tsuji碳-碳耦合反应,温度为60~80℃条件下转化率达90%,转化频率(TOF)为23/h,产品和催化剂易分离。Jae等<sup>[35]</sup>报道新型离子液体[PPMIM][PF<sub>6</sub>]( [PPMIM] = 1-(3'-phenylpropyl)-3-methylimidazolium)(熔点53℃)加热融化后加入酶形成ILCE(Ionic liquid-coated enzyme)作为催化剂,冷却至室温,酶-离子液体变为固体,可敲成颗粒状后,不需经过再处理可用于下次实验。此生物催化剂立体选择性提高了,循环使用几次后活性不受影响。用于酯化反应,循环使用5次催化剂活性仍为93%。

Anna等<sup>[36]</sup>研究了乙酰丙酮和甲基乙烯基酮的Micheal加成反应,该反应在溶有Ni(acac)<sub>2</sub>的离子液体[BMIM][BF<sub>4</sub>]中进行,在35℃以上时,Ni(acac)<sub>2</sub>催化剂能溶于离子液体中。结果显示在85℃下,反应5 h得率可达94%,而在有机溶剂双氧六环中,相同的反应条件下得率只有31%。

Valente等<sup>[37]</sup>报道在离子液体[BMIM][NTf<sub>2</sub>]中进行环辛烯的环氧化反应,以[MoO<sub>2</sub>Cl(Bn<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>-tame)]BF<sub>4</sub>为催化剂,温度为55℃时反应8 h产率为60%,选择性为100%,产品相略微有颜色,说明离子液体相有少量进入产品相。催化剂可循环使用。

### 3 结语

离子液体应用在两相催化反应中是一个极富挑战性的课题。找到合适的催化剂溶解于离子液体,使离子液体和溶解在其中的催化剂组成具有高温均相、低温两相功能体系,或者设计出具有高温均相、低温两相功能的离子液体,就可以使反应高效进行且易分离。随着环保意识的加强,离子液体和绿色溶剂水、含氟溶剂、超流体的结合将是今后努力的方向。

#### 参考文献

- [1] Earle M J, Esperanca J M S S. The distillation and volatility of ionic liquids[J]. Nature, 2006, 439: 831 - 834.
- [2] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids: Solvents of the future[J]. Science, 2003, 302: 792 - 793.
- [3] Sang-gi Lee. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications[J]. Chem Commun, 2006: 1049 - 1063.

- [4] Chauvin Y, Gilbert B, Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organoaluminate molten salts[J]. *J Chem Soc: Chem Commun*, 1990:1715 – 1802.
- [5] Bernardo-Gusmão K, Queiroz L F T, de Souza R F, *et al.* Biphasic oligomerization of ethylene with nickel-1, 2-dii minophosphorane complexes immobilized in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium organochloroaluminate[J]. *J Catal*, 2003, 219:59 – 62.
- [6] Wasserscheid P, Hilgers C, Keim W. Ionic liquids: Weakly-coordinating solvents for the biphasic ethylene oligomerization to olefins using cationic Ni-complexes[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2004, 214:83 – 90.
- [7] Wasserscheid P, Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents: Design and application of a continuous loop reactor[J]. *Catal Today*, 2001, 66:309 – 316.
- [8] Thiele D, de Souza R F. The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 264:293 – 298.
- [9] de Souza R F, Thiele D, Monteiro A L. Effect of phosphine: CS<sub>2</sub> adducts on the nickel-catalyzed butanes oligomerization in organochloroaluminate imidazolium ionic liquids[J]. *J Catal*, 2006, 241:232 – 234.
- [10] Wolfson A, Vankelecom I F J, Jacobs P A. Beneficial effect of water as second solvent in ionic liquid biphasic catalytic hydrogenations[J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46:2513 – 2516.
- [11] Paun C, Barklie J, Goodrich P, *et al.* Supported and liquid phase task specific ionic liquids for base catalysed Knoevenagel reactions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 269(1/2):64 – 71.
- [12] Hu Yi, Wei Ping, Zhou Hua, *et al.* Organic synthesis in ionic liquids: Condensation of 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone with carbonyl compounds catalyzed by ethylenediammonium diacetate [J]. *Chin Chem Lett*, 2006, 17(3):299 – 301.
- [13] Wu C T, Marsh K N, Deev A V, *et al.* Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol[J]. *J Chem Eng Data*, 2003, 48(3):486 – 491.
- [14] Crosthwaite J M, Muldoon M J, Aki S N V K, *et al.* Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: Experimental studies and modeling [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(18):9354 – 9361.
- [15] Karodia N, Guise S, Newlands C, *et al.* Clean catalysis with ionic solvents phosphonium tosylates for hydroformylation[J]. *Chem Commun*, 1998, 21:2341 – 2342.
- [16] Dupont J, Silva S M, de Souza R F. Mobile phase effects in Rh/sulfonated phosphine/molten salts catalysed the biphasic hydroformylation of heavy olefins[J]. *Catal Lett*, 2001, 77(1/2/3):131 – 133.
- [17] Brauer D J, Kottsieper K W, Liek C, *et al.* Phosphines with 2-imidazolium and para-phenyl-2-imidazolium moieties-synthesis and application in two-phase catalysis [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 630:177 – 184.
- [18] Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, *et al.* Biphasic hydroformylation catalysis in ionic liquid media [J]. *Polyhedron*, 2004, 23 (17):2679 – 2688.
- [19] Yang Yong, Deng Changxi, Yuan Youzhu. Characterization and hydroformylation performance of mesoporous MCM-41-supported water-soluble Rh complex dissolved in ionic liquids [J]. *J Catal*, 2005, 232 (1):108 – 116.
- [20] Peng Qingrong, Deng Changxi, Yang Yong, *et al.* Recycle and recovery of rhodium complexes with water-soluble and amphiphilic phosphines in ionic liquids for hydroformylation of 1-hexene [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, 90(1):53 – 60.
- [21] Md Rahman T, Fukuyama T, Kamata N, *et al.* Low pressure Pd-catalyzed in ionic liquid using a multiphase microflow system [J]. *Chem Commun*, 2006:2236 – 2238.
- [22] Stenzel O, Brüll R, Wahner U M, *et al.* Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 192:217 – 222.
- [23] Dyson P J, Ellis D J, Welton T. A temperature-controlled reversible ionic liquid-water two phase-single phase protocol for hydrogenation catalysis [J]. *Can J Chem*, 2001, 79:705 – 708.
- [24] Dupont J, Fonseca G S, Umpierre A P, *et al.* Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124:4228 – 4229.
- [25] 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 Letters Pergamon*, 2003, 44:1195 – 1198.
- [26] Wei Li, Jiang Jingyang, Wang Yanhua, *et al.* Selective hydrogenation of SBS catalyzed by Ru/TPPTS complex in polyether modified ammonium salt ionic liquid [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2004, 221:47 – 50.
- [27] Geldbach T J, Dyson P J. A versatile ruthenium precursor for biphasic catalysis and its application in ionic liquid biphasic transfer hydrogenation: Conventional vs task-specific catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:8114 – 8115.
- [28] Geldbach T J, Dyson P J. Searching for molecular arene hydrogenation catalysis in ionic liquids [J]. *J Organometal Chem*, 2005, 690:3552 – 3557.
- [29] van den Broeke J, Winter F, Deelman B-J, *et al.* A highly fluororous room-temperature ionic liquid exhibiting fluororous biphasic behavior and its use in catalyst recycling [J]. *Org Lett*, 2002, 4(22):3851 – 3854.
- [30] Tilmann J G, Zhao Dongbin, Nikola C C, *et al.* Biphasic hydrosilylation in ionic liquids: A process set for industrial implementation [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:9773 – 9780.
- [31] Maciejewski H, Wawrzyńca A, Dutkiewicz M, *et al.* Silicone waxes: Synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 257:141 – 148.
- [32] Zou Gang, Wang Zhiyong, Zhu Junru, *et al.* Developing an ionic medium for ligandless-palladium-catalysed Suzuki and Heck couplings [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 206:193 – 198.
- [33] Cassol C C, Umpierre A P, Machado G, *et al.* The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 3298 – 3299.
- [34] de Bellefon C, Pollet E, Grenouillet P. Molten salts-ionic liquids to improve the activity, selectivity and stability of the palladium catalysed Trost-Tsuji C—C coupling in biphasic media [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 145:121 – 126.
- [35] Jae Kwan Lee, Mahn-Joo Kim. Ionic liquid-coated enzyme for biocatalysis in organic solvent [J]. *J Org Chem*, 2002, 67:6845 – 6847.
- [36] Dell'Anna M M, Gallo V, Mastroilli P, *et al.* Metal catalysed Michael additions in ionic liquids [J]. *Chem Commun*, 2002(5):434 – 435.
- [37] Valente A A, Petrovski Ž, Branco L C, *et al.* Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum (VI) complexes in ionic liquids [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 218:5 – 11. ■