

УДК 547.281+547.42+547.729+547.841+665.9

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ГИДРОФОРМИЛІРОВАНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. Д. П. Жучков<sup>1</sup>, М. В. Ненашева<sup>1</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>,  
Д. Н. Горбунов<sup>1</sup>, Э. А. Караханов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28 июля 2020 г.

После доработки 15 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению гетерогенных катализаторов реакции гидроформилирования – металлокомплексов, закрепленных в структуре органических полимеров. Описаны основные подходы к синтезу катализаторов и приведены сведения о протекании реакции гидроформилирования (в том числе – асимметрического) непредельных соединений с их использованием. Особое внимание уделено систематизации сведений о гетерогенных катализаторах, созданных на основе пористых органических полимеров. Пористая структура, устойчивость по отношению к органическим средам, а также высокая концентрация гетероатомов в этих материалах определяет перспективы их использования для создания высокоактивных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов для гидроформилирования непредельных соединений, в особенности, высших линейных олефинов.

**Ключевые слова:** гидроформилирование, гетерогенный катализ, родиевые катализаторы, синтез-газ, полимерный лиганд, фосфорсодержащие лиганды

**DOI:** 10.31857/S0028242121010019

В настоящее время промышленные процессы оксо-синтеза, ключевой стадией в которых является гидроформилирование непредельных соединений в гомогенных условиях с использованием кобальтовых и родиевых катализаторов, представляют собой один из основных способов получения альдегидов и спиртов, востребованных при производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов полимеров, растворителей, являющихся исходными реагентами для синтеза широкого спектра соединений других классов [1]. Гидроформилирование в гомогенной среде обладает рядом преимуществ, позволяющих осуществлять процесс в крупнотоннажном масштабе: химическая реакция протекает с достаточно высокой скоростью и селективностью по целевым продуктам. В последние десятилетия особое внимание уделяется разработке процессов с использованием соединений родия в качестве катализаторов; они обладают наибольшей активностью в гидроформилировании и позволяют осуществлять реакцию в значительно более мягких условиях (давление в системе до 3.0 МПа, температура – до 110°C), чем в случае использования кобальтовых катализаторов (27.0–30.0 МПа, 140–160°C). Однако, необходимость осуществления стадии разделения компонентов смеси продукт/ка-

тализатор, включающей, как правило, ректификационное отделение альдегидов от содержащего катализатор высококипящего растворителя (кубового остатка), накладывает ряд ограничений при разработке процессов гидроформилирования олефинов с длиной цепи C<sub>6</sub> и выше [2]. Реализованный в промышленности способ получения бутаналей гидроформилированием пропилена в двухфазной среде с применением водорастворимой каталитической системы Rh/TPPTS (TPPTS – лиганд натриевой соль 3,3'3''-трисульфированного трифенилфосфина) неприемлем для гидроформилирования высших олефинов из-за их низкой растворимости в воде, и, как следствие, низкой скорости протекания реакции [3]. Одним из наиболее широко исследуемых подходов к решению обозначенной проблемы отделения катализатора от продуктов реакции является разработка гетерогенных катализаторов. Высокая актуальность исследований в данной области обусловлена тем, что наличие высокоэффективных гетерогенных катализаторов открывает перспективы создания принципиально новых технологий оксо-синтеза, которые могут обладать рядом преимуществ по сравнению с традиционными. В частности, следует ожидать, что значительно упростится стадия разделения, а также снизятся ка-

питательные затраты на создание реакторного блока.

Охватывая историческую перспективу, стоит отметить работы, где в качестве материалов для иммобилизации металлокомплексов использовались различные виды неорганических носителей, такие как, например, оксид кремния [4–7], цеолиты [8–10], а также активированный уголь [11, 12]. Впоследствии круг используемых нерастворимых носителей был значительно расширен. К основным способам фиксации металла можно отнести следующие: введение наночастиц металлов в структуру различных материалов [13, 18]; закрепление комплексов родия в структуре материала интеркалированием [19]; инкапсулирование фосфина/фосфинового комплекса в мезо/нанопоры носителя [20, 21]; золь–гель метод, «прививание» фосфинсодержащего углеводородного радикала на поверхность носителя, и другие способы ковалентного закрепления фосфиновых фрагментов на неорганической, гибридной или органической подложке с последующим введением родия [22–28]; закрепление фосфина/комплекса на поверхности за счет ионных взаимодействий [29]; закрепление растворимых в полярных жидкостях (вода, ионная жидкость) катализаторов в тонком гидрофильном слое носителя, чаще всего силикагеля S<sub>APC</sub>/S<sub>IPC</sub> (Supported Aqueous/Ionic Liquid Phase Catalysts) [30, 31]; получение структур, содержащих единичные атомы родия по концепции «single atom» [32]: например, описано получение и исследование каталитических свойств систем, представляющих собой нанобъекты (нанолисты и нановолокна), выполненные из оксида кобальта [33] и оксида циркония [34]. Сообщается также об использовании гетерогенных модифицированных родиевых кластеров [35] и катализатора на основе железа [36].

Согласно сведениям, опубликованным в научно-технической литературе последних лет [37, 38], одним из наиболее перспективных направлений в данной области является создание гетерогенных катализаторов на основе органических полимеров. Эти материалы обладают широким спектром различных свойств, которые поддаются тонкому регулированию на стадии синтеза, что открывает возможность получения ряда катализаторов, подходящих для гидроформилирования различных субстратов и позволяющих решить многие специфические задачи. В связи с этим, в настоящем обзоре освещены и систематизированы сведения о катализаторах, созданных на основе органических полимеров, а также особенности протекания реакции гидроформилирования с их участием. Наибольших успехов в этой сфере удалось достичь при использовании фосфорсодержащих полимеров, и, в особенности, полиароматических органических полимеров (POPs – Porous Organic Polymers), которым уделено основное внимание в данном обзоре.

Кроме того, рассмотрены гетерогенизированные катализаторы, созданные на основе азотсодержащих полимеров.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В гомогенном гидроформилировании распространено использование фосфорсодержащих лигандов, повышающих стабильность, активность и селективность каталитических систем на основе родия. Также они применяются в некоторых вариантах гидроформилирования на комплексах кобальта. Поэтому большинство исследований, направленных на создание катализаторов на основе полимеров, предполагают закрепление фосфорсодержащих фрагментов в структуре полимера и последующую обработку полученных материалов комплексами благородных металлов. Одними из первых были получены и исследованы родиевые катализаторы на основе модифицированного сополимера стирола и дивинилбензола [39–49]. Сополимер подвергали хлорметилованию [39] или бромированию [40] по ароматическим фрагментам, а затем воздействию LiPPh<sub>2</sub> в ТГФ, получая таким образом фосфинсодержащие полимеры, на которые впоследствии наносили родий. Полученные таким способом катализаторы демонстрировали несколько более низкую активность в гидроформилировании пентена-1 [40] по сравнению с гомогенными аналогами, однако селективность по *n*-альдегидам в ряде случаев оказывалась выше. Такие катализаторы могут быть использованы и для гидроформилирования метилметакрилата [42]. Той же группой исследователей аналогичным образом было произведено закрепление бидентатного фосфинового лиганда [43] с целью повышения стабильности и селективности родиевого комплекса. Один из полученных катализаторов был успешно использован в 20 последовательных реакциях и не терял активности даже при фильтровании на воздухе.

Фосфинсодержащие материалы такого типа могут быть использованы для закрепления других металлов, активных в гидроформилировании – рутения [46] и кобальта [47]. Например, кластеры кобальта RhCCO<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>, закрепленные на поли(бензилдифенил-фосфин/арсин)стироле, проявили достаточно высокую активность в гидроформилировании линейных олефинов [50].

Катализаторы на основе хлорметилованного полистирола-дивинилбензола описаны в работе [48]; особое внимание уделяется влиянию степени сшивки исходного материала на активность полученного родиевого катализатора в гидроформилировании пропилена. Полученные таким образом фосфинсодержащие полимеры были просульфиро-

ваны [49] с целью применения в гидроформилировании пропилена в водной фазе.

Авторы [51] для получения оптически активного фосфинового лиганда на стадии синтеза сополимерной подложки использовали модифицированный стирольный мономер **1** (рис. 1). Последующая модификация велась по содержащимся в нем функциональным группам. Оптическая чистота полученных альдегидов оказалась существенно ниже, чем в случае аналогичных растворимых комплексов родия. Несколько более высокой энантиоселективности удалось достичь при использовании биметаллических катализаторов на основе этого материала, содержащих платину и олово [52, 53]. Предложено также использовать для сополимеризации виниловый мономер, первоначально содержащий фосфиновый фрагмент (**2**, рис. 1).

Выходов оптически чистого продукта, превышающих 70% при гидроформилировании стирола, удалось добиться при применении платинового комплекса, закрепленного на полимерном лиганде, синтезированном с использованием хирального (2*S*,4*S*)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)-4-(дифенилфосфино)-2-[(дифенилфосфино)метил]пирролидина [(–)-BPPM] [54, 55].

В работе [56] сообщается о получении нерастворимых фосфорсодержащих сополимеров, пригодных для энантиоселективного гидроформилирования. В качестве мономера для сополимеризации с этилстиролом и дивинилбензолом использовали хиральный лиганд Binaphos ( $\{1-[2-(12,14\text{-диокса-13-фосфопентацикло}[13.8.0.0^{2,11}.0^{3,8}.0^{18,23}]$ -трикоза-1(15),2(11),3,5,7,9,16,18,20,22-декаен-13-илокси)нафтен-1-ил]нафтален-2-ил}дифенилфосфан), предварительно модифицированный путем введения в структуру винильных фрагментов. В эксперименте с использованием катализатора на основе предложенного сополимера при температуре 60°C и давлении 2.0 МПа наблюдалось полное превращение субстрата в альдегиды с соотношением  $изо/н = 5.3$ , а энантиомерный избыток (*ee*) *изо*-альдегида (*R*) достигал 89%, что сопоставимо с результатами, полученными для гомогенной системы Rh(*асас*)/Binaphos, причем активность гетерогенного катализатора оставалась неизменной в течение 6 циклов. В продолжение этих исследований, в [57] описывается гидроформилирование различных газообразных субстратов, например, в гидроформилировании 3,3,3-трифторпропена при температуре 40°C и давлении 8.0 МПа общая конверсия составила 100% с соотношением  $изо/н = 13.3$  и энантиомерной чистотой 90% по продукту в *S*-конфигурации, а реакцию с *цис*-2-бутеном проводили при температуре 60°C и давлении синтез-газа 3.2 МПа; при этом происходило количественное превращение субстрата в 2-метилпропаналь с оптической чистотой 80%. Авторами [58] этот же

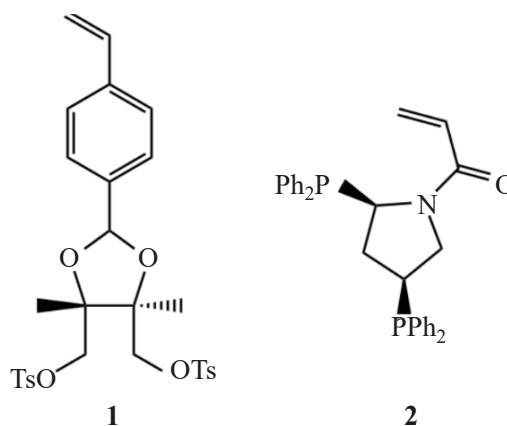


Рис. 1. Структуры мономеров **1** и **2**. TsO – остаток *n*-толуолсульфокислоты.

материал был исследован в асимметрическом гидроформилировании ряда терминальных олефинов в потоке сверхкритического CO<sub>2</sub> при температуре 60°C и общем давлении 12.0 МПа. Степень превращения стирола в альдегиды составила 49% с соотношением  $изо/н = 4.6$  и 77% *ee* (*S*). При гидроформилировании гексена-1 и октена-1 выход альдегидов достигал 40% и 47% с преобладанием линейного продукта ( $н/изо = 3.8$  в обоих случаях). Соплимер схожей структуры был исследован в реакции гидроформилирования стирола и винилацетата при температуре 60°C и давлении 2.0 МПа: за 12 ч была достигнута 100%-ная конверсия стирола с соотношением  $изо/н = 5.7$ ; в случае винилацетата конверсия составила 87% при соотношении  $изо/н$ , равном 5.3, и оптической чистотой 86% [59].

Еще один родиевый катализатор на основе сополимера стирола и дивинилбензола получен путем прививания полиэтиленгликоля, на конечные гидроксильные группы которого был закреплен фосфиновый фрагмент [60], что позволило сделать материал амфифильным и провести гидроформилирование в водной среде. Авторы [61] на основе коммерчески доступного материала *Tentagel-S-NH<sub>2</sub>* схожей природы, содержащего аминогруппы, и бис-3,4-дiazофосфолановых оптически активных лигандов разработали энантиоселективные гетерогенизированные родиевые катализаторы, которые могут быть использованы многократно.

Гидроформилирование при помощи катализаторов на основе модифицированных фосфинами сополимеров стирола и дивинилбензола предлагается использовать для выделения этилена из газовых смесей, где его содержание сравнительно невелико [62]. Известен пример применения катализатора такого типа для гидроформилирования гексена-1 в сверхкритическом CO<sub>2</sub> [63].

Бидентатный лиганд Nixantphos [4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен] был закреплен

на нескольких разных полимерах с целью получения как растворимых, так и нерастворимых материалов [64]. В числе последних – материал на основе полистирола с изоцианатными группами, а также материал, полученный из полиглицерина, гексаметилендиизоцианата и лиганда *Nixantphos*, катализатор на основе которого показал высокую региоселективность в гидроформилировании октена-1 (97%). Закрепление *Nixantphos* на высокоответвленном полиариленоксиндоле описано в работе [65], полученный родиевый катализатор обладал высокой активностью в пяти последовательных реакциях при вымывании родия <0.3 ppm (начиная со второго цикла).

Фосфинсодержащие фрагменты были закреплены на биополимере хитозане [66] посредством реакции аминогрупп хитозана с *o*-карбонилфенил-дифенилфосфином. Активность родиевого катализатора на основе этого материала сохранялась в течение четырех циклов (конверсия октена-1 около 75%). Также для ковалентного закрепления фосфинов с целью получения катализаторов гидроформилирования могут служить функционализированные полиэтиленовые чипы, содержащие аминогруппы [65], и смола *Nafion*, сульфогруппы которой хлорировались с образованием  $-SO_2Cl$  и подвергались воздействию  $LiPPh_2$  [68].

Также следует выделить подход, основанный на прививочной полимеризации: при этом подходе на существующий полимер наращивается новая полимерная цепь, образующаяся из неопределенных фосфиновых лигандов или их предшественников. На основе (триметилпропан)-триметилакрилата, содержащего остаточные двойные связи в порах, были получены родиевые катализаторы такого типа, использованные в проточном гидроформилировании пропилена [69] и гексена-1 [70] в газовой и жидкой фазе, соответственно. Воздействие на полипропилен  $\gamma$ -излучения в присутствии неопределенных фосфиновых лигандов также приводит к прививанию фосфинсодержащих полимерных фрагментов на полипропиленовую основу [71, 72]. Полученные материалы успешно использованы в гидроформилировании гексена-1, вымывание родия в органическую фазу составило <1%. Получаемые по схожей методике коммерчески доступные родиевые катализаторы *Fibercat*<sup>TM</sup> на основе полиэтилена применялись для проточного гидроформилирования этилена [73] и продемонстрировали стабильную работу в течение 20 ч.

#### КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ряд современных исследований посвящен синтезу пористых органических полимеров (POPs – porous organic polymers), которые привлекают вни-

мание из-за высокой площади поверхности, возможности ее модификации различными функциональными группами и контроля размера и формы пор. Эти преимущества позволяют использовать их в качестве носителей для иммобилизации гомогенных комплексов.

На сегодняшний день основной метод синтеза таких полимеров для применения в катализе – бестемплатная сольвотермическая радикальная полимеризация [74]. Преимущество этого метода состоит в том, что данный путь синтеза не включает применения в качестве катализатора металлсодержащих соединений, что исключает загрязнение конечного катализатора другими металлами и делает этот способ наиболее перспективным для получения пористых органических полимеров [75]. Площадь поверхности, форма и размер пор оказывают значительное влияние на процесс закрепления комплекса металла на поверхности носителя. Нужная пористость достигается путем использования мономеров, которые в условиях полимеризации образуют жесткую пористую полимерную структуру; таким образом, ключевую роль в их синтезе играет выбор строительного блока. В 2014 г. впервые были разработаны способы синтеза пористых органических полимерных носителей на основе трифенилфосфина  $POL-PPh_3$  ( $POL$  – пористый органический лиганд) [76]. Исходным мономером выступал трис(4-винилфенил)фосфин ( $3vPPh_3$ ), а полученный его полимеризацией материал  $POL-PPh_3$  обладал высокой площадью поверхности ( $1086 \text{ м}^2/\text{г}$ ), пористостью структуры и высокой термостабильностью (до  $440^\circ\text{C}$ ). Методом РФЭС было установлено, что в полученном на основе  $POL-PPh_3$  родиевом катализаторе имеет место координация родия с атомами фосфора, что свидетельствует об эффективном закреплении атомов родия на носителе. На основании данных ИК-, EXAFS-, ЯМР-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии были предложены две вероятные структуры комплекса [77]. Обе предполагают наличие трех прочных координационных связей фосфор–родий, однако, согласно первой модели, координация родия происходит в одной плоскости с тремя атомами фосфора, тогда как согласно второй модели три атома фосфора и атом родия образуют треугольную пирамиду. Полиидентное связывание родия с фосфором подтвердили исследования авторов [78]. По их мнению, наличие в полимере значительного избытка некоординированного фосфора препятствует вымыванию металла и, следовательно, способствует повышению стабильности катализатора. Полимерный комплекс  $Rh/POL-PPh_3$  активно катализировал гидроформилирование этилена, октена-1 и додецена-1 при температуре  $120^\circ\text{C}$  и давлении синтез-газа

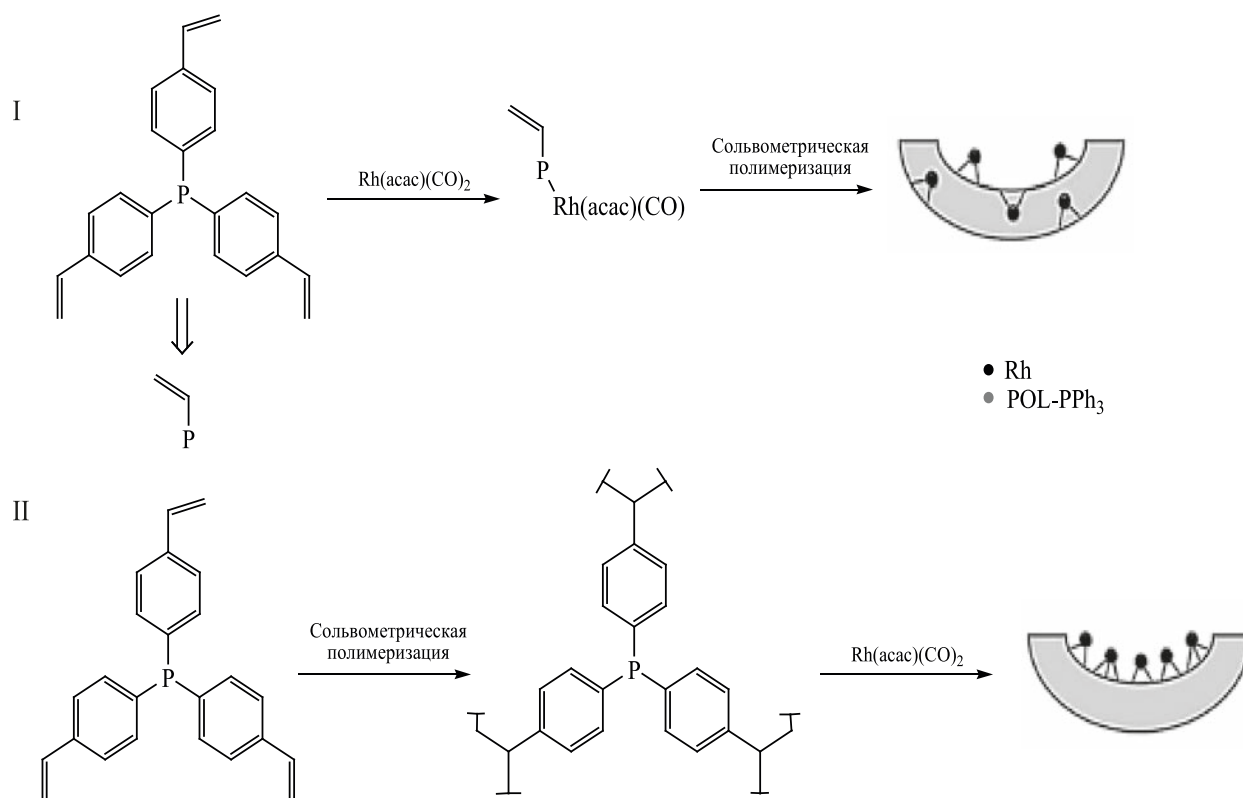


Рис. 2. Пути синтеза родиевого катализатора на основе POL-PPh<sub>3</sub> [79]: I – одностадийный синтез, II – последовательный синтез.

1.0 МПа. Во всех случаях выходы альдегидов были близки к 90% [76].

Альтернативный путь синтеза того же катализатора, включающий предварительное образование комплекса  $Rh(3v-PPh_3)(CO)(acac)$ , который затем подвергается сольво-термической радикальной полимеризации, приводит к получению материала, атомы родия в котором располагаются не на поверхности, как в предыдущем случае, а в объеме полимера (рис. 2) [79]. Характеристики пористости и содержание родия в полученных разными методами катализаторах при этом практически не отличаются, а каталитическая активность в реакции гидроформилирования в последнем случае оказалась значительно ниже, что объясняется труднодоступностью активных центров.

Уменьшение содержания фосфора в полимере при введении в структуру лиганда фрагментов поливинилбензола отрицательно сказывается как на активности, так и на стабильности гетерогенного катализатора [80]. Сохранить высокую концентрацию комплексообразующих фосфиновых групп и при этом добиться увеличения гибкости полимерного каркаса позволяет использование на стадии синтеза полимера соответствующих дифосфинов, содержащих винильный заместитель (рис. 3) [81]. Ка-

тализатор с таким лигандом ( $Rh/POL-dppe$ ), за счет сильного набухания в органическом растворителе, позволяет проводить реакцию гидроформилирования в квази-гомогенных условиях, что значительно повышает его активность при минимальном вымывании родия. Селективность по линейному альдегиду ( $n/изо = 2.45$  в продуктах гидроформилирования октена-1 и додецена-1) при этом даже выше, чем при применении аналогичной гомогенной системы  $Rh(acac)(CO)_2/dppe$  ( $n/изо \approx 1.29$ ).

Широкая варибельность мономеров для синтеза пористых органических лигандов открывает возможности получения катализаторов с самыми разнообразными свойствами. Так, хиральный мономер, (*S*)-5,5'-дивинил-BINAP {где BINAP – [2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил]}, был успешно синтезирован и встроен в структуру органических полимеров (Poly-1, Poly-2, Poly-3) (рис. 4) [82]. В асимметрическом гидроформилировании стирола катализаторы на основе всех трех лигандов проявили одинаково высокую активность, в то время как показатели регио-и энантиоселективности для катализаторов с лигандами Poly-1 и Poly-2, имеющих пористую структуру, оказались значительно выше, чем в случае непористого материала Poly-3, даже при сравнении с аналогичной

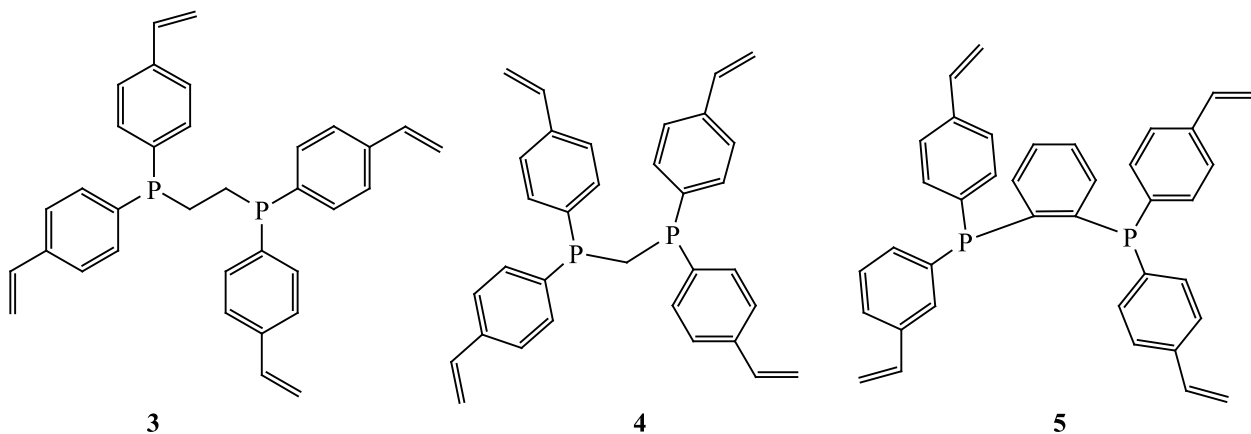


Рис. 3. Мономеры для синтеза: 3 – POL-dppe, 4 – POL-dppm, 5 – POL-dppb [81].

гомогенной системой. Авторы объясняют это наличием в структуре этих полимеров «хиральных нанокарманов», которые создают благоприятствующие повышению регио- и энантиосективности стерические условия вблизи металлоцентра. Лиганд Poly-3 не обладал пористой структурой из-за наличия длинных углеродных цепей и таких «нанокарманов» не имел.

Следует отметить, что все полученные катализаторы оказались достаточно стабильны в условиях реакции и не теряли активности в течение

семи циклов. Исследование строения комплекса Rh/Poly-1 методом EXAFS показало, что атом родия вступает в координационное взаимодействие с тремя атомами фосфора из BINAP и двумя атомами кислорода из ацетилацетоната. При этом связи Rh–Rh не обнаружены, что свидетельствует об отсутствии кластеров или частиц металлического родия. После семи использований структура Rh/Poly-1 изменилась – ацетилацетонат заместился в координационной сфере родия на молекулу CO и атом водорода.

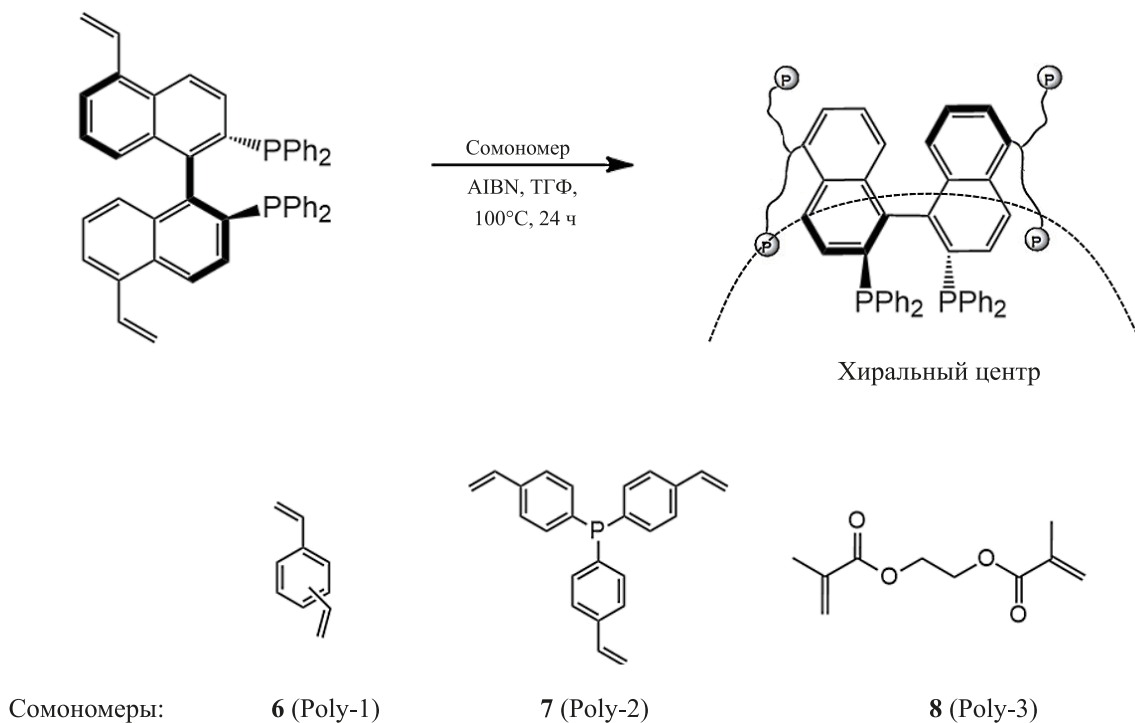


Рис. 4. Схема синтеза CPOL на основе BINAP, где 6 – дивинилбензол, 7 – 1,3,5-три(4-винилфенил)бензол, 8 – диметакрилат этиленгликоля [82].

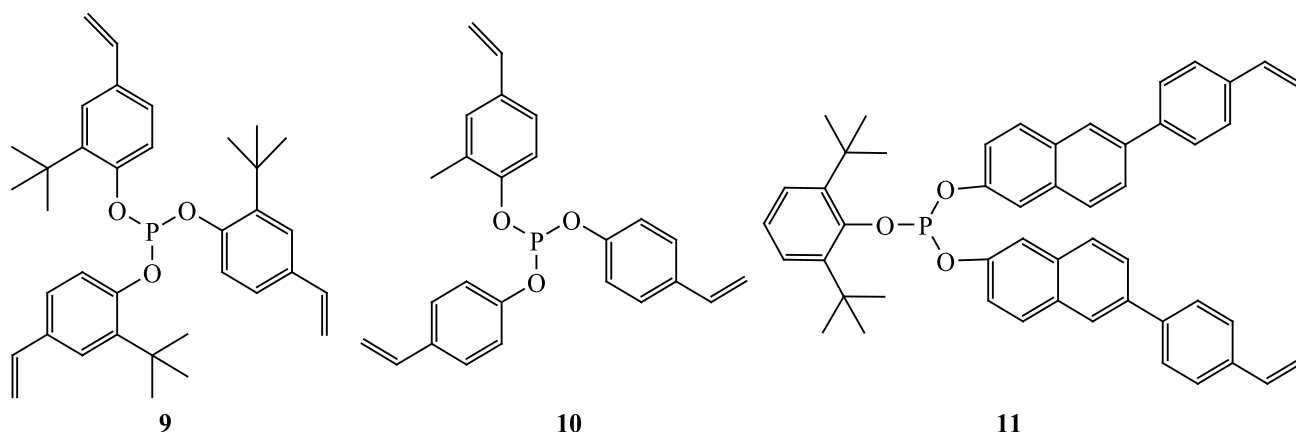


Рис. 5. Мономеры для синтеза носителей POL-P(O-*t*-Bu-Ph)<sub>3</sub> (9), POL-P(OPh)<sub>3</sub> (10), POL-BINOL (11) [88].

Включение в структуру полимера POL-PPh<sub>3</sub> стерически затрудненного Xantphos [4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен] приводит к некоторому снижению активности катализатора Rh/CPOL-PPh<sub>3</sub>&Xantphos в гидроформилировании октена-1 (100°C, 1.0 МПа), по сравнению с Rh/POL-PPh<sub>3</sub>, однако региоселективность при этом возрастает десятикратно ( $n/изо = 9$ , по сравнению с 0.8) [83]. При этом отмечается, что замена на стадии синтеза лиганда трис(4-винилфенил)фосфина на трис(фенил)винилен или дивинилбензол позволяет получать катализаторы с достаточно высокими показателями региоселективности ( $n/изо = 5.7$  и  $3.5$ , соответственно), но с еще более низкой активностью, что объясняется уменьшением концентрации фосфора в структуре полимера.

Еще больше повысить региоселективность гидроформилирования октена-1 удалось при использовании в качестве сомономера при синтезе лиганда винильного производного VIPHERNOS (BP, 6,6'-[(3,3'-ди-*трет*-бутил-5,5'-диметокси-1,1'-дифенил-2,2'-диил)бис(окси)]бис(дibenzo[*d,f*]-[1,3,2]диоксафосфепин)) [84]. Для катализатора на основе полученного сополимера (Rh/CPOL-BP&PPh<sub>3</sub>) при температуре 100°C и давлении 1.0 МПа за 4 ч общая конверсия октена-1 составила 97%, конверсия в альдегиды – 58%, а соотношение  $n/изо = 49$ . Гидроформилирование в аналогичных условиях гептена-1 приводит к такому же соотношению  $n/изо$  в при степени превращения 98% с селективностью по альдегидам 52%. Важно отметить, что при использовании в качестве субстратов интернальных алкенов (октен-2, гептен-2, бутен-2 и смесь изомерных бутенов [85]) селективность по линейному альдегиду остается очень высокой ( $n/изо = 13.3$ ,  $11.5$  и  $56.0$  соответственно). Несколько неожиданный результат получен при использовании в гидроформилировании бутена-1 катализатора на основе пористых полимерных фосфитов

POL-P(OPh)<sub>3</sub> и Rh/CPOL-BP&P(OPh)<sub>3</sub> [86] – при довольно высокой активности региоселективность оказалась ниже, чем для фосфиновых аналогов – показатель  $n/изо$  достигал 40.

Варьирование характеристик пористой структуры и концентрации фосфора в полимере путем применения в качестве сомономеров, трис(4-винилфенил)фосфина, дивинилбензола и винильных производных VIPHERNOS и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в различных комбинациях позволило авторам [87] установить, что оптимальное сочетание стерических факторов и насыщенности комплексообразующими фосфорсодержащими фрагментами достигается в полимере CPOL-BP&10PPh<sub>3</sub>. Кроме того, после нанесения родия соотношение P/Rh достигает 253.2, что способствует увеличению стабильности катализатора. С помощью методов РФЭС и EXAFS было показано, что атом родия координируется с тремя атомами фосфора (двумя из BP и одним из PPh<sub>3</sub>) и двумя атомами кислорода ацетилацетонат-аниона, при взаимодействии с синтез-газом в условиях гидроформилирования ацетилацетонат замещается в координационной сфере родия на молекулу CO и атом водорода, что соответствует структуре каталитически активного комплекса в гомогенных условиях [85, 87]. Активность катализатора Rh/CPOL-BP&10PPh<sub>3</sub> была исследована на примере гидроформилирования пропена в реакторе с фиксированным слоем, при этом даже при атмосферном давлении показатель TOF реакции достигал 360 ч<sup>-1</sup> при соотношении  $n/изо = 36$ . Увеличение давления газовой смеси до 3.0 МПа приводило к увеличению TOF до 4555 ч<sup>-1</sup> при снижении  $n/изо$  до 11.

Применение фосфитных лигандов в гидроформилировании осложняется их высокой чувствительностью к присутствию воды в реакционной системе, а поверхность пористых органических полимеров (POPs) отличается значительной сте-

пенью гидрофобности. В работе [88] была изучена гидролитическая устойчивость серии супергидрофобных полимеров, полученных авторами путем радикальной полимеризации винил-замещенных производных трифенилфосфита (рис. 5).

На примере  $\text{POL-P(O-}i\text{mpet-Bu-Ph)}_3$  было показано, что при кипячении в толуоле, содержащем 5 мас.% воды в течение 10 дней полимер не подвергался ни гидролизу, ни деструкции. Гетерогенные родиевые катализаторы, полученные на основе  $\text{POL-P(O-}i\text{mpet-Bu-Ph)}_3$  (**9**) и  $\text{POL-P(OPh)}_3$  (**10**) оказались столь же активны в гидроформилировании октена-2, как и гомогенные комплексы с соответствующими низкомолекулярными фосфитами [88]. В данном случае, как и для полимерных носителей на основе фосфиновых мономеров [82], ощутимо влияние на активность катализатора наличия пористой структуры в лиганде – комплекс родия, нанесенный на непористый полифосфит оказался намного менее активен в гидроформилировании октена-2 – в одинаковых условиях выход альдегидов для катализаторов на основе пористых лигандов-носителей приближался к количественному, тогда как для непористого полифосфита достигал лишь 62%. Родиевый комплекс, нанесенный на  $\text{POL-P(O-}i\text{mpet-Bu-Ph)}_3$  проявил активность не только в гидроформилировании линейных интернальных и циклических олефинов, но и целого ряда непредельных соединений сложного строения, в том числе – гетероатомных [89], при этом авторы показали, что даже при проведении реакции в воде, катализатор сохраняет свои свойства в течение, как минимум, 10 циклов. Зависимость выхода альдегидов от соотношения фосфор/родий в катализаторе носит колоколообразный характер; оптимальные показатели как по активности, так и по стабильности катализатора наблюдаются при девятикратном избытке фосфитных групп по отношению к металлу.

Еще одна разновидность пористых органических лигандов для гетерогенизации родиевых катализаторов гидроформилирования ( $\text{CPO-L-VPa&PPh}_3$ ) была получена при сольвотермической сополимеризации трис(4-винилфенил)фосфина и винильного замещенного фосфорамидатного лиганда (VPa) [89]. Катализатор  $\text{Rh/CPO-L-VPa&PPh}_3$  при гидроформилировании гексена-1 сохранял активность в течение 10 циклов использования, при этом общая конверсия составила 90% с селективностью по альдегиду 87.8% и соотношением *n/изо* 50.1. В гидроформилировании дифенилацетилена этот катализатор оказался не только высокоселективным по отношению к образованию  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов (79%), но и стереоспецифичным по отношению к *E*-изомеру ( $E/Z = 160$ ) [90]. При замене фрагмента VPa в структуре полимера на более стерически затрудненный BINAP, выход

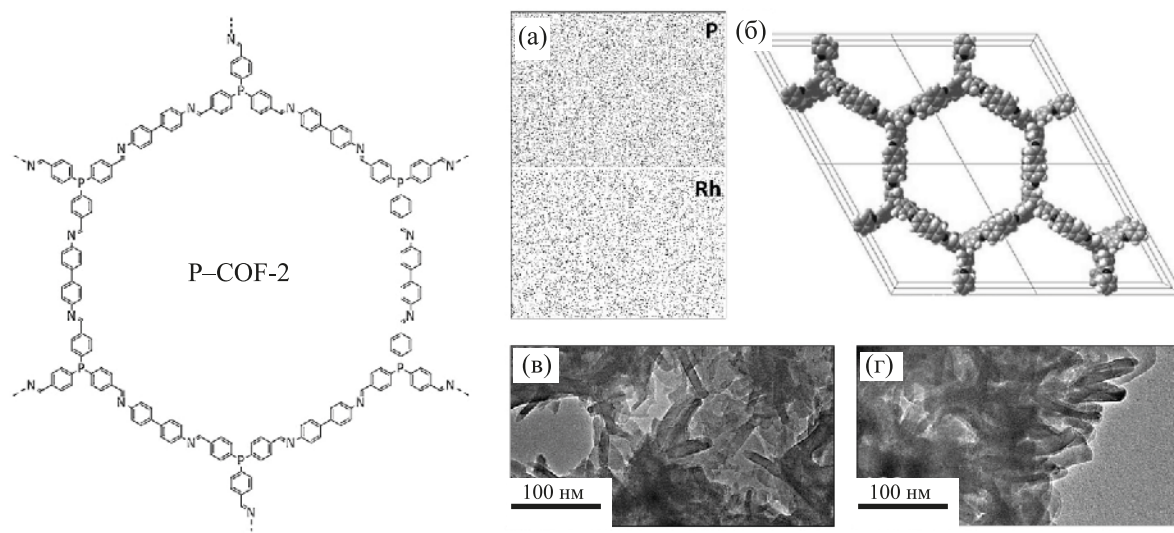
$\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов еще выше (90%), но региоселективность снижается ( $E/Z = 60$ ). Каталитическая активность  $\text{Rh/POL-BINAPa&PPh}_3$  была исследована также в гидроформилировании целого ряда симметричных и несимметричных алкинов, при этом выходы составили 61–89%, а соотношение *E/Z* в большинстве случаев составило 40/1 [90].

Стоит упомянуть также о другом виде фосфорсодержащих полиароматических сеток, которые могут быть использованы в гидроформилировании – так называемых KAPs (Knitting Aryl Polymers) [91], которые получают при помощи реакции поликонденсации трифенилфосфина и различных ароматических углеводородов (бензола, толуола, бифенила, 1,3,5-трифенилбензола) с диметилацеталем формальдегида. Эти материалы имеют высокую площадь поверхности (524–723 м<sup>2</sup>/г), родиевые катализаторы на их основе сохраняют первоначальный уровень активности как минимум в трех последовательных реакциях, однако они не обладают региоселективностью, характерной для фосфиновых комплексов родия (отношение *n/изо* составляет 0.51–0.83 для олефинов  $\text{C}_6\text{--C}_{13}$ ).

В работе [92] описаны примеры использования гетерогенных родиевых катализаторов на основе фосфорсодержащих ковалентных органических каркасов (P-COFs) в гидроформилировании стирола. Каркасы были синтезированы по реакции Шиффа, строение и некоторые структурные характеристики материала P-COF-2 приведены на рис. 6. Авторы отмечают высокую степень кристалличности и пористости материалов: площадь поверхности материала P-COF-2 [на основе трис(4-формилфенил)фосфана и бензидина] достигала 2387 м<sup>2</sup>/г, а объем пор – 4.22 см<sup>3</sup>/г, что превосходит параметры известных пористых органических полимеров на основе трифенилфосфина. Параметр TOF для катализаторов  $\text{Rh-P-COFs}$  в гидроформилировании стирола при температуре 100°C и давлении синтез-газа в 2.0 МПа характеризуется значениями порядка 2000–3000 ч<sup>-1</sup>, и катализатор сохраняет активность как минимум в пяти повторных экспериментах. Региоселективность реакции, выраженная значением *n/изо*, для стирола составила 1.0, для линейных алкенов – гексена-1 и октена-1 – 1.1.

Таким образом, в качестве вывода по данному разделу, следует отметить, что в области разработки гетерогенных катализаторов для гидроформилирования на основе пористых органических полимеров достигнут определенный успех: использование многочисленных современных методов физико-химического анализа позволяет исследовать параметры новых каталитических систем, что открывает путь к их регулированию. Устанавливается взаимосвязь фундаментальных параметров





**Рис. 6.** Структура материала P-COF-2: а – распределение атомов фосфора и родия, установленное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS mapping); б – визуализация фрагмента предполагаемой гексагональной кристаллической решетки материала; в и г – микрофотографии ПЭМ материала P-COF-2 и катализатора Rh-P-COF-2, соответственно.

гетерогенных катализаторов гидроформилирования с их поведением в каталитических процессах, определяются новые области применения систем такого типа, в том числе, для осуществления реакций тонкого органического синтеза. Известно также о получении образца формованного (гранулированного) родиевого катализатора на основе фосфорсодержащего пористого полимера для полупромышленных испытаний в процессе гидроформилирования линейных алкенов на установке непрерывного типа [93].

#### ПРОЧИЕ ПОЛИМЕРЫ В ГЕТЕРОГЕННОМ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИИ

Полимеры, содержащие фосфиновые и фосфитные фрагменты, по праву занимают первое место среди полимерных материалов, на основе которых разрабатываются катализаторы гидроформилирования, как по достигнутым на настоящий момент показателям активности и селективности таких катализаторов, так и по количеству посвященных им работ. Данная ситуация полностью соответствует положению комплексов фосфорсодержащих лигандов в гомогенном гидроформилировании. Следующим по значимости гетероатомом в составе полимеров для создания катализаторов гидроформилирования можно назвать азот. Нередко создание азотсодержащих и фосфорсодержащих полимерных катализаторов идет параллельно. Так, авторы работ [71, 72], где полимерные фосфорсодержащие фрагменты прививались на полипропилен с помощью  $\gamma$ -излучения, создали аналогичные

материалы с использованием винилпиридина [94] и получили на его основе кобальтовый катализатор, успешно использованный в гидроформилировании гексена-1. Группой, занимавшейся разработкой акриловых сополимеров фосфиновых мономеров [69, 70], был синтезирован сшитый сополимер 2-винилпиридина, метилакрилата и этилендиакрилата [95] и создан родиевый катализатор, который использовался для гидроформилирования пропилена в проточном реакторе. Активность катализатора снижалась с течением времени, что сопровождалось изменением окраски частиц – авторы предполагают, что родий мог восстанавливаться и переходить в металлическую форму во время реакции. Сообщается и об использовании хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола для создания материала, содержащего положительно заряженные группы  $-NR_3^+$  с кватернизованными атомами азота, который с их помощью удерживает на своей поверхности анионы  $[HOs_3(CO)_{11}]^-$  и  $[HFe_3(CO)_{11}]^-$  [96]. Эти довольно нестандартные катализаторы также применялись в гидроформилировании, однако демонстрировали невысокую активность и существенные потери металлов за счет вымывания.

Родиевые катализаторы были созданы на основе сополимеров винилпиридина с дивинилбензолом [97] и стирола с *N*-пирролидинпиридином [98], они также использовались в гидроформилировании олефинов и демонстрировали сравнительно высокую активность в изученных условиях. Сообщалось о гидроформилировании на родиевых катализаторах на основе природных азотсодержа-

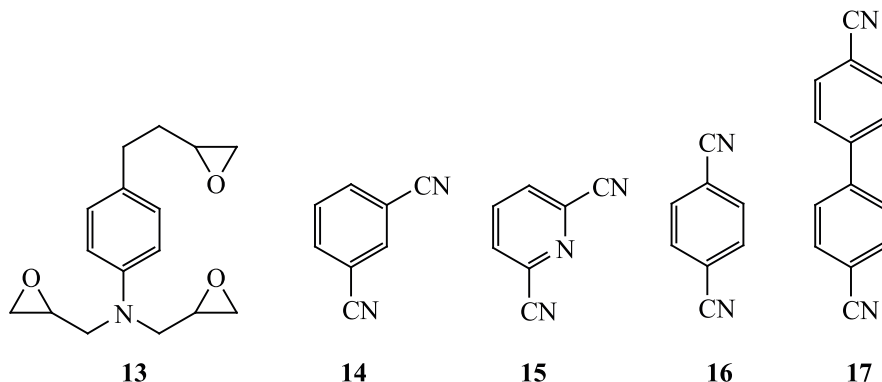


Рис. 7. Азотсодержащие мономеры для синтеза пористых ароматических каркасов.

ших полимеров хитина и хитозана [99]. Катализатор на основе модифицированного пиридиновыми фрагментами хитозана описан в работе [66], однако по активности в гидроформилировании уступает фосфорному аналогу. Из мономера **13** (рис. 7) была получена эпоксидная смола [100], причем комплекс родия использовался в качестве инициатора полимеризации, поэтому отдельной процедуры нанесения металла не требовалось. После первого цикла активность катализатора снизилась, однако в последующих четырех циклах конверсия и селективность оставались неизменными.

Пористые органические каркасы, синтезированные из азотсодержащих мономеров **14–17** (рис. 7), также могут быть использованы в родиевом гидроформилировании [101]. Они характеризуются высокими значениями площади поверхности (1690–1859 м<sup>2</sup>/г). Хотя катализаторы на их основе по активности уступают гомогенным аналогам, некоторые из них превосходят катализатор Rh/C по данному показателю и сохраняют активность в течение 4–5 последовательных реакций. Стоит добавить, что POPs на основе 6,6'-дивинил-2,2'-бипиридина успешно использовались для получения родиевого катализатора родственного гидроформилированию процесса – карбонилирования метанола [102].

Из хлорированного сополимера стирола и дивинилбензола получали материалы с метилимидазолиевыми фрагментами, которые при нанесении родия образуют *N*-гетероциклические карбениевые комплексы (NHC–Rh) [103]. Синтезированные таким образом катализаторы продемонстрировали высокую активность и региоселективность в гидроформилировании гексена-1 (*n/изо* 3.5–7.0), кроме того, они сохраняют активность в серии нескольких последовательных реакций.

Следует также упомянуть, что азотсодержащие материалы открывают ряд новых возможностей для каталитических систем на основе родия. Комплексы родия с третичными аминами способны катализировать тандемное гидроформилирование

гидрирование олефинов с образованием спиртов. Данная реакция интересна с точки зрения химического производства, т.к. значительная часть получаемых в мире альдегидов далее перерабатывается в спирты. Этой реакции с участием полимерных азотсодержащих материалов посвящены работы [104–106]. Различные полимеры, использованные в них, содержат аминогруппы, пиридиновые, цианидные и цианатные фрагменты. Другое специфическое применение родиевого катализатора на основе азотсодержащего полимера [поли(4-винилпиридина)] – гидроформилирование в условиях реакции водяного газа [107], когда синтез-газ для гидроформилирования образуется *in situ* из монооксида углерода и воды.

Известно использование серосодержащих полимеров для синтеза родиевых катализаторов гидроформилирования [108]. Также интересным направлением является создание катализаторов на основе металлорганических каркасов (MOF), известно применение родиевых катализаторов, иммобилизованных на MOF, содержащих цинк [109–111] и хром [112, 113]. Региоселективность этих катализаторов, как правило, невысока, но их удается использовать многократно. Авторы работы [113] полагают, что в изучаемой ими системе гидроформилирование проходит в условиях гомогенного катализа: родий под давлением синтез-газа переходит в жидкую фазу в виде гидридокарбонил родия, а после сброса давления снова координируется с носителем.

В качестве отдельной группы катализаторов гидроформилирования на основе полимеров можно выделить катализаторы, полученные из ионно-обменных смол, где металл удерживается на полимерной подложке за счет электростатических взаимодействий. В работах, где используются анионообменные смолы (в основном типа Amberlyst), как правило, родий наносится на полимер в форме комплекса с TPPTS [114, 115] или TPPMS (натриевая соль моносульфированного трифенилфосфина) [97, 116]. Полученные катализаторы используют

для гидроформилирования в полярных растворителях (спиртах), они демонстрируют стабильную работу в ряде последовательных реакций. С их помощью осуществлена тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации [116]. Известно и применение катионнообменных смол. Авторы [117] родий на катионнообменную смолу *Nafion* наносили из раствора  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ . В других работах описано применение более сложного подхода, при котором сначала получали комплексы родия с лигандами, содержащими аминогруппы, впоследствии взаимодействовавшие с Н-формами катионнообменных смол [118, 119]. Катализаторы также сохраняли активность в сериях последовательных реакций, однако, их активность была невелика, как и селективность катализируемой ими реакции по *n*-альдегидам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в обзоре рассмотрены подходы к получению гетерогенных катализаторов на основе органических полимеров для реакции гидроформилирования, в том числе – асимметрического, систематизированы данные по применению рассмотренных катализаторов в гидроформилировании различных непредельных соединений. Охарактеризована взаимосвязь между строением катализаторов и их поведением в каталитических процессах – активностью, селективностью, механической и термической устойчивостью и стабильностью по отношению к вымыванию металла в жидкую фазу. Отмечено, что родиевые катализаторы на основе пористых органических полимеров имеют наилучшие показатели по указанным выше критериям, и это позволяет сделать вывод о перспективности их использования для разработки новых процессов оксо-синтеза с применением гетерогенных катализаторов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50099

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жучков Денис Петрович, студент, <https://orcid.org/0000-0001-8480-0723>

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>

Теренина Мария Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID – 0000-0002-4336-9786

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0002-6580-1082

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-1603-8957

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID – 0000-0003-4727-954X

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Börner A., Franke R.* Hydroformylation. Fundamentals, processes, and applications in organic synthesis. Vol. 2: John Wiley & Sons, 2016. 736 p.
2. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–460 [*Gorbinov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2015. V. 55. P. 587–603.]
3. *Kuntz E.* Homogeneous catalysis ... in water // *Chemtech.* 1987. V. 17. № 9. P. 570–575.
4. *Han D., Li X., Zhang H., Liu Zh., Li J., Li C.* Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts // *J. Catal.* 2006. V. 243. № 2. P. 318–328.
5. *Zhou W., He D.* Lengthening alkyl spacers to increase SBA-15-anchored Rh-P complex activities in 1-octene hydroformylation // *Chem. Commun.* 2008. V. 44. P. 5839–5841.
6. *Li, X., Ding Yu, Jiao G., Li J., Lin R., Gong L., Yan L., Zhu H.* A new concept of tethered ligand-modified Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydroformylation with high stability // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 353 № 2. P. 266–270.
7. *Neves Á.C.B., Calvete M.J.F., Pinho e Melo T.M.V.D., Pereira M.M.* Immobilized catalysts for hydroformylation reactions: a versatile tool for aldehyde synthesis // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. V. 32. P. 6309–6320.
8. *Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R.* Hydroformylation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 111. № 3. P. 203–237.
9. *Oresmaa, L., Moreno M.A., Jakonen M., Suvanto S., Haukka M.* Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer  $[\text{Ru}(\text{CO})_{(4)}]_{(n)}$  in 1-hexene hydroformylation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 353. № 1. P. 113–116.
10. *Chansarkar, R., Kelkar A.A., Chaudhari A.A.* Hydroformylation of 1,4-diacetoxy-2-butene using  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  tethered on alumina as a catalyst:

- kinetic study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 21. P. 9479–9489.
11. Román-Martínez M.C., Díaz-Auñón J.A., Salinas-Martínez de Lecea C., Alper H. Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon – an effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 213. № 2. P. 177–182.
  12. Zhao Y.-H., Zhang Y.-F., Wu Zh.-K., Bai Sh.-L. Synergic enhancement of thermal properties of polymer composites by graphene foam and carbon black // *Compos. Part B: Eng.* 2016. V. 84. P. 52–58.
  13. Xue X., Song Y., Xu Y., Wang Y. A high-performance and long-lived Rh nanocatalyst for hydroformylation of styrene // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 6640–6643.
  14. Tan M., Yuang G., Wang T., Vitidsant T., Li J., Wei Q., Ai P., Wu M., Zheng J., Tsubaki N. Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 1162–1172.
  15. Ma Y., Fu J., Gao Zh., Zhang L., Li Ch., Wang T. Dicyclopentadiene hydroformylation to value-added fine chemicals over magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-supported co-rh bimetallic catalysts: effects of cobalt loading // *Catalysts*. 2017. V. 7(4). Article 103.
  16. Shätz A., Reiser O., Stark W.J. Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 8950–8967.
  17. Tan M., Ishikuro Yu., Hosoi Yu., Yamane N., Ai P., Zhang P., Yuang G., Wu M., Yang R., Tsubaki N. PPh<sub>3</sub> functionalized Rh/rGO catalyst for heterogeneous hydroformylation: Bifunctional reduction of graphene oxide by organic ligand // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 330. P. 863–869.
  18. Jagtap S.A., Bhosale M.A., Sasaki T., Bhanage B.M. Rh/Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic application as a heterogeneous catalyst in hydroformylation reaction // *Polyhedron*. 2016. V. 120. P. 162.
  19. Luo L., Li H., Peng Y., Feng C., Zeng J. Rh-Based Nanocatalysts for heterogeneous reactions // *ChemNanoMat*. 2018. V. 4. P. 451–466.
  20. Su P., Liu X., Chen Y., Liu H., Zhu B., Zhang Sh., Huang W. Synthesis and characterization of rh/b-tnts as a recyclable catalyst for hydroformylation of olefin containing –CN functional group // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. Art. № 755.
  21. Zhang X., Lu J., Jin L., Wei M. Preparation of Rh-TPPTS complex intercalated layered double hydroxide and influences of host and guest compositions on its catalytic performances in hydroformylation reaction // *Chin. Sci. Bull.* 2008. V. 53. № 9. P. 1329–1336.
  22. Liu C., Zhang J., Liu H., Qiu J., Zhang X. Heterogeneous ligand-free rhodium oxide catalyst embedded within zeolitic microchannel to enhance regioselectivity in hydroformylation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. V. 47. P. 21285–21295.
  23. Kim T., Celik F. E., Hanna D. G., Shylesh S., Werner S., Bell A.T. Gas-phase hydroformylation of propene over silica-supported PPh<sub>3</sub>-modified rhodium catalysts // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 299–307.
  24. Zhang X., Lu S., Zhong M., Zhao Y., Yang Q. Rh-PPh<sub>3</sub>-polymer@mesosilica composite catalyst for the hydroformylation of 1-octene // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. № 2. P. 168–174.
  25. van Leeuwen P.W.N.M., Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C. Xantphos-based, silica-supported, selective, and recyclable hydroformylation catalysts: a review // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 182–183. P. 107–123.
  26. Sandee A.J., Reek J.N.H., Kamer P.C., van Leeuwen P.W.N.M. A silica-supported, switchable, and recyclable hydroformylation-hydrogenation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 8468–8476.
  27. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Yu., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New heterogeneous Rh-containing catalysts immobilized on a hybrid organic-inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 26566–26575.
  28. Cunillera A., Blanco C., Gual A., Marinkovic J.M., Garcia-Suarez E.J., Riisager A., Claver C., Ruiz A., Godard C. Highly efficient Rh-catalysts immobilised by  $\pi$ - $\pi$  stacking for the asymmetric hydroformylation of norbornene under continuous flow conditions // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 2195–2205.
  29. Such-Basanez I., Salinas-Martínez de Lecea C., Roman-Martínez M.C. Ligand tethering by ion-exchange for the immobilization of homogeneous catalysts // *Curr. Catal.* 2012. V. 1. P. 100–106.
  30. Weiß A., Giese M., Lijewski M., Franke R., Wasserscheid P., Haumann M. Modification of nitrogen doped carbon for SILP catalyzed hydroformylation of ethylene // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5562–5571.
  31. Arhancet J.P., Davis M.E., Merola J.S., Hanson B.E. Hydroformylation by supported aqueous-phase catalysis – a new class of heterogeneous catalysts // *Nature*. 1989. V. 339. №. 6224. P. 454–455.
  32. Amsler J., Sarma B.B., Agostini G., Prieto G., Plessow Ph.N., Studt F. Prospects of heterogeneous hydroformylation with supported single atom catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 5087–5096.
  33. Lang R., Li T., Matsumura D., Miao S., Ren Y., Cui Y., Tan Y., Qiao B., Li L., Wang A. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> // *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 16054–16058.
  34. Wang L., Zhang W., Wang S., Gao Z., Luo Z., Wang X., Zeng R., Li A., Li H., Wang M. Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst // *Nature Commun.* 2016. V. 7. Art. №. 14036.
  35. Liu Sh., Dai X., Wang H., Shi F. Organic ligand-free hydroformylation with Rh particles as catalyst (dagger) // *Chin. J. Chem.* 2019. V. 38. P. 139–143.
  36. Srivastava A.K., Ali M., Siangwata S., Satrawala N., Smith G.S., Joshi R.K. Multitasking FeOCN composite as an economic, heterogeneous catalyst for 1-octene

- hydroformylation and hydration reactions // *Asian J. Org. Chem.* 2020. V. 9. P. 377–384.
37. Hanf S., Rupflin L.A., Gläser R., Schunk S.A. Current state of the art of the solid Rh-based catalyzed hydroformylation of short-chain olefins // *Catalysts* 2020. V. 10. P. 510.
38. Джардималиева Г.И., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е., Уфлянд И.Е. Полимер-иммобилизованные кластеры и наночастицы металлов в катализе // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 2. С. 195–224 [Dzhardimalieva G. I., Zharmagambetova A.K., Kudaibergenov S.E., Uflyand I.E. Polymer-immobilized clusters and metal nanoparticles in catalysis // *Kinetics and Catalysis.* 2020. V. 61. № 2. P. 198–223.]
39. Čapka M., Svoboda P., Černý M., Hetflejš J. Hydrogenation, hydrosilylation and hydroformylation of olefins catalysed by polymer-supported rhodium complexes // *Tetrahedron Lett.* 1971. № 50. P. 4787–4790.
40. Pittman C.U., Hanes R.M. Unusual selectivities in hydroformylations catalyzed by polymer-attached  $(PPh_3)_3RhH(Co)$  // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 5402–5405.
41. Lang W.H., Jurewicz A.T., Haag W.O., Whitehurst D.D., Rollmann L.D. Rhodium elution from polymer-bonded hydroformylation catalysts // *J. Organomet. Chem.* 1977. V. 134. P. 85–94.
42. Pittman C.U., Honnick W.D., Yang J.J. Hydroformylation of methyl-methacrylate catalyzed by homogeneous and polymer-attached rhodium complexes // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. № 4. P. 684–689.
43. Pittman C.U., Hirao A. Hydroformylation catalyzed by cis-chelated rhodium complexes – extension to polymer-anchored cis-chelated rhodium catalysts // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. № 4. P. 640–646.
44. Terreros P., Pastor E., Fierro J.L.G. Hept-1-Ene Hydroformylation on phosphinated polystyrene-anchored rhodium complexes // *J. Mol. Cat.* 1989. V. 53. P. 359–369.
45. Kalck P., De Oliveira E.L., Queau R., Peyrille B. Dinuclear rhodium complexes immobilized on functionalized diphenylphosphino-(styrene-divinylbenzene) resins giving high selectivities for linear aldehydes in hydroformylation reactions // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 433. P. 4–8.
46. Pittman C.U., Wilemon G.M. 1-Pentene hydroformylation catalyzed by polymer-bound ruthenium complexes // *J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 1901–1905.
47. De-An C., Pittman C.U. 2-Pentene hydroformylation catalyzed by polymer-anchored versus homogeneous cobalt complexes – the effect of chelating phosphine // *J. Mol. Cat.* 1983. V. 21. P. 405–414.
48. Ro K.S., Woo S.I. Hydroformylation of propylene catalyzed over polymer-immobilized  $RhCl(Co)(PPh_3)_2$  – effect of cross-link ratio and ftir study // *J. Mol. Cat.* 1990. V. 61 P. 27–39.
49. Ro K.S., Woo S.I. Aqueous phase hydroformylation of propene catalyzed over rhodium complexes immobilized on the poly(styrene-divinylbenzene) copolymer containing  $CH_2P(C_6H_4SO_3H)_2$  groups // *Appl. Cat.* 1991. V. 69. P. 169–175.
50. Wang Y., Lei Z. Polymer-supported clusters for olefin hydroformylation // *React. Pol.* 1991. V. 15. P. 85–88.
51. Fritschel S.J., Ackerman J.J.H., Keyser T., Stille J.K. Transition-metal-catalyzed asymmetric organic-synthesis via polymer-attached optically-active phosphine-ligands. 4. Asymmetric hydroformylation // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. № 18. P. 3152–3157.
52. Pittman C.U., Kawabata Y., Flowers L.I. Asymmetric hydroformylation using homogeneous and polymer-bound chiral platinum catalysts // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. № 9. P. 473–474.
53. Parrinello G., Deschenaux R., Stille J.K. Platinum-catalyzed asymmetric hydroformylation with a polymer-attached optically-active phosphine ligand // *J. Org. Chem.* 1986. V. 51. P. 4189–4195.
54. Parrinello G., Stille J.K. Asymmetric hydroformylation catalyzed by homogeneous and polymer-supported platinum complexes containing chiral phosphine-ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 7122–7127.
55. Stille J.K., Parrinello G. Asymmetric hydroformylation of styrene by polymer-supported catalysts – platinum tin chloride supported on polymer-bound chiral phosphines // *J. Mol. Cat.* 1983. V. 21. P. 203–210.
56. Nozaki K., Itoi Y., Shibahara F., Shirakawa E., Ohta T., Takaya H., Hiyama T. Asymmetric hydroformylation of olefins in a highly cross-linked polymer matrix // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 16. P. 4051–4052.
57. Nozaki K., Shibahara F., Hiyama T. Vapor-phase asymmetric hydroformylation // *Chem. Lett.* 2000. V. 29, № 6. P. 694–695.
58. Shibahara F., Nozaki K., Hiyama T. Solvent-free asymmetric olefin hydroformylation catalyzed by highly cross-linked polystyrene-supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 28. P. 8555–8560.
59. Shibahara F., Nozaki K., Matsuo T., Hiyama T. Asymmetric hydroformylation with highly crosslinked polystyrene-supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) complexes: The effect of immobilization position // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. V. 12. № 14. P. 1825–1827.
60. Uozumi Y., Nakazono M. Amphiphilic resin-supported rhodium-phosphine catalysts for C–C bond forming reactions in water // *Adv. Synth. Catal.* 2002. V. 344. P. 274–277.
61. Adint T.T., Landis C.R. Immobilized bis-diazaphospholane catalysts for asymmetric hydroformylation // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 7943–7953.
62. Tenn W.J., Singley R.C., Rodriguez B.R., Della Mea J.C. Reactive separation of dilute ethylene by hydroformylation using slurried rhodium catalysts on

- phosphinated resins and silica // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1323–1327.
63. Fujita S.-I., Akihara S., Fujisawa S., Arai M. Hydroformylation of 1-hexene using polymer-supported rhodium catalysts in supercritical carbon dioxide // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 268. P. 244–250.
  64. Ricken S., Osinski P. W., Eilbracht P., Haag R. A new approach to dendritic supported NIXANTPHOS-based hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 257. P. 78–88.
  65. Verheyen T., Santillo N., Marinelli D., Petricci E., De Borggraeve W. M., Vaccaro L., Smet M. An effective and reusable hyperbranched polymer immobilized rhodium catalyst for the hydroformylation of olefins // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1. P. 1496–1504.
  66. Makhubela B. C. E., Jardine A., Smith G. S. Rh(I) complexes supported on a biopolymer as recyclable and selective hydroformylation catalysts // *Green Chem.* 2012. V. 14. P. 338–347.
  67. Koç F., Michalek F., Rumi L., Bannwarth W., Haag R. Catalysts on functionalized polymer chips (PC) as recyclable entities // *Synth.* 2005. № 19. P. 3362–3372.
  68. Bryant D. E., Kilner M. Hydroformylation studies using Nafion supported rhodium based homogeneous catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 193. P. 83–88.
  69. Heinrich B., Hjortkjaer J. Poly(trimethylolpropane) trimethacrylate-bound rh-phosphine complexes as catalysts in continuous gas-phase hydroformylation of propene // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 81. P. 333–347.
  70. Anderson C., Nikitidis A., Hjortkjaer J., Heinrich B. Continuous liquid-phase hydroformylation of 1-hexene with a poly-TRIM bound rhodium-phosphine complex // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 96. P. 345–354.
  71. Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N. Gamma-radiation-produced supported metal-complex catalysts. 4. Rhodium(I) hydroformylation catalysts supported on phosphinated polypropylene // *J. Mol. Catal.* 1982. V. 16. P. 363–383.
  72. Hartley F. R., Murray S. G., Sayer A. T. Gamma-radiation-produced supported metal-complex catalysts. 7. The influence of the solvent used during radiation grafting on the catalytic properties of supported rhodium(I)-phosphine hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal.* 1986. V. 38. P. 295–308.
  73. Zeelie T. A., Root A., Krause A. O. I. Rh/fibre catalyst for ethene hydroformylation: catalytic activity and characterisation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 285. P. 96–109.
  74. Kramer S., Bennedsen N. R., Kegnæs S. Porous organic polymers containing active metal centers as catalysts for synthetic organic chemistry // *ACS Catalysis.* 2018. V. 8 № 8. P. 6961–6982.
  75. Sun Q., Jiang M., Shen Z., Jin Y., Pan S., Wang L., Meng X., Chen W., Ding Y., Li J., Xiao F.-S. Porous organic ligands (POLs) for synthesizing highly efficient heterogeneous catalysts // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 11844–11847.
  76. Jiang M., Yan L., Ding Y., Sun Q., Liu J., Zhu H., Lin R., Xiao F., Jiang Z., Liu J. Ultrastable 3V-PPh<sub>3</sub> polymers supported single Rh sites for fixed-bed hydroformylation of olefins // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. V. 404. P. 211–217.
  77. Ren Z., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. A highly efficient single site Rh-POL-PPh<sub>3</sub> catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *Mol. Catal.* 2017. V. 442. P. 83–88.
  78. Jiang M., Yan L., Sun X., Lin R., Song X., Jiang Z., Ding Y. Effect of different synthetic routes on the performance of propylene hydroformylation over 3V-PPh<sub>3</sub> polymer supported Rh catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2015. V. 116. P. 223–234.
  79. Sun Q., Dai Z., Meng X., Xiao F.-S. Enhancement of hydroformylation performance via increasing the phosphine ligand concentration in porous organic polymer catalysts // *Catal. Today.* 2017. V. 298. P. 40–45.
  80. Sun Q., Dai Z., Liu X., Sheng N., Deng F., Meng X., Xiao F.-S. Highly efficient heterogeneous hydroformylation over Rh-metalated porous organic polymers: synergistic effect of high ligand concentration and flexible framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137 (15). P. 5204–5209.
  81. Wang T., Wang W., Lyu Y., Xiong K., Li C., Zhang H., Zhan Z., Jiang Z., Ding Y. Porous Rh/BINAP polymers as efficient heterogeneous catalysts for asymmetric hydroformylation of styrene: Enhanced enantioselectivity realized by flexible chiral nanopockets // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38. № 4. P. 691–698.
  82. Li C., Sun K., Wang W., Yan L., Sun X., Wang Y., Xiong K., Zhan Z., Jiang Z., Ding Y. Xantphos doped Rh/POPs-PPh<sub>3</sub> catalyst for highly selective long-chain olefins hydroformylation: Chemical and DFT insights into Rh location and the roles of Xantphos and PPh<sub>3</sub> // *J. Catal.* 2017. V. 353. P. 123–132.
  83. Li C., Xiong K., Yan L., Jiang M., Song X., Wang T., Chen X., Zhan Z., Ding Y. Designing highly efficient Rh/CPOL-bp&PPh<sub>3</sub> heterogeneous catalysts for hydroformylation of internal and terminal olefins // *Catal. Sci. Tech.* 2016. V. 6. P. 2143–2149.
  84. Wang Y., Yan L., Li C., Jiang M., Wang W., Ding Y. Highly efficient porous organic copolymer supported Rh catalysts for heterogeneous hydroformylation of butenes // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 551. P. 98–105.
  85. Wang Y., Yan L., Li C., Jiang M., Zhao Z., Hou G., Ding Y. Heterogeneous Rh/CPOL-BP&P(OPH)<sub>(3)</sub> catalysts for hydroformylation of 1-butene: The formation and evolution of the active species // *J. Catal.* 2018. V. 368. P. 197–206.
  86. Li C., Yan L., Lu L., Xiong K., Wang W., Jiang M., Liu J., Song X., Zhan Z., Jiang Z. Single atom dispersed Rh-biphosphos&PPh<sub>3</sub>@porous organic copolymers: highly efficient catalysts for continuous fixed-bed hydroformylation of propene // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 2995–3005.
  87. Sun Q., Aguila B., Verma G., Liu X., Dai Z., Deng F., Meng X., Xiao F.-S., Ma S. Superhydrophobicity: constructing homogeneous catalysts into superhydrophobic porous frameworks to protect them from hydrolytic degradation // *Chem.* 2016. V. 1. № 4. P. 628–639.

88. Tang Y., Dong K., Wang S., Sun Q., Meng X., Xiao F.-S. Boosting the hydrolytic stability of phosphite ligand in hydroformylation by the construction of superhydrophobic porous framework // *Mol. Catal.* 2019. V. 474. Art. № 110408.
89. Jia X., Liang Z., Chen J., Lv J., Zhang K., Gao M., Zong L., Xie C. Porous organic polymer supported rhodium as a reusable heterogeneous catalyst for hydroformylation of olefins // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 7. P. 2147–2150.
90. Liang Z., Chen J., Chen X., Zhang K., Lv J., Zhao H., Zhang G., Xie C., Zong L., Jia X. Porous organic polymer supported rhodium as a heterogeneous catalyst for hydroformylation of alkynes to alpha,beta-unsaturated aldehydes // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 13721–13724.
91. Jiang M., Ding Y., Yan L., Song X., Lin R. Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins // *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. P. 1456–1464.
92. Liu, Y., Dikhtiarenko, A., Xu, N., Sun, J., Tang, J., Wang, K., Xu, B., Tong, Q., Heeres, H.J., He, S., Gascon, J., Fan, Y. Triphenylphosphine-Based Covalent Organic Frameworks and Heterogeneous Rh–P–COFs Catalysts // *Chem. Eur. J.* 2020. Accepted Author Manuscript. doi 10.1002/chem.202002150
93. Li C., Wang W., Yan L., Ding Y. A mini review on strategies for heterogenization of rhodium-based hydroformylation catalysts // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017. V. 12. P. 113–123.
94. Hartley F.B., McCaffrey D.J.A., Murray S.G., Nicholson P.N., Heinrich B., Chen Y., Hjortkjaer J. Poly(Trimethylolpropane)Trimethacrylate-Bound Rh-Phosphine Complexes As Catalysts In Continuous Gas-Phase Hydroformylation Of Propene // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 80. P. 333–347.
95. Heinrich B., Chen Y., Hjortkjaer J. Gas-Phase Hydroformylation Of Propene Catalyzed By A Polymer Bound Rhodium(I) Complex // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 80. P. 365–375.
96. Marrakchi H., Effa J.-B. N., Haimeur M., Lieto J., Aune J.-P. Polymer-Supported Anionic Tri-Osmium and Tri-Iron Cluster Catalysts For Alkene Hydroformylation // *J. Mol. Catal.* 1985. V. 30. P. 101–109.
97. Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support // *Cat. Today.* 1997. V. 36. P. 357–364.
98. Терехова Г.В., Колесниченко Н.В., Алиева Е.Д., Маркова Н.А., Трухманова Н.И., Сливинский Е.В., Платэ Н.А. Гидроформилирование олефинов в присутствии родийкарбонильных катализаторов, иммобилизованных на полимерных пирролидинопиридинах // *Изв. Акад. наук. Серия хим.* 1996. № 7. С. 1673–1675 [Terekhova G.V., Kolesnichenko N.V., Alieva E.D., Markova N.A., Trukhmanova N.I., Slivinsky E.V., Plate N.A. Hydroformylation of olefins in the presence of rhodium carbonyl catalysts immobilized on polymeric pyrrolidinopyridines // *Russ. Chem. Bull.* V. 45. 1996. № 7. P. 1583–1585.]
99. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В. Полимерные родийсодержащие катализаторы в реакциях гидроформилирования олефинов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2004. № 11. С. 2346–2351 [Slivinskii E.V., Kolesnichenko N.V. Polymeric rhodium-containing catalysts in olefin hydroformylation // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2004. V. 53. № 11. P. 2449–2454.]
100. Artner J., Bautz H., Fan F., Habicht W., Walter O., Döring M., Arnold U. Metal-doped epoxy resins: Easily accessible, durable, and highly versatile catalysts // *J. Catal.* 2008. V. 255. P. 180–189.
101. Pilaski M., Artz J., Islam H.-U., Beale A.M. N-containing covalent organic frameworks as supports for rhodium as transition-metal catalysts in hydroformylation reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 227. P. 219–227.
102. Ren Z., Liu Y., Lyu Y., Song X., Zheng C., Feng S., Jiang Z. Single-atom Rh based bipyridine framework porous organic polymer: A high active and superb stable catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 249–256.
103. Gil W., Boczoń K., Trzeciak A.M., Ziółkowski J.J., Garcia-Verdugo E., Luis S.V., Sans V. Supported N-heterocyclic carbene rhodium complexes as highly selective hydroformylation catalysts // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2009. V. 309. P. 131–136.
104. Hunter D.L., Moore S.E. Deactivation of rhodium hydroformylation catalysts on amine functionalized organic supports // *Appl. Catal.* 1985. V. 19. P. 275–285.
105. Kaneda K., Kuwahara H., Imanaka T. New polymer-bound rh carbonyl cluster catalysts containing 2 functional ligands for hydrohydroxymethylation of olefins // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 72. L27–30.
106. Corain B., Bosato M., Zecca M. Direct synthesis of alcohols from N-olefins and syngas in the liquid-phase catalyzed by rhodium supported on cross-linked acrylic resins // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 73. P. 23–41.
107. Mdleleni M.M., Rinker R.G., Ford P.C. The hydrogenation and hydroformylation of alkenes as catalyzed by polymer-anchored rhodium trichloride under water gas shift reaction conditions // *Inorg. Chem. Acta.* 1998. V. 270. P. 345–352.
108. Zong H. J., Guo X. Y., Tang Q., Jin Y., Li Y.J., Jiang Y.Y. Studies On The Synthesis Of Sulfur-Containing Polymer Rhodium Complexes And Their Use As Catalysts For Hydroformylation // *J. Macromol. Sci. – Chem.* 1987. V. 24. P. 277–288.
109. Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Lund H., Kragl U., Schneider M., Fulda G. Influence of the textural properties of Rh/MOF-5 on the catalytic properties in the hydroformylation of ole-

- fins // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 154. P. 100–106.
110. *Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Radnik J., Kragl U., Fulda G., Janiak C., Tuyen N.D.* Hydroformylation of olefins over rhodium supported metal-organic framework catalysts of different structure // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 177. P. 135–142.
111. *Hou C., Zhao G., Ji Y., Niu Z., Wang D., Li Y.* Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8 // *Nano Research.* 2014. V. 7. P. 1364–1369.
112. *Vu T.V., Kosslick H., Schulz A., Harloff J., Paetzold E., Schneider M., Radnik J., Steinfeldt N., Fulda G., Kragl U.* Selective hydroformylation of olefins over the rhodium supported large porous metal-organic framework MIL-101 // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 468. P. 410.
113. *Sartipi S., Romero M.J.V., Rozhko E., Que Z., Stil H.A., de With J., Kapteijn F., Gascon J.* Dynamic release-immobilization of a homogeneous rhodium hydroformylation catalyst by a polyoxometalate metal-organic framework composite // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 3243–3247.
114. *Toth I., Hanson B.E., Guo I., Davis M.E.* Immobilization of  $\text{HRh}(\text{Co})(\text{P}(\text{Meta-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3)_3$  on an anion-exchange resin for the hydroformylation of higher olefins // *Catal. Lett.* 1991. V. 8. P. 209–214.
115. *Diwakar M.M., Deshpande R.M., Chaudrahi R.V.* Hydroformylation of 1-hexene using Rh/TPPTS complex exchanged on anion exchange resin: kinetic studies // *J. Mol. Cat.* 2005. V. 232. P. 179–186.
116. *Carvalho G.A., Gusevskaya E.V., dos Santos E.N.* An electrostatically-anchored rhodium(I) catalyst for the hydroformylation and tandem hydroformylation/acetalization of biorenewable allyl benzenes // *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. V. 25. P. 2370–2377.
117. *Kanno T., Tatsumoto Y., Kobayashi M.* Ethylene hydroformylation over a nafion-supported rhodium catalyst // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. V. 43. P. 237–241.
118. *Toth I., Hanson B.E.* Immobilization of rhodium complexes with chiral cationic water-soluble ligands on Nafion-H and other strongly acidic cation-exchange resins // *J. Organomet. Chem.* 1990. V. 397. P. 109–117.
119. *Balué J., Bayón J.C.* Hydroformylation of styrene catalyzed by a rhodium thiolate binuclear catalyst supported on a cationic exchange resin // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 1999. V. 137. P. 193–203.