

'n Oorsig van die bereidingsmetodes van geheterogeniseerde katalisatore

J.A.K. du Plessis en J.J. Pienaar

Departement Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys

UITTREKSEL

Geheterogeniseerde katalisatorsisteme bestaan gewoonlik uit 'n verbinding wat as katalisator optree en 'n draer waaraan die verbinding geheg is. 'n Oorsig van die metodes waarvolgens geheterogeniseerde katalisatore berei kan word, word bespreek onder die hoofde

- organiese draers wat organiese groepe, halogeen-, fosfien- en amiengroepe bevat waaraan die katalisatorverbinding geheg word; en
- anorganiese draers.

ABSTRACT

A review of the preparation methods of heterogenized catalysts

Heterogenized catalytic systems consist of compounds which act as catalysts and carriers onto which these compounds are attached. A review of the methods to prepare heterogenized catalysts is discussed under the headings

- organic carriers which contain organic, halide, phosphinic or amine groups onto which the catalyst compound is attached; and
- inorganic carriers.

INHOUD

Inleiding

1. Organiese draers

1.1 Draers met organiese groepe

1.2 Draers met halogeengroepe

1.3 Draers met fosfiengroepe

1.4 Draers met amiengroepe

1.5 Uitruilerharse as draers

2. Anorganiese draers

2.1 Ongemodifiseerde anorganiese draers

2.2 Gemodifiseerde anorganiese draers

3. Fisiese heterogeniseringsmetodes

INLEIDING

Deur homogene katalisatore aan gesikte draers te koppel, bly van die homogene katalitiese eienskappe behoue terwyl die katalisator maklik van die reagense geskei kan word.^{1,21} So 'n geheterogeniseerde katalisator kan daarom beskou word as 'n afgeleide van die homogene katalisator. Die ooreenstemming kan egter misleidend wees. Daar is bewys dat die draer 'n aktiewe rol tydens katalise vervul.² Reaksies wat gekataliseer word deur homogene katalisatore, word ook deur die geheterogeniseerde analoog gekataliseer. In baie gevalle is gevind dat die geheterogeniseerde katalisator aktiewer is,^{3,4} maar die omgekeerde is ook al waargeneem.^{5,6}

Nie net die katalisatoraktiwiteit nie, maar ook die produkselektiwiteit word in 'n groot mate deur die draer bepaal. Die katalisator en draer tree as 'n eenheid op en daarom moet die eienskappe van beide in ag geneem word in die ontwerp van 'n geheterogeniseerde sisteem.

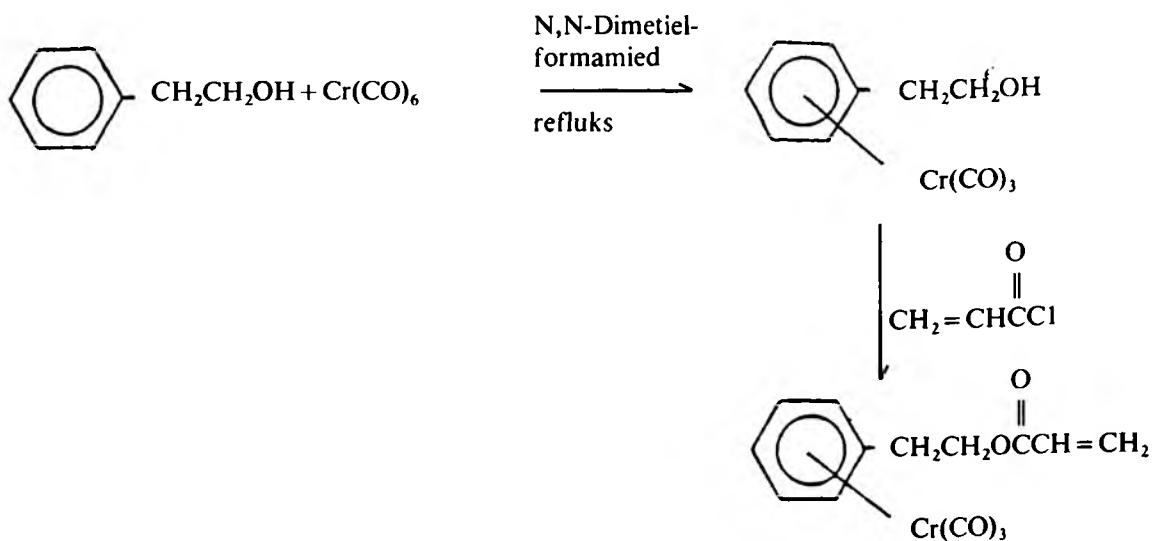
'n Primêre vereiste wat aan 'n draer gestel word, is dat dit oor 'n funksionele groep moet beskik waaraan die katalisator gekoppel kan word. Die inbou van funksionele groepe aan draers,⁷ wat as moontlike ligande van die metaalkatalisator kan dien, blyk van groot belang te wees. In die hieropvolgende bespreking word onderskeid getref tussen organiese en anorganiese draers.

1. ORGANIESE DRAERS

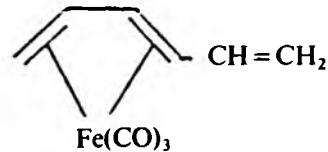
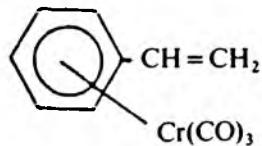
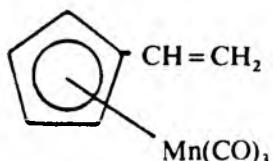
Onderskeid word getref tussen draers waarvan die funksionele groepe halogene, fosfiene, amiene en organiese groepe is. Kommersiel beskikbare anion-uitruilerharse beskik gewoonlik oor een of meer van die bovenoemde groepe en word laastens bespreek.

1.1 Draers met organiese groepe

Die polimerisasie van monomere wat metaalkarboniele bevat, lewer katalities aktiewe geheterogeniseerde katalisatore.¹



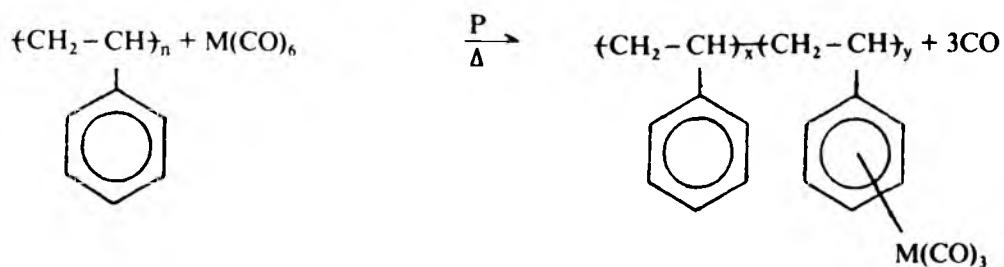
Ander tipes monomere wat al op hierdie wyse berei is, is:



Die monomere ondergaan dan óf kopolimerisasie óf homopolimerisasie met stireen, metielakrlaat, akrlonitriel, 2-fenieletielakrlaat, óf ander monomere in ontgaste benseen of etielasetaat by 328-358 K in die teenwoordigheid van asoënisieerders (bv.

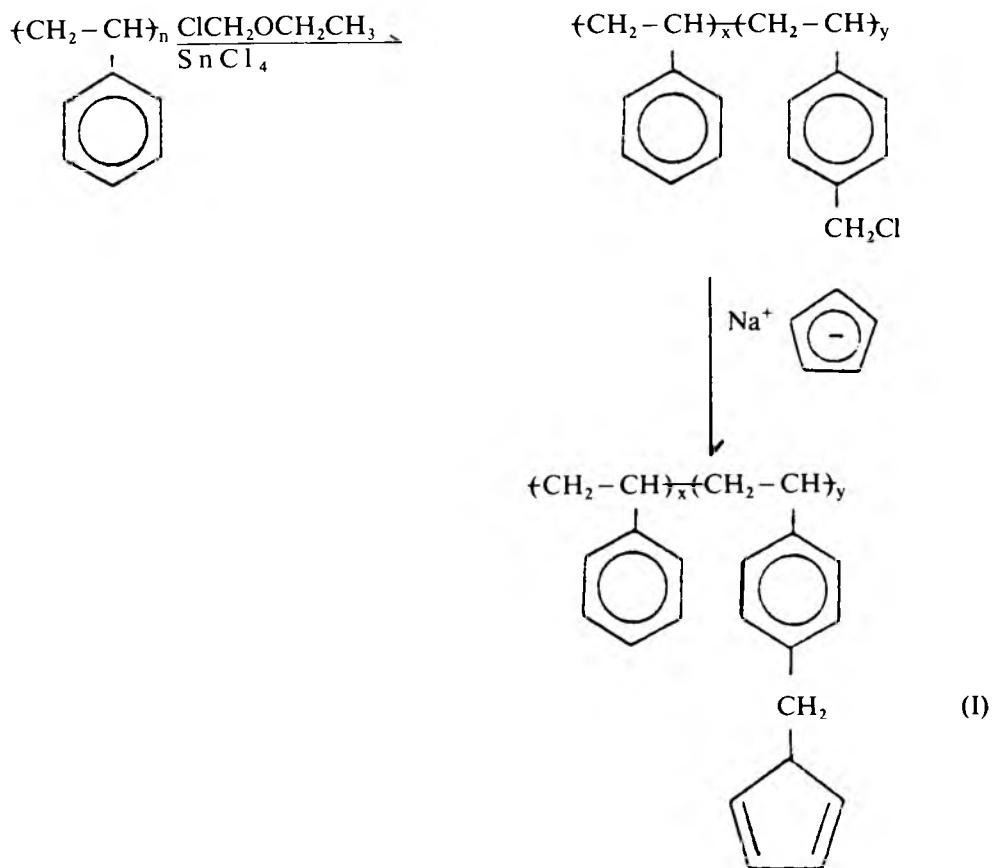
isobutironitriel).

Deur metaalkarboniele in die teenwoordigheid van fenielpolimere onder druk te verhit, word soortgelyke katalisatore verky.¹



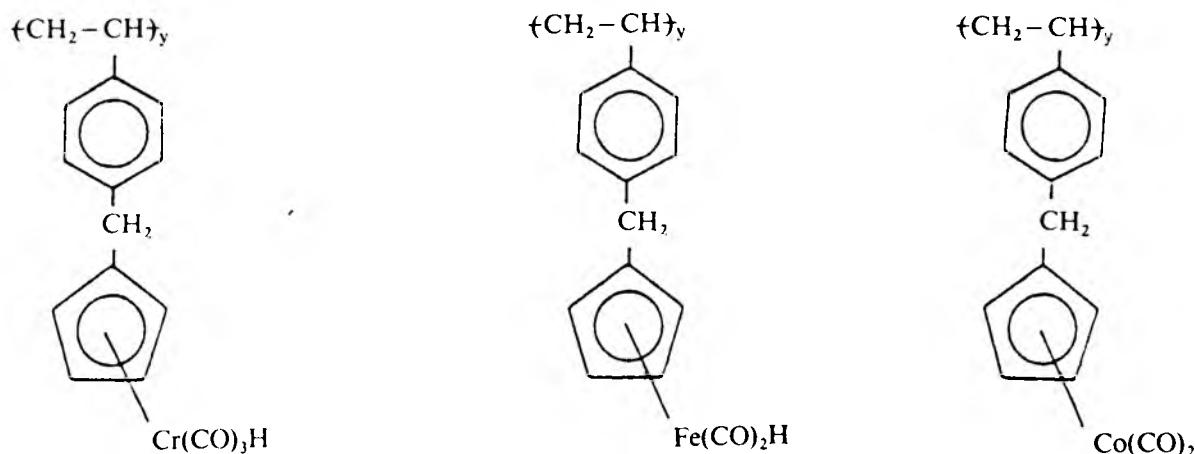
In hierdie tipe reaksies moet die polimeer oor posisies wat π -elektrone bevat, beskik.

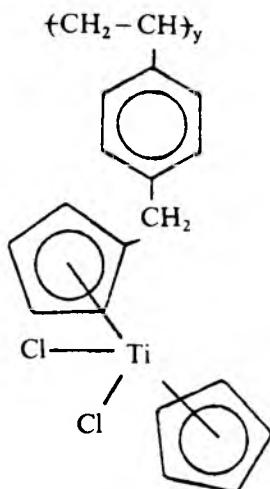
Metaalkarboniele kan deur middel van siklopenta-diënielbindings aan polimere gekoppel word.^{1,8}



Deur gebromeerde polistireen te behandel met butiellitium en die gevormde produk met siklopentanoon, word dieselfde produk verkry.

Uitgaande van (I) is die volgende katalisatore al berei:¹

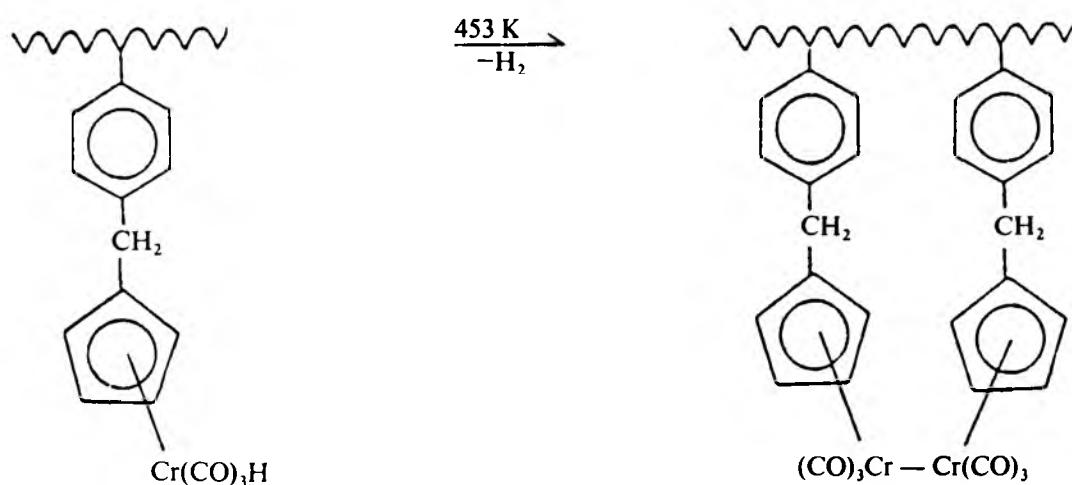


en⁸

Die groep VI-metaalkarboniele word gekoppel deur dit te laat reageer met (I) gevvolg deur die behandeling met asynsuur. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorm nie 'n hidried nie. Indien dit tesame met (I) bestraal word, vorm dit 'n kobaltdikarbonielverbinding met (I). Die behandeling van (I) met metiellitium lewer die litiumsout van

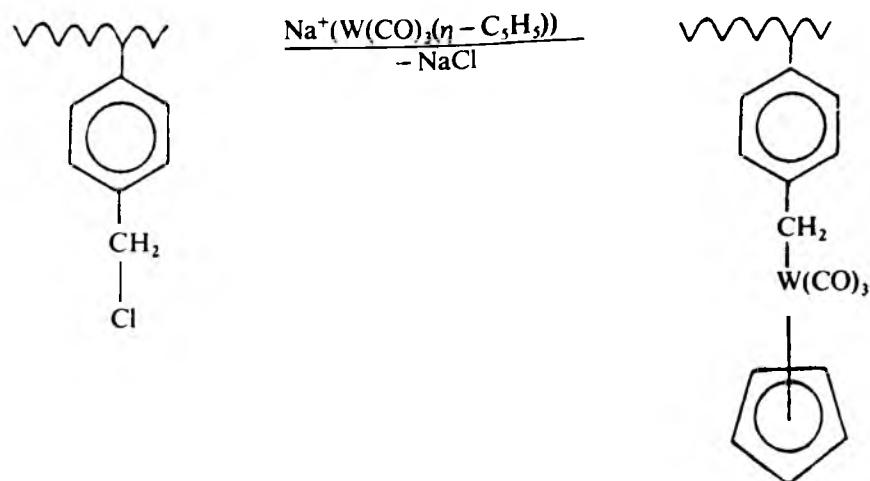
(I). Indien hierdie produk met titanoseendichloried (TiCp_2Cl_2) behandel word, word die titanosenekoppelde verbinding verkry.

By verhoogde temperatuur kan die bogenoemde hidriedverbindings brugbindings vorm.¹

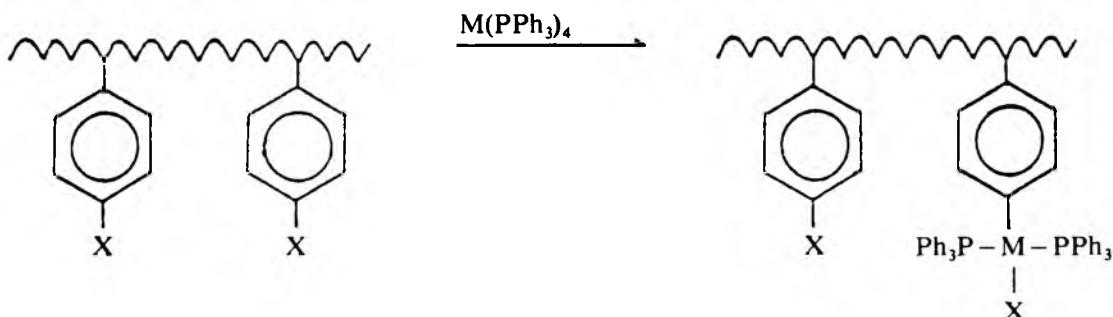


waar $\text{~~~~~} = -\text{CH}_2-\text{CH}-$

Deur chloorgemetileerde polistireen met die natriumsout van wolframtrikarbonielsiklopentadieen te behandel, word die volgende kompleks⁹ verkry:

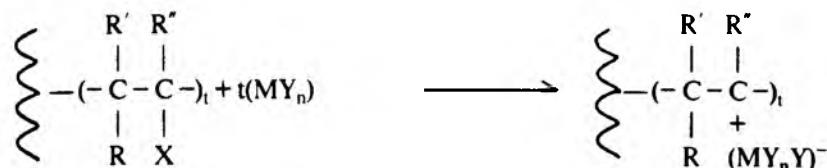


Reaksies wat al met katalisatore van hierdie tipe, waarvan die struktuur bekend is, bestudeer is, word in Tabel I weergegee.



waar $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ en $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$

Die bereiding van die bovenoemde komplekse geskied deur die gehalogeneerde polistireen tesame met die metaalkompleks in 'n gesikte oplosmiddel bymekaar te voeg. Hierdie verbindings kataliseer die



waar $\text{Y} = \text{Cl}$

$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

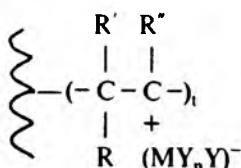
$\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{n}-\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$

$\text{R}' = \text{H}, \text{X}$

$\text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CCl}_3, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}$

dimerisasie van eteen en propeen.¹⁰

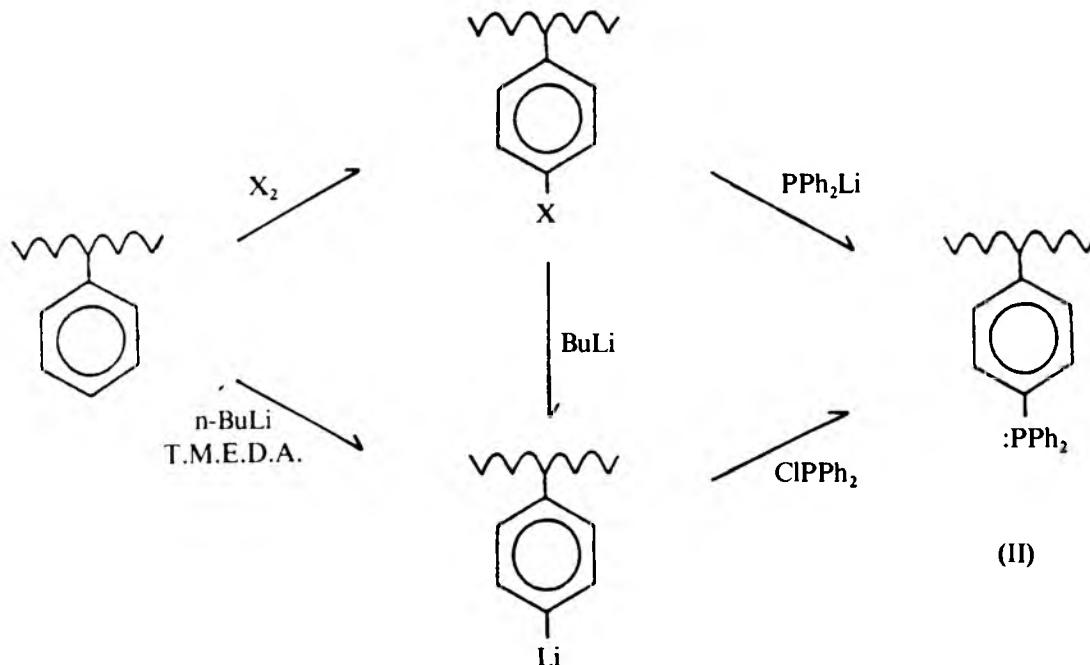
Organgsmetaalkomplekse kan ook aan draers wat oor 'n mobiele halogeenatoom¹¹ beskik, gekoppel word.



Karboniumsoute word in hierdie reaksie gevorm wat vir die koppeling verantwoordelik is.

1.3 Draers met fosfiengroepe

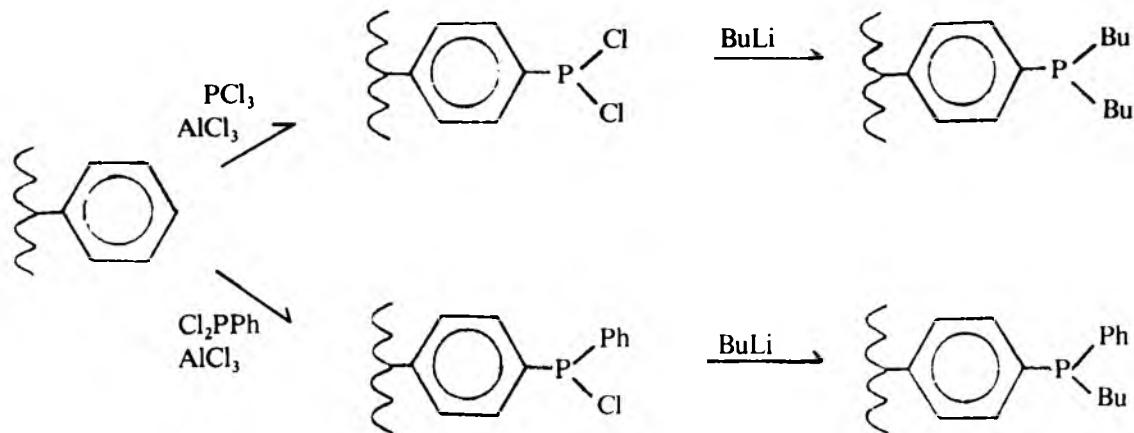
Difenielfosfien kan op polistireen aangebring word via Friedel-Craftsreaksies.^{1, 17, 14}



Gehalogeneerde polistireen kan behandel word met butiellium waarna die produk met chloordifenielfosfien reageer om (II) te vorm. Oortollige butiellium (*n*-BuLi) kan lei tot die vorming van 'n butieldifenielfosfien (*Ph*₂PBu)-byproduk wat lei tot 'n afname in die aktiewe fosfienupte van die draer. Die polistireenlitiumsout kan direk gesintetiseer word deur *n*-BuLi en *N,N,N',N"-tetrametiletilendiamien* (T.M.E.D.A.) te-

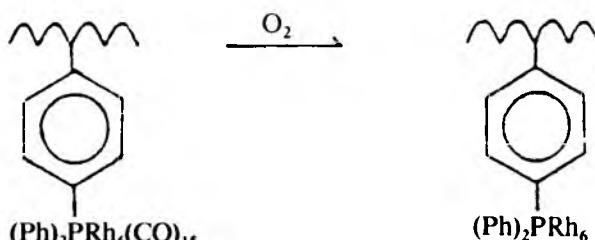
same met 'n nie-polêre oplosmiddel, soos sikloheksaan, by polistireen te voeg. Hierdie metode lei egter net tot 'n 25% litiumtoevoeging in die para- sowel as metaposities. Aangesien nukleofiele substitusies moeilik plaasvind op gehalogeneerde punte, lever die direkte reaksie van difeniellium met gehalogeneerde polistireen 'n laer difenielfosfienpolistireenhoud as in die eerste geval.

Butielderivate¹⁷ van (II) is soos volg berei:

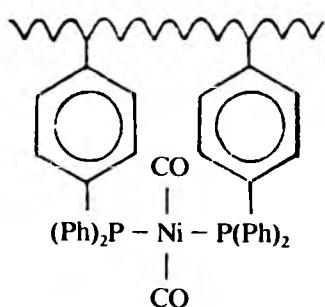


Hierdie draer (II) is gebruik vir die heterogenisering van verskillende metaalkarboniele en gesubstitueerde metaalkarboniele.¹ Een van hierdie karboniele is

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ wat, indien dit met suurstof behandel word, die karboniele verloor sodat slegs die metaal gekoppel bly.

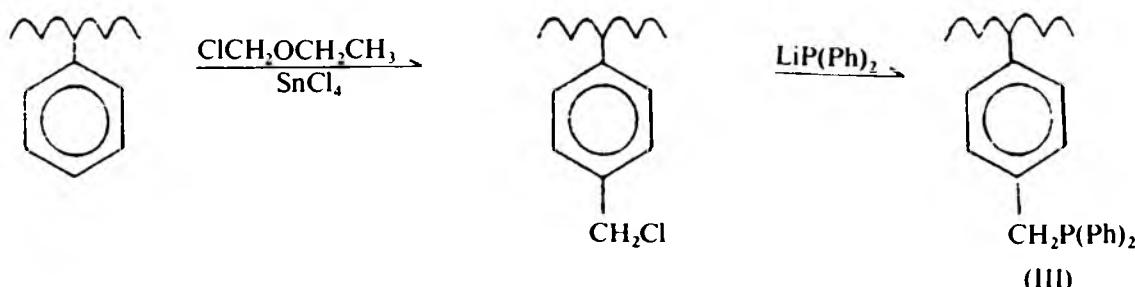


Gevalle waar die metaalkarboniele brugbindings¹ vorm, is ook bekend:



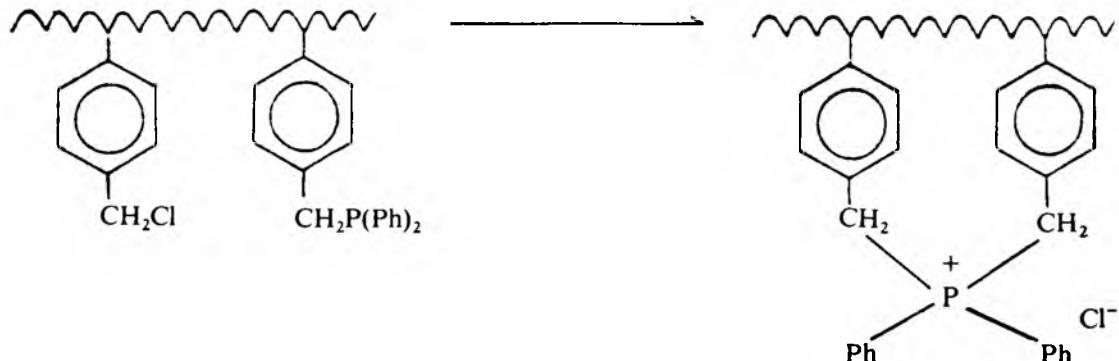
'n Soortgelyke polimeer as (II) word gevorm indien polistireen eers chloormetilering ondergaan en daar-

na met difenielfosfien reageer.^{1,13}



(III) kan ook gevorm word deur die chloorgemetalleerde polistireen te laat reageer met ander alkalimetalfenelfosfiene, byvoorbeeld $\text{NaP}(\text{Ph})_2$ of $\text{KP}(\text{Ph})_2$.^{14, 15}

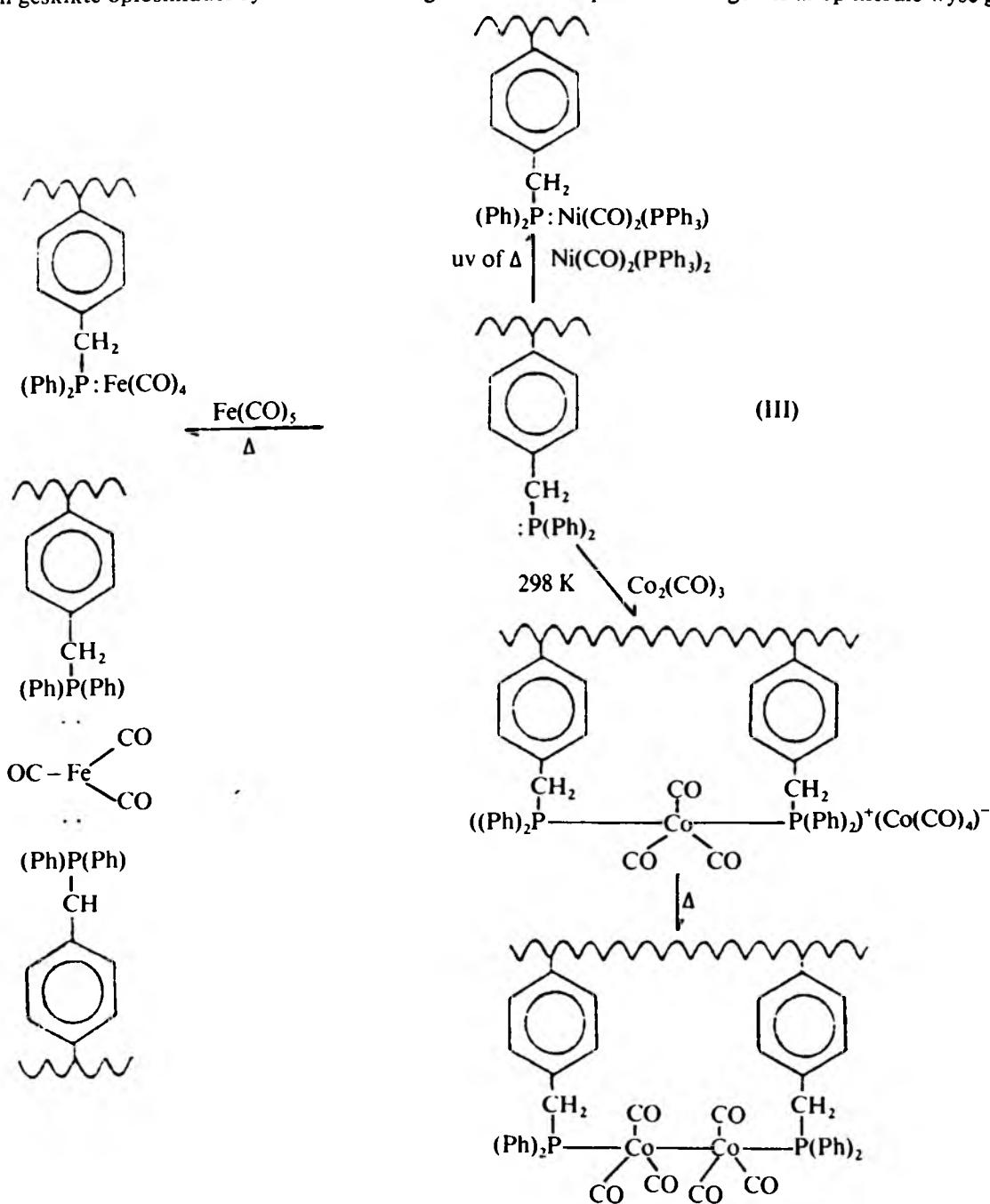
Gefosfineerde polistireen kan ook berei word deur



Bindingvorming tussen metaalkarboniele en hierdie draers geskied deur die metaalkarboniel tesame met 'n gesikte oplosmiddel by die draer te voeg. Die

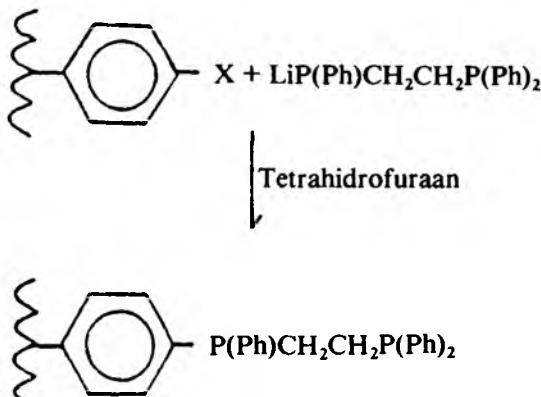
die homo- of kopolimerisasie van p-stirieldifenelfosfiene met streen of ander monomere.¹

'n Nadeel van die $-\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$ -groepe is dat dit met naburige chloormetielgroepe kan reageer om so-doende kwaternêre fosfiengroepe te vorm.²⁵

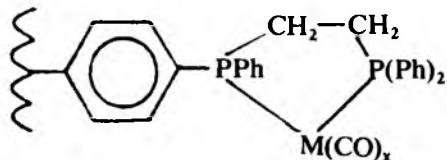
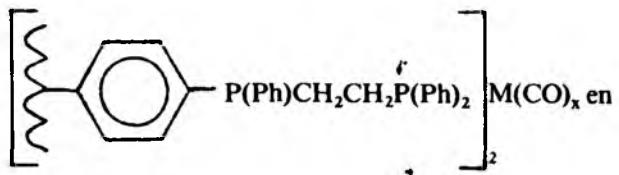


koppeling kan teweeggebring word deur die mengsel onder terugvloei te verhit of te bestraal. Verskillende tipies verbindinge²³ is al op hierdie wyse gesintetiseer:

Bis(1,2difeniefsfien)etaangroepe kan aan gehalo-geneerde polimere¹ gekoppel word:



Reaksies van hierdie produk met metaalkarboniele lewer twee komplekse, nl.



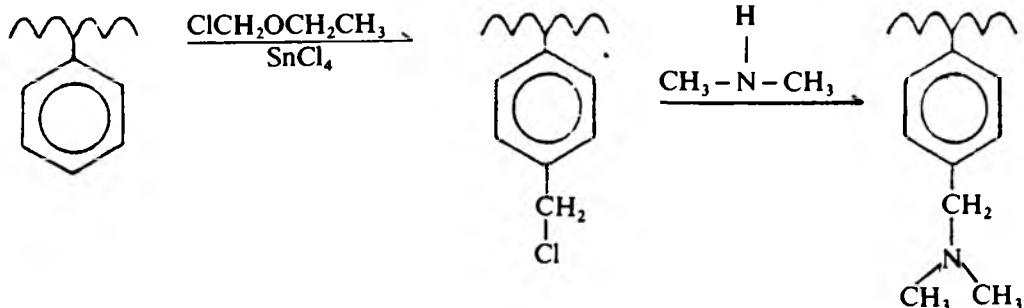
Die kruisgebonde kompleks vorm die hoofproduk terwyl die *cis*-gechelateerde kompleks 'n neweproduk is.

Reaksies¹ wat bestudeer is met katalisatore wat op hierdie wyses geheterogeniseer is en waarvan daar

struktuurbewyse bestaan, word in Tabel II aangedui.

1.4 Draers met amiengroepe

Amiengroepe kan, soos in die geval van fosfien-groepe, aan polistireen gekoppel word deur die polistireen eers te chloormetileer.¹⁷

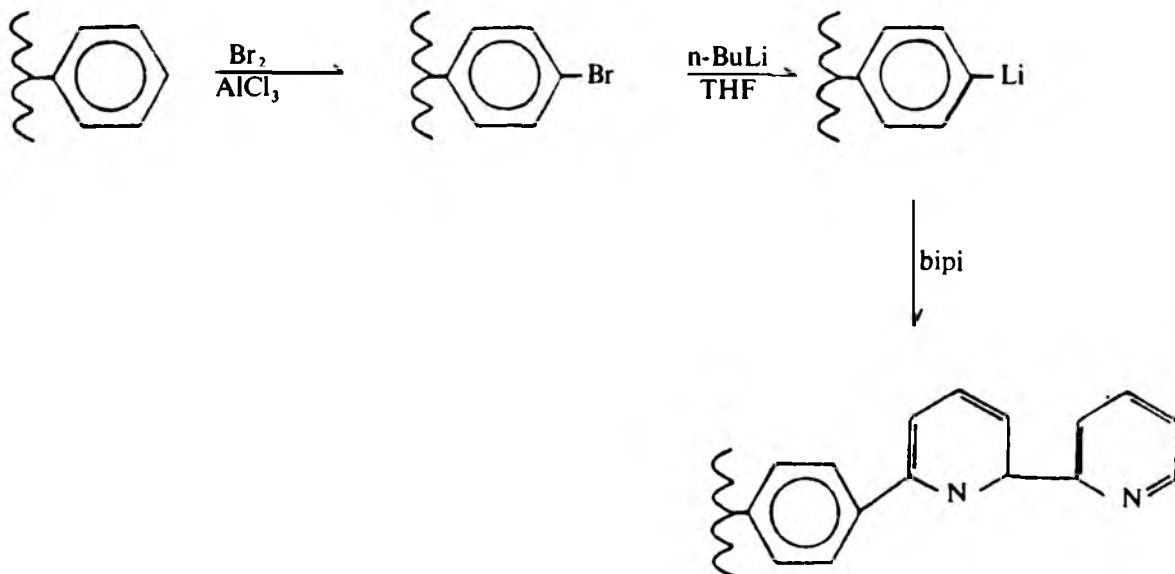


Etielderivate van hierdie verbinding is ook bekend.¹⁵

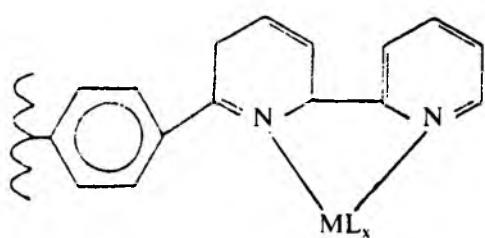
Analoog van die fosfienmonomere kan stikstofbe-vattende monomere van metaalkarboniele¹ ook

gepolimeriseer word.

Die gebruik van piridienderivate vorm 'n belangrike onderdeel van hierdie verbindinge. Bipiridien-polistireen word soos volg gesintetiseer.¹²



Metaalkompleksvorming met hierdie verbindings geskied maklik om verbindings te lewer van die vorm:¹⁸



met ML_x as: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; MnI_2 ; FeCl_3 ; RuCl_3 ; CoCl_2 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$; CuBr_2 ; AgNO_3 en $\text{Mo}(\text{CO})_4$ asook $\text{W}(\text{CO})_4$ wat as katalisatore gebruik is vir 2-penteenmetatese.¹²

As gevolg van die oorvleueling van hierdie draers met anionooruitruilerharse is minder katalitiese reak-

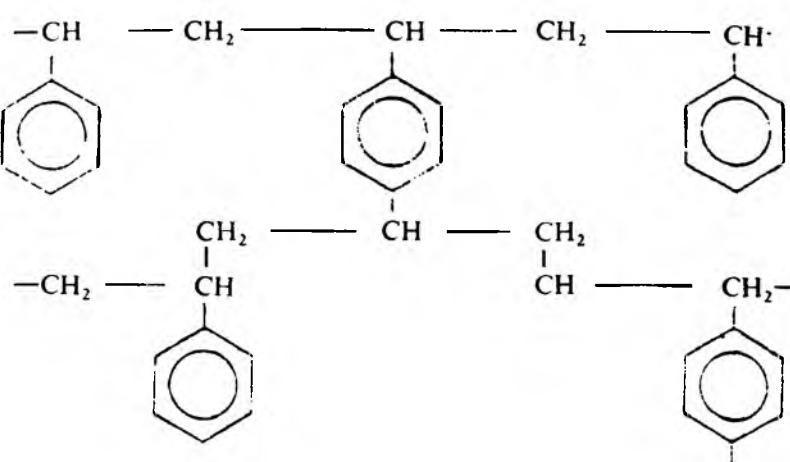
sies bestudeer waarvan die katalisator op bogenoemde wyses geheterogeniseer is. In Tabel III word daarom ook reaksies weergegee waarvan geen strukturbewyse van die katalisator bestaan nie.

1.5 Uitruilerharse as draers

Soos reeds genoem, beskik hierdie harse oor een of meer van die reeds bespreekte funksionele groep. Hierdie eienskap maak dit moontlik om die harse, sonder verdere modifikasies, as draers te gebruik.

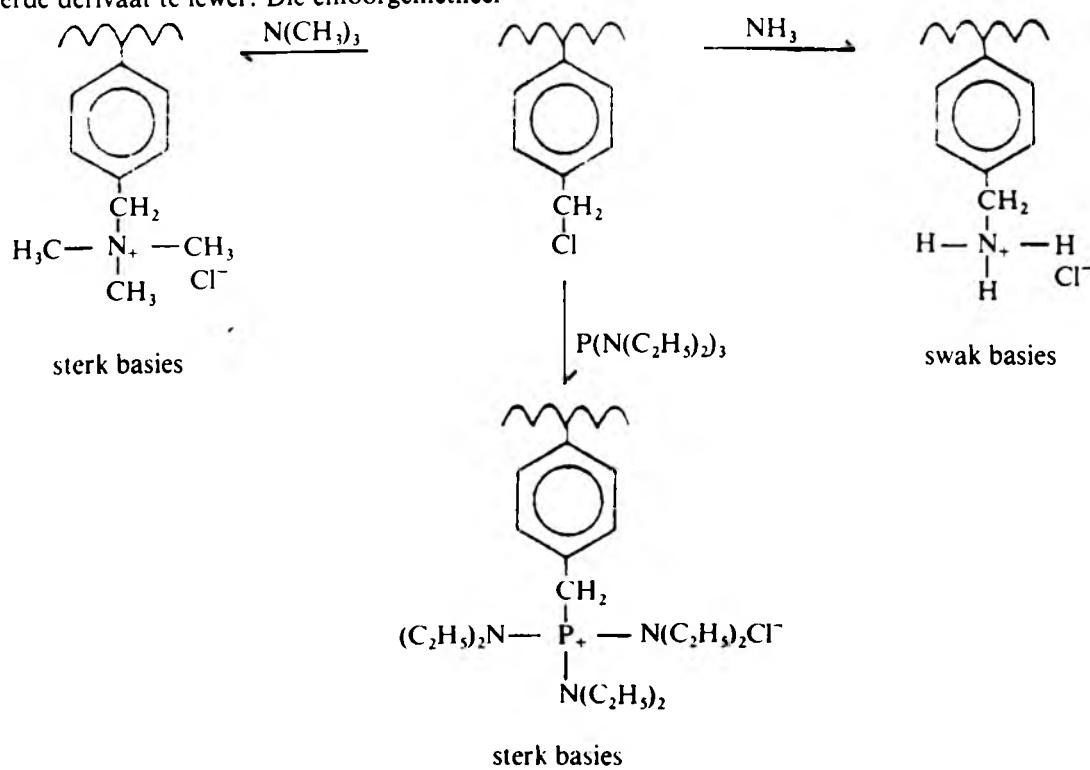
Net die vorme wat geskik is vir heterogenisering, sal hier bespreek word.

Hierdie harse word op analoë wyses as die voorafgaande polimere vervaardig. Meestal word van kruisgebonde polistireen as raamwerk gebruik gemaak. Polistireen word vervaardig deur die kopolimerisasie van stireen en difeniellenseen.¹⁹ Die difeniellenseeninhoud bepaal die aantal kruisbindings. Polimere²⁰ van die vorm:



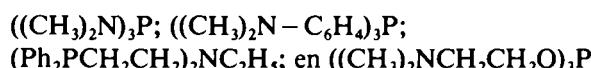
word so verkry. Hierdie polimeer reageer met chloormetieleter in die teenwoordigheid van 'n katalisator ('n Friedel-Craftskondensasiereaksie) om die chloorgemetileerde derivaat te lewer. Die chloorgemetileer-

de hars word hierna gemodifiseer deur dit te laat reageer met die gewenste funksionele groep. Op hierdie wyse is die volgende anionooruitruilers al verkry.¹⁹

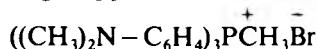


Hierdie harses beskik oor funksionele groepe wat as ligande van metaalkomplekse kan optree. Die binding tussen metaalkarboniele en organometaalverbindings aan hierdie harses is analoog aan dié wat bespreek is vir amien- en fosfienbevattende polimere. Liganduitruiling vind plaas²² en die funksionale groep van die hars tree op as een van die metaalkompleks se ligande.

Anionontruilerharses het 'n temperatuurstabiliteitslimiet van 333-353 K. Kationontruilerharses, in teenstelling hiermee, is termies stabiel tot ~ 423 K. Dit het geleid tot die gebruik van gemodifiseerde kationontruilerharses as draers vir katalisatore. Die volgende potensiële ligande is al suksesvol aan 'n kationontruilerhars (Rohm and Haas's XN1010) gekoppel:²²



Soms is dit verkiekslik dat die hars in 'n natriumvorm gebruik word. Deur die suurvorm herhaaldelik met natriumchloried te behandel, word die natriumderivaat verkry. Uitgaande van die natriumsout kon die volgende kwaternêre aminofosfiensout²² aan die hars gekoppel word:

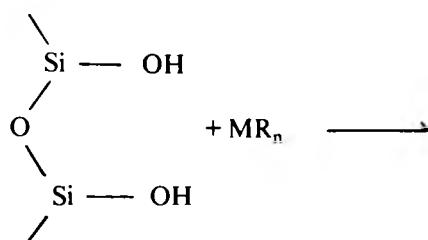


Die binding van hierdie ligande aan die hars is ionies²² van aard.

Die reaksies wat al bestudeer is met geheterogeniseerde katalisatore waarvan die draers kommersieel beskikbare ionontruilerharses is, word in Tabel IV aangedui.

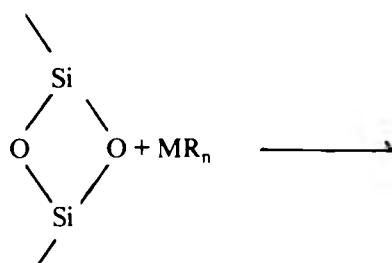
2. ANORGANIESE DRAERS

Die versnelende uitwerking wat 'n temperatuurstyging op sommige reaksies het, maak dit wenslik om katalisatore te hê wat by hierdie verhoogde



waar MR_n byvoorbeeld $Zr(\pi\text{-alliel})_4$.

Die reaksie tussen 'n metaalhidrokarboniel en

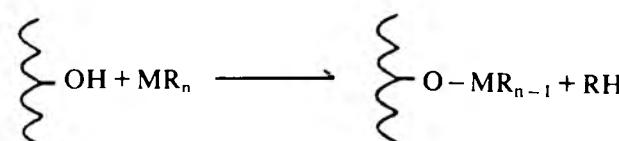


Hierdie reaksie het die voordeel dat geen hidroksielgroepes bestaan nie, en dat RH nie ontstaan nie.

temperature aktief en stabiel bly. Organiese draers blyk 'n temperatuurlimiet van ongeveer 433 K te hê. By anorganiese draers daarenteen word die maksimum reaksietemperatuur merendeels deur die metaalkompleks (katalisator) self bepaal.¹⁷ 'n Limiet van meer as 573 K is waargeneem vir sommige komplekse.¹ Hierdie eienskap het geleid tot die gebruik van anorganiese draers.

2.1 Ongemodifiseerde anorganiese draers

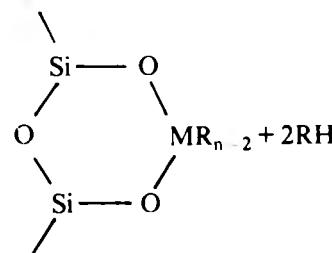
Die meeste anorganiese oksiede wat as draers gebruik word, beskik oor aktiewe oppervlakgroepe. Watersensitiwe organometaalkomplekse en oorgangsmetaalhidrokarbonielderivate reageer met die hidroksielgroepes van silika- en aluminaoppervlaktes.²⁴



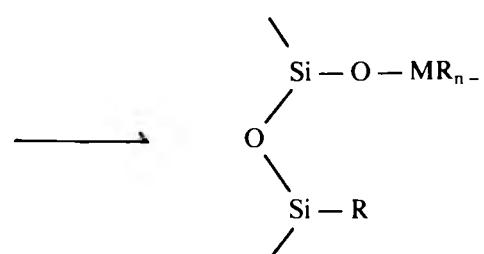
waar $M = Ti; Zr; Nb; Mo; W$ en $R = \pi\text{-alliel} (C_3H_5)$, en bensiel.

Waar katalisatore aan oksiede gekoppel is, bestaan die nadeel dat baie byreaksies gewoonlik plaasvind.¹ Die reaksies op aluminaoppervlaktes is ook kompleks,²⁴ nie net as gevolg van die veelvuldigheid van hidroksielgroepes nie, maar ook as gevolg van Lewis-suurpunte wat 'n sterk adsorpsie van die metaalkompleks tot gevolg het, sonder dat 'n chemiese binding gevorm word.

Omrede organometaalkomplekse maklik hidrolise ondergaan, is brugvorming met die silika- of aluminaoppervlaktes moontlik indien die metaalkompleks oor meer as een reaktiewe groep beskik.²⁴



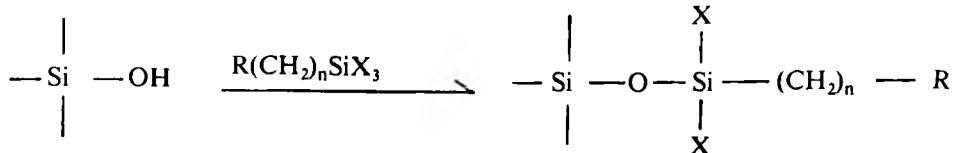
siloksaangroepe onder spanning lewer die volgende produk:²⁴



2.2 Gemodifiseerde anorganiese draers

Die mees bruikbare modifiseermetode behels die

reaksie tussen die oppervlakhidroksielgroepe en 'n groep wat reeds gedeeltelik gehidroliseer is.^{1,13}



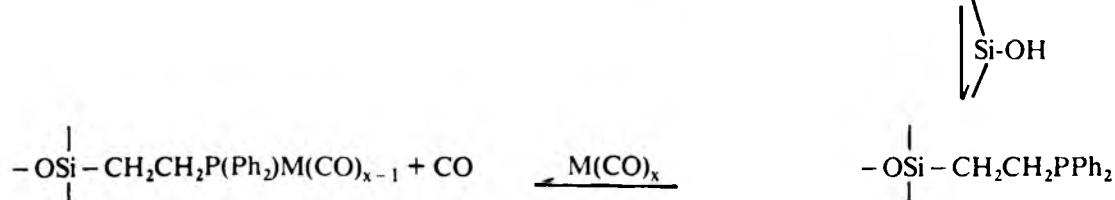
waar R 'n funksionele groep (PPh_3 ; NH_2 ; C_5H_5) en X 'n hidroliseerbare groep (Cl ; NH_2 ; OR ; OCOR) is. Die groep (X) het die meeste invloed op die reaksie. Hierdie bereidingsweg is besonder gewild omdat:

- (i) dit 'n Si-C-binding op die oppervlakte bevat wat hidrolities en termies besonder stabiel is;
- (ii) baie komplekse van die vorm RSiX_3 beskikbaar

is; en

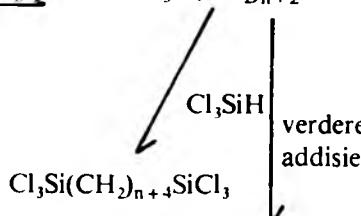
(iii) die enkelstapreaksie eenvoudig is en by matige temperature plaasvind.

Alternatiewelik kan 'n metaalkompleks wat 2(dienfiellosfien)etieltrioksilsilaan as ligand bevat, berei word. Kondensasie van hierdie kompleks met die silikaoppervlakte lewer dieselfde produk.^{1,13}



Aangesien die afstand tussen die draer en die katalisator die katalitiese reaktiwiteit beïnvloed,^{1,17,7} het bogenoemde metodes die verdere voordeel dat die

lengte van die organiese ketting gevarieer kan word, soos geïllustreer in die volgende voorbeeld:

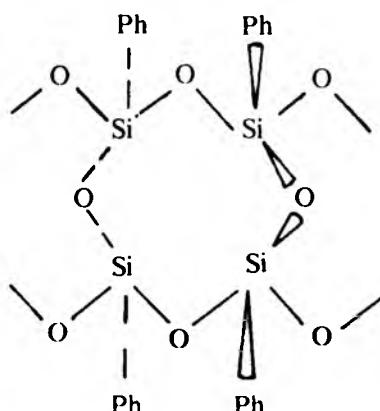


$$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3 \\ \text{waar } x + y = n + 1$$

Die metode behels die addisie van silaan aan 'n α,ω -dien in die teenwoordigheid van 'n katalisator. Die addisie vind anti-Markownikov plaas as gevolg van die ongewone polarisasie van die silikon-water-

stofbinding.

Die hidrolise van PhSiCl_3 in die teenwoordigheid van kaliumhidroksied lewer 'n gefosfineerde polimeer.¹



Die kompleks ondergaan chloormetilering by 333 K met die byvoeging van 'n oormaat chloormeetieletieletter en sinkchloried ($ZnCl_2$) as katalisator. Fosfiengroepe is hierop aangebring deur die reaksie met alkiliitiumfosfied in tetrahidrofuraan as oplosmiddel.

Die koppeling van metaalkomplekse aan hierdie gemodifiseerde oppervlaktes geskied analoog aan dié van draers wat net uit organiese verbindingss bestaan. Dieselfde tipes bindings, naamlik enkel-, brug- en kruisbindings,¹ kom ook voor.

Die gebruik van silika en alumina as draers geniet sterk voorkeur. Die oksiede van magnesium, sirkonium, lantaan, sink, titaan, berillium, kalsium en torium asook zeoliete van waterstof, litium, kalium, sesium, kalsium, barium en natrium is ook al as draers gebruik.¹

In Tabel V word die reaksies, waarvan struktuurbewyse van die katalisator bestaan, wat met behulp van hierdie tipes katalisatore bestudeer¹ is, weergegee.

3. FISIESE HETEROGENISERINGSMETODES

Hierdie metodes behels die koppeling van katalisatore aan draers sonder dat 'n definitiewe chemiese reaksie plaasvind. Hierdie metodes word veral vir reaksies in die gasfase gebruik. Die twee metodes wat algemeen gebruik word, is die impregnering van 'n draer met die katalisator en die bedekking van 'n draer met 'n vloeistof waarin die katalisator opgelos is.

Die impregnering van die draer met 'n katalisator bestaan gewoonlik uit die volgende stappe:

Evakuering van die draer om alle onsuwerhede te verwijder.

Die byvoeging van 'n oplossing, wat die verbinding wat geimpregneer moet word, bevat.

Kontrolering van die temperatuur, reaksietyd en pH van die oplossing.

Verwydering van die oplossing en droging onder 'n inerte atmosfeer.

Kalsinering en/of aktivering van die katalisator.

Metaalkarboniele is ook al deur sublimasie in 'n inerte atmosfeer op draers aangebring. Die temperatuur is hier van groot belang.

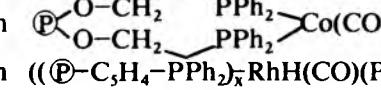
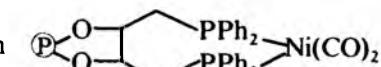
'n Ander metode is soortgelyk aan die vloeistofgaschromatografietegnieke. Die katalisator word opgelos in 'n oplossing wat bestaan uit 'n vlugtige oplosmiddel en 'n vloeistof met 'n hoë kookpunt. Die oplossing word in kontak gebring met 'n draer en nadat ewewig ingestel is, word die vlugtige komponent versigtig verwijder onder 'n inerte atmosfeer.¹ 'n Oordeelkundige keuse van die vloeistof met hoë kookpunt asook die hoeveelheid daarvan is van die allergrootste belang. 'n Nadeel van die metode is dat die reaksietempo diffusiebeheerd is. Waar die katalisator egter aktief is in of sonder die teenwoordigheid van 'n vloeistof, vertoon die opgeloste katalisator 'n hoë aktiwiteit.¹

In die lig van die gemak waarmee bykans enige katalisator volgens hierdie metodes geheterogeniseer kan word, word geen tabel verskaf nie.

TABEL I
Katalisatore wat deur middel van organiese groepe geheterogeniseer is.

Homogene katalisator	Draer	Voorgestelde struktuur	Reaksie bestudeer
$Cr(CO)_6$	Polistireen	$\textcircled{P}-C_6H_5-Cr(CO)_3$	metielsorbaathidrogenering ¹
$Mo(CO)_6$	Polistireen	$\textcircled{P}-C_6H_5-Mo(CO)_3$	bensielchloriedpolimerisasie; anisool-alkilering; anisoolasetilering ¹
$W(CO)_3(\eta-C_5H_6)$	Polistireen	$\textcircled{P}-CH_2-W(CO)_3(\eta-C_5H_5)$	<i>trans</i> -3-hepteenmetatese ⁹
$Co_2(CO)_8$	Polistireen	$\textcircled{P}-CH_2-C_5H_5-Co(CO)_2$	etielpropiolaatsiklo-oligomerisasie ¹
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	20% difeniel-benseenstireen	$\textcircled{P}-CH_2-C_5H_5-TiCl_2-C_5H_5$	reduksie van olefiene en asetilene ⁸

TABEL II
Katalisatore wat deur middel van fosfiengroepe geheterogeniseer is.¹

Homogene katalisator	Draer	Voorgestelde struktuur	Reaksie bestudeer
W(CO) ₆	Polistireen	(P-PPh ₂) _x -W(CO) _{6-x}	2-penteenmetatese
W(CO) ₆	Polistireen	(P-CH ₂ PPh ₂)W(CO) ₅	3-hepteenmetatese
Fe(CO) ₅	Polistireen	(P-PPh ₂) _{5-n} -Fe(CO) _n	1-penteenisomerisasie, 1-penteenhidrosilering
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂	Polistireen	(P-PPh ₂ -(H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₁) (P-PPh ₂)-(H ₄ Ru ₄ (CO) ₉) (P-PPh ₂)-(H ₄ Ru ₄ (CO) ₈)	etileenhidrogenering
Co ₂ (CO) ₈	Polistireen	((P-CH ₂ -PPh ₂) ₂ Co(CO) ₃) ⁺ (Co(CO) ₄) ⁻ (P-CH ₂ -PPh ₂ -Co(CO) ₃) ₂	1-penteenhidroformilering allielbenseenisomerisasie
Co ₂ (CO) ₈	Polistireen		hidroformilering; hidrogenering
RhH(CO)(PPh ₃) ₃	Polistireen	((P-C ₅ H ₄ -PPh ₂) _x RhH(CO)(PPh ₃)) _{3-x}	1-penteenhidroformilering
Rh ₆ (CO) ₁₆	Polistireen	(P-PPh ₂) ₃ Rh ₆ (CO) ₁₃	etileen- en siklohekseenhidrogenering
Ir ₄ (CO) ₁₂	Polistireen	(P-PPh ₂) ₂ Ir ₄ (CO) ₁₁ (P-PPh ₂) ₂ Ir ₄ (CO) ₁₀ (P-PPh ₂) _y Ir ₄ (CO) ₉ (PPh ₃) _{3-y}	etileen- en siklohekseenhidrogenering
Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂	Polistireen	(P-PPh ₂) ₂ Ni(CO) ₂	butadieensiklo-oligomerisasie; etielpropiolaatsiklo-oligomerisasie
Ni(CO) ₄	Polistireen		alkynsiklo-oligomerisasie

TABEL III
Katalisatore wat deur middel van amiengroepe geheterogeniseer is.

Homogene katalisator	Draer	Voorgestelde struktuur	Reaksie bestudeer
Mo(CO) ₆	poli(stirielbipiridien)	(P-bipi-Mo(CO) ₄	2-penteenmetatese ¹⁸
W(CO) ₆	poli(stirielbipiridien)	(P-bipi-W(CO) ₄	2-penteenmetatese ¹⁸
Ru ₃ (CO) ₁₂	poli(2-fenielpiridien)		hidroformilering ¹
Co ₂ (CO) ₈	poli(2-fenielpiridien)		2-hekseenhidroformilering ¹
HCo(CO) ₄	poli(2-fenielpiridien)		2-hekseenhidroformilering ¹
Co ₂ (CO) ₈	polifenielpiridien		2-hekseenhidroformilering ¹
(Co(CO) ₄) ⁻	poli(4-fenielpiridien)		1-hekseenhidroformilering ¹
Rh ₄ (CO) ₁₂	poli(2-fenielpiridien)		hidroformilering ¹
	poli(4-fenielpiridien)		

TABEL IV
Katalisatore wat deur middel van ionuitruilerharse geheterogeniseer is.

Homogene katalisator	Draer	Voorgestelde struktuur	Reaksie bestudeer
Mo(CO) ₆	Amberlite IRA 45	(P—NR ₂)—Mo(CO) ₅	propileenepoksilering ¹
Rh ₄ (CO) ₁₂	Amberlyst A 21		hidrogenering van α , β -onversadigde verbindings ¹
	Amberlite IRA 93		
Rh ₆ (CO) ₁₆	Amberlyst A 21	(P—CH ₂ N(CH ₃) ₂ Rh _x (H)(CO) _y	hidrogenering van nitrobenseen ¹
Rh ₄ (CO) ₁₂	Dowex MWA 1		1-hekseenhidroformilering ¹
Co ₂ (CO) ₈	Dowex MWA 1		1-hekseenhidroformilering ¹
(PtCl ₂ (PBu ₃)) ₂ + SnCl ₂	gemodifiseerde R + H XN1010		1-hekseenhidroformilering ²²
(Rh(CO) ₂ Cl) ₂	gemodifiseerde R + H XN1010		
Co ₂ (CO) ₈	gemodifiseerde R + H XN1010		1-hekseenhidroformilering ²²
Co ₂ Rh ₂ (CO) ₁₂	Dowex MWA 1		1-hekseenhidroformilering ¹
W(CO) ₆	Amberlyst A 27	(P—(CH ₃) ₃ NCl W(CO) ₅	1-okteen metatese ²¹

TABEL V
Katalisatore wat deur middel van anorganiese draers geheterogeniseer is.¹

Homogene katalisator	Draer	Voorgestelde struktuur	Reaksie bestudeer
Mo(π -C ₃ H ₅) ₄	Al ₂ O ₃	(A)=Mo(π -C ₃ H ₅) ₂	proeen- en but-1-eenmetatese ¹⁶
MoO ₂	Al ₂ O ₃	(A)=MoO	proeen- en but-1-eenmetatese ¹⁶
Fe(CO) ₅	NaY-zeoliet	(Z—H ₂ Fe ₃ (CO) ₁₁	H-reduksie van CO
Fe ₂ (CO) ₉		(Z—(O ⁻) ₂ Fe ²⁺	
Fe ₃ (CO) ₁₂		(Z—OH—Fe(CO) ₄	
Ru ₃ (CO) ₁₂	SiO ₂	(Si—H _y Ru ₃ (CO) ₉	buteenhidrogenering
H ₂ Os ₃ (CO) ₁₀	fosfienbevattende SiO ₂	(Si—OSi—PPh ₂)(H ₂ Os ₃ (CO) ₉)	buteenisomerisasie
Co ₂ (CO) ₈	C ₅ H ₅ gemodifiseerde SiO ₂	(Si—OSi—Cp—Co(CO) ₂	olefienhidroformilering
Co ₂ (CO) ₈	fosfienbevattende SiO ₂	((Si—OSiC ₂ H ₄ PR ₂) ₂ Co(CO) ₃) ⁺ (Co(CO) ₄) ⁻	siklododekatrieenhidrogenering
Rh ₆ (CO) ₁₆	amien en fosfien bevattende SiO ₂	(Si—L _n Rh(CO) ₂ (Si—L _m Rh(CO) (Si—L _x RhH _y waar L=(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂ ; (CH ₂) ₃ NHC ₆ H ₁₁ ; (CH ₂) ₃ PPh ₂	eteen-, proeen- en buteenhidrogenering
Rh ₆ (CO) ₁₆	fosfienbevattende SiO ₂	(Si—L—Rh—Rh—Rh—Rh—Rh—Rh— CO CO CO CO 	siklohekseen- en benseen-hydrogenering
Ni(CO) ₄	MX zeoliet M=Li, K, Cs, Ca, Mg, Ba en Na	Z—Ni(CO)	benseenhidrogenering
HAuOs ₃ (CO) ₁₀	fosfien bevattende SiO ₂	(Si—OSi(CH ₂) ₃ PPh ₂ (HAuOs ₃ (CO) ₁₀)	buteenisomerisasie

LITERATUURVERWYSINGS

1. Bailey, D.C. & Langer, S.H. (1981). Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts, *Chem. Rev.*, 81, 110-148.
2. Commereuc, D., Chauvin, Y., Hugues, F., Basset, J.M. & Olivier, D. (1980). Catalytic synthesis of low molecular weight olefins from CO and H₂ with Fe(CO)₅, Fe₃(CO)₁₂ and (HFe_x(CO)₁₁)⁻ supported on inorganic oxides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4, 154-155.
3. Linden, G.L. & Farona, M.F. (1977). A resin-bound vanadyl catalyst for the epoxidation of olefins, *Inorg. Chem.*, 16, 3170-3173.
4. Kiyshkina, Z.H.S., Pomogailo, A.D., Kuzayev, A.I., Logadzinskaya, G.V. & Dyachkovskii, F.S. (1978). Polymerization of acetylene monomers by molybdenum compounds fixed on the macromolecular supports, *J. Polym. Sci.*, 68, 13-21.
5. Innorta, G., Modelli, A., Scagnolari, F. & Foffani, A. (1980). Kinetic Studies in various media on some hydrogenation reactions catalyzed by polymer-anchored RhCl(PPh₃)₃, *J. Organomet. Chem.*, 185, 403-412.
6. Ryan, R.C., Wilemon, G.M., Dalsanto, M.P. & Pittman, C.U. Jr. (1979). Metal Cluster Catalysis. Selective reduction of nitrobenzene catalyzed by rhodium carbonyl cluster anions. Evidence for Water Gas shift reaction, *J. Mol. Catal.*, 5, 319-330.
7. Chiles, M.S. & Reeves, P.C. (1979). Phase transfer Catalysts anchored to Polystyrene, *Tetrahedron Lett.*, 36, 3367-3370.
8. Grubbs, R.H., Gibbons, C., Kroll, L.C., Bonds, W.D. Jr. & Brubaker, C.H. Jr. (1973). Activation of homogeneous catalysts by polymer attachment, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2373-2375.
9. Warwel, S. & Buschmeyer, P. (1978). Olefin Metathesis with polymer-bound tungsten complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 17, 131-132.
10. Delmon, B. & Jannes, G. (1975). *Catalysis Heterogeneous and Homogeneous* (Elsevier Scientific Pub. Co.) p. 299.
11. Dyachkovskii, F.S. & Pomogailo, A.D. (1978). Synthesis and catalytic properties of transition-metal complexes immobilized on macromolecular supports in polymerization processes, *J. Polym. Sci.*, 68, 97-108.
12. Neckers, D.C., Card, R.J. & Tamagaki, S. (1978). (Poly-styrylbipyridine) (tetracarbonyl) tungsten. An active, reusable heterogeneous catalyst for metathesis of internal olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6635-6638.
13. Michalska, Z.M. & Webster, D.E. (1975). Supported homogeneous catalysts, *Chemtech*, Feb., 117-122.
14. Fréchet, J.M.J. (1981). Synthesis and applications of organic polymers as supports and protecting groups, *Tetrahedron*, 37, 663-683.
15. Bailar, J.C. Jr. (1974) "Heterogenizing" homogeneous catalysts, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 10, 17-36.
16. Iwasawa, Y., Ichinose, H. & Ogasawara, S. (1981). Olefin metathesis over well-defined actice fixed molybdenum catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 77, 1763-1777.
17. Whitehurst, D.D. (1980). Catalysis by heterogenized transition-metal complexes, *Chemtech*, Jan., 44-49.
18. Neckers, D.C. & Card, R.J. (1977). Preparation of Polymer-Bound Bipyridine and some of Its Transition Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7733-7734.
19. Helfferich, F. (1962). *Ion exchange* (McCraw-Hill Book Co. Inc., New York) p. 52.
20. Vogel, A.I. (1968). *A text-book of quantitative inorganic analysis, Third edition* (Longmans) p. 702.
21. Du Plessis, J.A.K., Heenop, P.J. & Pienaar, J.J. (1982). Sintese en kataltiese eienskappe van 'n geheterogeniseerde RN(CH₃)₃ClW(CO)₅-metatesekatalisator, *S. Afr. Tydskr. Chem.*, 35, 42-45.
22. Tang, S.C., Paxson, T.E. & Kim, L. (1980). Heterogenization of homogeneous catalysts – The immobilization of transition metal complexes on ionexchange resins, *J. Mol. Catal.*, 9, 313-321.
23. Evans, G.O., Pittman, C.U. Jr., Millan, R., Beach, R.T. & Jones, R. (1974). Synthetic and catalytic studies of polymer-bound metal carbonyls, *J. Organomet. Chem.*, 67, 295-314.
24. Candlin, J.P. & Thomas, H. (1973). Supported organometallic catalysts, *Organomet. Catal.*, 16, 212-239.
25. Hartley, F.R. & Vezey, P.N. (1977). Supported transition metal complexes as catalysts, *Adv. in Organomet. Chem.*, 15, 189-234.