



University of Groningen

Bond activation and catalysis with organolanthanides

Ringelberg, S

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Ringelberg, S. (2001). Bond activation and catalysis with organolanthanides. Groningen: s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Summary

In this thesis the use of organoyttrium compounds for catalytic functionalisation of organic substrates is described. Organolanthanide hydrides and carbyls of the type Cp^*_2LnR ($\text{Cp}^* = \text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, Ln = lanthanide or group 3 metal) react with heteroatom (X) substituted aromatic molecules, e.g. pyridine under formation of metallated compounds with a doubly coordinated X-C fragment. These metallated heterocycles could provide a useful starting point for catalytic C-C bond forming processes. For yttrium, it has been demonstrated that in this way pyridine can be alkylated with ethene to give 2-ethylpyridine. The aim of this investigation was to extend the scope of this type of reactivity with respect to other heterocycles and to obtain a better understanding of how, and to what extent, olefin polymerisation initiated by these yttrium metallated hetero-aromatic compounds could lead to polymers with a specific end-group. In addition, the effect of using different ancillary ligands such as Me_2Si -bridged cyclopentadienyl or bis(benzamidinate) systems on the reactivity of the M-H, M-C bond with respect to C-C bond formation and metallation of the respective heterocycle is also described.

In Chapter 1, the general introduction, the reactivity of organolanthanide and group 3 compounds in catalysis, with emphasis on olefin polymerisation, is presented, together with an overview of the functionalisation of polyolefins. The chapter ends with a description of the aim of the investigation.

In chapter 2 the synthesis of 2-furyl and 2-thienyl bis(pentamethylcyclopentadienyl) yttrium complexes is described. The apparently most straightforward method to prepare metallated 2-furyl and 2-thienyl permethyltrocene complexes, salt metathesis of $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{m-Cl})_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ with 2-lithiofuran ($2\text{-C}_4\text{H}_3\text{OLi}$) or 2-lithiothiophene ($2\text{-C}_4\text{H}_3\text{SLi}$), did not work out well. Instead of the anticipated complexes $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{h}^2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$), 'ate' complexes $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{m-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})(\text{m-Cl})\text{Li}(\text{L})_n$ with adhering LiCl or $2\text{-}(\text{C}_4\text{H}_3\text{X})\text{Li}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) were obtained. The problem of alkali metal salt incorporation can be circumvented by employing the yttrium hydride $(\text{Cp}^*_2\text{YH})_2$, which is the best starting material for substrate metallation and synthesis of well defined metallacycles. In contrast to what has been observed for pyridine, $\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$ did not give smooth metallation of thiophene and furan. The molecular structures of $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{h}^1\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})(\text{THF})$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) and $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{m-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ are presented. Thermal decomposition (even at ambient temperature) of $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{h}^2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})$ gave clean formation of furan and of the bimetallic ynyl-enolate, $(\text{Cp}^*_2\text{Y})_2(\text{m-C}_4\text{H}_2\text{O})$ (characterised by X-ray diffraction), by a sequence of C-H and C-O bond activation processes. The dimeric thienyl complexes $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{m-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ (Ln = Y, La) are thermally much more robust than the furyl compounds (thermal decomposition requires heating in solution at 100°C , days).

In Chapter 3 an NMR study of the reactivity of permethyltrocene metallated thiophene and furan compounds toward Lewis bases, ethene and *α*-olefins is described. Complexation of $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})$ to give $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{L})$ is possible with furan but not with thiophene. In $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{L})$ (L = 0, furan) gradual ring opening and degradation of the furyl ligand into $(\text{Cp}^*_2\text{Y})_2(\mathbf{m}\text{-C}_4\text{H}_2\text{O})$ was observed (days at room temperature). $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})$ formed 1:1 adducts $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{L})$ with Et_2O , pyridine, and *t*-BuCN. $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{t-BuCN})$ was not stable and formed the corresponding insertion product $\text{Cp}^*_2\text{YN}=\text{C}(\text{t-Bu})(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})$ within hours at room temperature. $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ is a stable dimer that cannot be split by soft Lewis bases like furan, thiophene and Et_2O . With strong Lewis bases (pyridine and *t*-BuCN) stable 1:1 adducts $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{L})$ were formed. In contrast to the reaction of ytrocene pyridyl $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-2-C}_5\text{H}_4\text{N})$ with ethene, no mono ethene inserted complexes $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{X})(\text{L})$ (X = O, S; L = 0, THF) were observed, neither as products nor as intermediates. The difference between the pyridine/ethene system and the furan(thiophene)/ethene system can be explained by assuming a stronger intramolecular complexation of the first insertion product for the pyridyl system and a relatively weak complexation in the case of the furyl (thienyl) ethene insertion product. $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ reacts slowly with 1-butene in the presence of thiophene to produce catalytically 2-sec-butylthiophene.

In Chapter 4 the reactivity of ring-bridged yttrium hydride $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\mathbf{m}\text{-H})\}_2$ towards heterocycles such as pyridine, 2,2'-bipyridine, furan and thiophene is reported. A study of C-C coupling, hydrogenation, and alkylation of pyridine is presented. In contrast to $(\text{Cp}^*_2\text{YH})_2$ which *ortho*-metallates furan, thiophene and pyridine smoothly to give the corresponding Y-heterocycles, no metallation of furan and thiophene was observed with $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\mathbf{m}\text{-H})\}_2$. For pyridine the 1,2-insertion product $[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ was obtained. The ready C-C coupling of two equivalents of pyridine by the yttrium hydride $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\mathbf{m}\text{-H})\}_2$ was achieved by reversible insertion of pyridine, followed by *ortho*-metallation and 1,2-insertion of a second pyridine molecule into the Y-C bond. A similar 1,2-insertion of pyridine into the Y-C bond of the yttrium benzyl derivative $[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{YCH}(\text{Me})\text{Ph}$ gave the 1,2-inserted complex $[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_5\text{-2-CH}(\text{Me})\text{Ph})$. These observations clearly indicate that the yttrium centre of the *ansa* system, $[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}$ is significantly more Lewis acidic than that of the *non-ansa* system, Cp^*_2Y . With dihydrogen, the pyridyl fragment of the 1,2-insertion product $[\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ was hydrogenated yielding a mixture of the 1,4-isomer and the respective 2,3,4-tetrahydropyridyl complex. The bridged ytrocene system resembles more closely the reactivity of the bis(benzamidinate) yttrium hydride

$\{[C_6H_5C(NSiMe_3)_2]Y(\mathbf{m}\text{-H})\}_2$, in which 1,2-insertion of pyridine is the dominant reaction, and bis(alkoxysilylamido) yttrium hydride, $\{[Me_2Si(NCMe_3)(OCMe_3)]_2Y(\mathbf{m}\text{-H})\}_2$, in which stepwise hydrogenation of the pyridyl fragment in $[Me_2Si(NCMe_3)(OCMe_3)]_2Y(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ yields the 2,3,4-tetrahydropyridyl complex. Reaction of Me_2Si -bridged 1,2-insertion product $[Me_2Si(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]Y(NC_5H_6)(NC_5H_5)$ with ethene in the presence of excess pyridine leads to bis-alkylation of pyridine in contrast to mono-alkylation of pyridine that has been described before for the $Cp^*_2Y(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ system. At the end of the reaction, when all pyridine has been converted to 2,6-diethylpyridine, the resting state of the catalyst is $[Me_2Si(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]Y(\mathbf{h}^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-NC}_5\text{H}_3\text{-}6\text{-Et})$, which slowly isomerises into $[Me_2Si(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]Y(\mathbf{h}^2\text{-CH(Me)-}2\text{-NC}_5\text{H}_3\text{-}6\text{-Et})$.

For lanthanum (Chapter 5), it was found that in a reaction similar to yttrium, the bis(pentamethylcyclopentadienyl) lanthanum hydride $(Cp^*_2LaH)_2$ readily metallates pyridine at the *ortho*-position with concomitant formation of H_2 . In contrast to the yttrium congener, the eliminated H_2 was quantitatively trapped by the larger metal lanthanum to give a 1:1 mixture of *ortho*-metallated pyridyl $Cp^*_2La(\mathbf{h}^1\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(C_5H_5N)$ and 2,3,4-tetrahydropyridyl $Cp^*_2La(NC_5H_8)(C_5H_5N)$. Reaction of this mixture with ethene in the presence of excess pyridine resulted in bis-alkylation of pyridine to 2,6-diethylpyridine in contrast to mono-alkylation of pyridine by the $Cp^*_2Y(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ system.

Finally, in Chapter 6 by making the right choice for the metal (metal with large ionic radius: La) and the hetero-aromatic reagent (soft Lewis base character: thiophene), we describe the possibility to combine ethene polymerisation and C-H activation into one catalytic cycle, producing a new type of polyethene that is end-functionalised with a thienyl group. The 2-thienyl lanthanum complex $[Cp^*_2La(\mathbf{m}^2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ reacts with ethene (1 bar) in neat thiophene at 80°C to give a mixture of 2-(*n*-alkyl)-thiophenes $H(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$. Observation of 2-ethyl- and 2-butylthiophene (GC-analysis), in amounts that significantly exceed those expected on the basis of a Flory-Schultz distribution, suggests that intramolecular coordination of the thienyl sulfur after the first and second ethene insertions increases the barrier for ethene insertion into these species relative to those for the subsequent insertions. At higher ethene pressures, this reaction yields solid saturated polyethenes with low molecular weights (M_n around 900 at 7.5 bar), that are capped on one side of the alkane chain by a 2-thienyl group (as seen by NMR). NMR spectroscopy showed that the thiophene C-H activation is the only chain-transfer mechanism in the La-catalysed polymerisation of ethene; no olefinic end-groups were detected. The molecular weight of the polyethene can easily be raised by lowering the thiophene concentration. The productivity is increased at the same time which indicates inhibition of the active metal centre by reversible thiophene coordination. The activity of the catalytic system presented here is modest.

Nevertheless, the catalyst is quite robust under the applied conditions, and good quantities of thienyl-capped polyethene can be obtained easily.

Samenvatting

Het onderzoek beschreven in dit proefschrift richt zich op selectieve, katalytische omzettingen van C-H, C-C en meer algemeen C-X (X = heteroatoom) bindingen met groep 3- en lanthanideverbindingen als katalysatoren. Organolanthanide-hydriden en -alkylen van het type Cp^*_2LnR ($Cp^* = h^5-C_5Me_5$, Ln = lanthanide of groep 3 metaalion) reageren met heteroatoom-bevattende aromaten, zoals pyridine onder vorming van de gemetalleerde verbindingen met een tweevoudig gecoördineerd C-X fragment. Deze gemetalleerde heterocyclische verbindingen vormen een bruikbaar uitgangspunt voor katalytische C-C-bindingsprocessen. Het onderzoek van dr. B.-J. Deelman (proefschrift RuG, 1994) naar organoyttriumverbindingen van het type Cp^*_2LnR , heeft een aantal interessante vondsten opgeleverd, in het bijzonder op het gebied van alkylering en reductie van pyridine, de katalytische polymerisatie van etheen. Het doel van het hierbeschreven onderzoek was het uitbreiden van deze reactiviteit t.a.v. andere heterocyclische verbindingen, waarbij de nadruk werd gelegd op de manier waarop en de mate waarin olefinepolymerisatie geïnitieerd door deze lanthanide gemetalleerde hetero-aromaten kan resulteren in de vorming van polymeren met een specifieke eindgroep. Ook werd het effect onderzocht van verschillende stabiliserende liganden, zoals Me_2Si -gebrugde cyclopentadienyl- of bis(benzamidinaat)systemen, op de reactiviteit van de M-H, M-C binding voor wat betreft de metallering (C-H-activering) en C-C-bindingsvormende reacties van de respectieve heterocyclische verbindingen.

In hoofdstuk 1, de algemene introductie, wordt de reactiviteit van organolanthanide- en groep 3-verbindingen, in het bijzonder in de olefinepolymerisatie, beschreven, samen met een overzicht van methoden voor het functionaliseren van polyolefinen. Tenslotte wordt de doelstelling van het in dit proefschrift beschreven onderzoek geformuleerd.

In hoofdstuk 2 wordt de synthese en karakterisering van 2-furyl- en 2-thienyl-bis(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium-complexen beschreven. Het bleek dat de, in eerste instantie als meest geschikt geselecteerde route om gemetalleerde 2-furyl- en 2-thienyl-permethylyttrioceenverbindingen te synthetiseren, te weten de zoutmetathese reactie van $Cp^*_2Y(m-Cl)_2Li(OEt)_2$ met 2-lithiofuran ($2-C_4H_3OLi$) of 2-lithiothiophene ($2-C_4H_3SLi$), niet goed werkte. In plaats van de beoogde neutrale complexen $Cp^*_2Y(h^2-2-C_4H_3X)$ (X = O, S) werden anionische complexen $Cp^*_2Y(m-2-C_4H_3X)(m-Cl)Li(L)_n$ met gecomplexeerd LiCl of $(C_4H_3X)Li$ (X = O, S) verkregen. Het probleem van complexering van alkalimetaalzout kan

vermeden worden door het yttriumhydride (Cp^*_2YH)₂ te gebruiken, dat tevens het beste uitgangsmateriaal blijkt te zijn voor substraatmetallering. Door C-H-activering van furan of thiofeen met (Cp^*_2YH)₂ worden de complexen $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{THF})$ (X = O, S) verkregen. Van beide verbindingen is de moleculaire structuur bepaald. Base-vrij $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})$ (X = O, S) kan voor X = O alleen *in situ* gegenereerd worden. Thermische ontleding (zelfs bij kamertemperatuur) van $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})$ door een combinatie van C-H en C-O bindingsactiveringprocessen leidde tot de vorming van furan en het bimetallische ynyl-enolataat (Cp^*_2Y)₂($\mathbf{m}\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}$), waarvan de moleculaire structuur is bepaald. Voor X = S werd een dimeer verkregen, [$\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$]₂, dat gekarakteriseerd werd d.m.v. Röntgen-diffractie. In het complex is elk thienylligand gebonden via de 2-positie aan een Y-atoom, terwijl het via het S-atoom naar het andere Y-atoom coördineert. De 2-thienylcomplexen [$\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mathbf{m}\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$]₂ (Ln = Y, La) zijn thermisch stabiel dan de 2-furylverbindingen (ontledingstemperatuur in oplossing is 100° vs 20°C).

In hoofdstuk 3 wordt een NMR-studie beschreven van de reactiviteit van permethyltrocengemetalleerde thiofeen- en furanverbindingen met Lewisbasen, etheen en α -olefinen. In tegenstelling tot de reactie van de ytrocceenpyridyl, $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ met etheen, werden geen etheeninsertieproducten $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})\text{L}$ (X = O, S; L = THF) gevormd, niet als product en niet als intermediair, wanneer men verbindingen $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})$, [$\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$]₂ and $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{h}^1\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X})(\text{THF})$ (X = O, S) liet reageren met etheen. Er werd alleen polyetheen gevormd en geen lagere oligomeren. Het verschil tussen het ytrocceenpyridyl/etheen systeem en het systeem ytrocceenfuryl(thienyl)/etheen wordt toegeschreven aan een sterkere intramoleculaire complexering van het heteroatoom in het mono-insertieproduct in het pyridylsysteem en een relatief zwakke complexering in het geval van het furyl(thienyl)-etheeninsertieproduct. [$\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$]₂ reageert echter in thiofeen met etheen onder relatief langzame vorming (zie voor de reactiviteit van de analoge lanthaanverbinding hoofdstuk 6) van verzadigde etheenoligomeren met één thienyleindgroep, $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$ (n = 1-12). In dit proces treedt competitie op tussen C-C-bindingsvorming en C-H-bindingsactivering. Ook zijn andere termineringsprocessen actief, zoals *b*-H overdracht, hetgeen resulteert in de vorming van onverzadigde naast verzadigde etheenoligomeren die alle een thienyleindgroep bezitten. [$\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mathbf{m}\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$]₂ reageert langzaam maar wel katalytisch met 1-buteen en thiofeen onder vorming van 2-(sec-butyl)thiofeen.

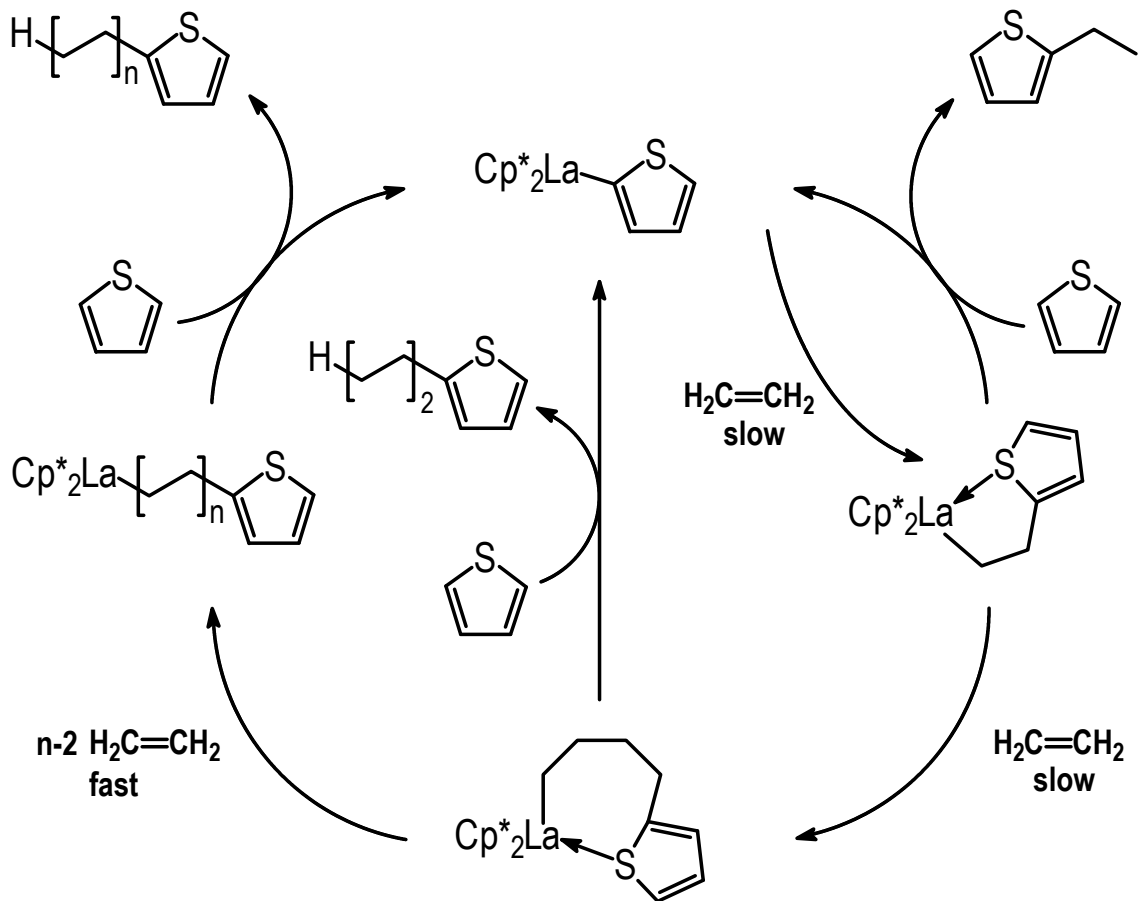
In hoofdstuk 4 wordt de reactiviteit van het *ansa*-ytrocceenhydride {[$\text{Me}_2\text{Si}(\mathbf{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2$] $\text{Y}(\mathbf{m}\text{-H})$]₂ t.a.v heterocyclische verbindingen zoals pyridine, 2,2'-bipyridine, furan en thiofeen beschreven. De sterische en elektronische aspecten van het Me_2Si -gebrugde systeem verschillen beduidend van die van Cp^*_2YR (R = H, $\mathbf{h}^2\text{-}2\text{-pyridyl}$) en komen tot

uitdrukking in de reactiviteit van de M-H en de M-C binding. Een studie van C-C-koppelingsreacties, hydrogenering en alkylering van pyridine wordt beschreven. In tegenstelling tot $(\text{Cp}^*_2\text{YH})_2$ dat furan, thiofeen en pyridine snel *ortho*-metalleert tot de corresponderende yttrium-heteroaromaat, worden furan en thiofeen niet gemetalleerd door $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{m}\text{-H})\}_2$. Voor pyridine wordt het 1,2-insertieproduct $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ verkregen. De relatief snelle C-C-koppeling van twee equivalenten van pyridine door het yttriumhydride $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{m}\text{-H})\}_2$ wordt bereikt door (reversibele) insertie van pyridine, gevolgd door *ortho*-metallering en 1,2-insertie van een tweede pyridinemolecuul in de Y-C binding. Een vergelijkbare 1,2-insertie van pyridine in de Y-C binding van de yttriumbenzylverbinding, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{YCH}(\text{Me})\text{Ph}$, gaf $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_5\text{-2-CH}(\text{Me})\text{Ph})$. Deze waarnemingen tonen duidelijk aan dat het yttriumcentrum van het *ansa*-systeem, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}$ significant sterker Lewis zuur is dan dat van het *non-ansa*-systeem, Cp^*_2Y . Met H_2 , werd het pyridylfragment van het 1,2-insertieproduct $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ gehydrogeneerd tot een mengsel van het 1,4-isomeer en respectievelijk het 2,3,4-tetrahydropyridylcomplex. Het Me_2Si -gebrugde yttroceensysteem vertoont hierdoor meer overeenkomst met de reactiviteit van het bis(benzamidinaat)yttriumhydride, $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{Y}(\text{m}\text{-H})\}_2$, waarvoor 1,2-insertie van pyridine de dominante reactie is en het bis(alkoxysilylamido)yttriumhydride, $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\text{m}\text{-H})\}_2$, waarin stapsgewijze hydrogenering van het pyridylfragment in $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)(\text{OCMe}_3)]_2\text{Y}(\text{h}^2\text{-2-NC}_5\text{H}_4)$ resulteerde in het respectieve 2,3,4-tetrahydropyridylcomplex. Reactie van het Me_2Si -gebrugde 1,2-insertieproduct $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_6)(\text{NC}_5\text{H}_5)$ met etheen in aanwezigheid van overmaat pyridine leidt tot di-alkylering van pyridine, dit in tegenstelling tot mono-alkylering van pyridine door het $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{h}^2\text{-2-NC}_5\text{H}_4)$ systeem. Aan het eind van de reactie, wanneer alle pyridine is omgezet tot 2,6-diethylpyridine, wordt de rusttoestand van de katalysator $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{h}^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-2-NC}_5\text{H}_3\text{-6-Et})$ verkregen. Deze verbinding isomeriseert echter langzaam tot $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Y}(\text{h}^2\text{-CH}(\text{Me})\text{-2-NC}_5\text{H}_3\text{-6-Et})$.

In hoofdstuk 5 wordt een explorierend onderzoek beschreven van de reactiviteit van het lanthanoceenhydride $(\text{Cp}^*_2\text{LaH})_2$ t.a.v pyridine en de katalytische alkylering van pyridine met etheen. Het blijkt dat in een reactie die vergelijkbaar is met die van de overeenkomstige yttriumverbinding, het bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthaanhydride, $(\text{Cp}^*_2\text{LaH})_2$, snel pyridine metalleert op de *ortho*-positie onder vorming van één equivalent H_2 . In tegenstelling tot de reactie met het analoge yttriumhydride, werd in deze reactie de geëlimineerde H_2 kwantitatief afgevangen door het grotere metaal lanthaan onder vorming van een 1:1-mengsel van *ortho*-gemetalleerde pyridylverbinding $\text{Cp}^*_2\text{La}(\text{h}^1\text{-2-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ en 2,3,4-tetrahydropyridylverbinding $\text{Cp}^*_2\text{La}(\text{NC}_5\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$. Reactie van dit mengsel met etheen in

de aanwezigheid van overmaat pyridine resulteerde in di-alkylering van pyridine tot 2,6-diethylpyridine en leidde niet tot mono-alkylering van pyridine zoals in de reactie van het $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{h}^2\text{-}2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ systeem.

Tenslotte wordt in hoofdstuk 6 aangetoond dat het mogelijk is, door juiste keuze van het metaal (metaal met een grote ionstraal: La) en het heteroaromatische substraat (zachte Lewisbase: thiofeen), etheenpolymerisatie en C-H-activering te combineren in één katalytische cyclus. Hierbij wordt een nieuw type polyetheen geproduceerd dat eindstandig-gefunctionaliseerd is met een 2-thienylgroep (Schema I).



Schema I

Het 2-thienyllanthaancomplex $[\text{Cp}^*_2\text{La}(\text{m}^2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ reageert met etheen (1 bar) in thiofeen bij 80°C onder vorming van een mengsel van 2-(*n*-alkyl)-thiofenen $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})$. De hoeveelheden 2-ethyl and 2-butylthiophene (GC-analyse) zijn significant hoger

dan die welke worden verwacht op basis van een Flory-Schultz-molecuulgewichtsverdeling. De intramoleculaire coördinatie van het thienyl zwavelatoom in zowel het eerste als het tweede etheeninsertieproduct zorgt ervoor dat de barrière voor etheeninsertie in deze verbindingen hoger is dan die voor daaropvolgende inserties, waarin stabilisatie door intramoleculaire coördinatie niet mogelijk is. Dientengevolge wordt een grotere hoeveelheid 2-ethyl en 2-butylthiophene gevormd dan kan worden verwacht op basis van een Flory-Schultz-molecuulgewichtsverdeling. Bij hogere etheendrukken geeft deze reactie vaste materialen die bestaan uit polyethenen met lage molecuulgewichten ($M_n = 900$ bij $p = 7.5$ bar), die aan één kant van de alkaan keten eind-gefunctionaliseerd zijn met een 2-thienylgroep (NMR). NMR-spectroscopie gaf aan dat thiofeen C-H-activering inderdaad het enige keten-overdracht mechanisme is in de lanthaan-gekatalyseerde polymerisatie van etheen; er werden geen olefinische eindgroepen in de producten aangetoond. Verlaging van de thiofeenconcentratie resulteerde in een toename van het molecuulgewicht. Ook resulteerde dit in een toename van de productiviteit, hetgeen aangeeft dat (reversibele) thiofeencoördinatie het metaalcentrum blokkeert. De activiteit van het gepresenteerde katalytische systeem is bescheiden. Desalniettemin is de katalysator heel stabiel onder de gekozen reactiecondities en kunnen redelijke hoeveelheden thienyl-eindgefunctionaliseerd polyetheen worden verkregen.