

University of Groningen

Organotitanium compounds and the activation of unsaturated molecules

Boer, Eric Johannes Maria de

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:

1979

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

Citation for published version (APA):

Boer, E. J. M. D. (1979). *Organotitanium compounds and the activation of unsaturated molecules*. 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).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

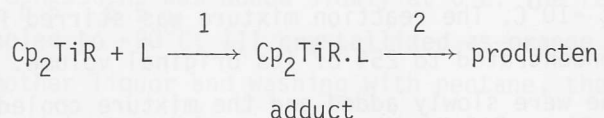
Take-down policy

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.

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek naar de activering van onverzadigde moleculen door organotitaniumverbindingen. De dicyclopentadienyltitaniumverbindingen $(C_5H_5)_2TiR$ ($R = Cl, C_6F_5, aryl$) nemen hierbij een centrale plaats in. Reacties met nitrillen, isonitrillen, acetylenen, ethylenen, CO , CO_2 , CS_2 , NO en SO_2 worden behandeld.

De reacties met nitrillen ($R'CN$), isonitrillen ($R'NC$) en CO verlopen volgens



De aard van de uiteindelijk gevormde producten hangt in sterke mate af van de groep R aan het titanium en ook van de groep R' van het ligand L . Het blijkt dat voor electronenzuigende groepen $R(Cl, C_6F_5)$ adductvorming optreedt (reactie 1) en verdere reactie uitblijft. Voor meer electronenstuwende groepen $R(aryl)$ reageren de adducten $(C_5H_5)_2TiR.L$ snel verder tot een aantal interessante producten (reactie 2).

Na een algemene inleiding in Hoofdstuk I, waarin enkele aspecten van de activering van moleculen door overgangsmetaalverbindingen, in het bijzonder door $(C_5H_5)_2TiR$, worden besproken, worden in Hoofdstuk II de reacties met nitrillen, $R'CN$, behandeld. Behalve adducten $Cp_2TiR.R'CN$ worden ook diimineverbindingen $((C_5H_5)_2TiR)_2(N=C(R')-C(R')=N)$ geïsoleerd, die zijn ontstaan *via* een koppelingsreactie van gecoördineerde nitrillen. Uit de invloed van R en R' op de producten wordt een mechanisme voor deze reactie voorgesteld.

In Hoofdstuk III zijn de reacties van $(C_5H_5)_2TiR$ met isonitrillen, $R'NC$, beschreven. Zowel adducten, $(C_5H_5)_2TiR.R'NC$ ($R = Cl, C_6F_5$), als iminoacylverbindingen, $(C_5H_5)_2Ti-\eta^2-RCNR'$, worden verkregen, welke zijn

ontstaan door ins
alleen op voor R
in Hoofdstuk IV,
C- als het N-atom
coördinatie wordt

η^2-RCNR' ($X = I,$
In Hoofdstuk
 $(C_5H_5)_2TiR$ te red
zowel adducten, (
 $(C_5H_5)_2Ti-\eta^2-COR$
 CO en H_2 onder in

Reacties van
acetylenen, ethyl
sprake. Bij deze
acties minder dui
ontstaan door ins

Hoofdstuk VII
experimenten welk

ontstaan door insertie van het isonitril in de Ti-R binding. Dit treedt alleen op voor R = aryl. Uit een kristalstructuurbepaling, beschreven in Hoofdstuk IV, blijkt dat het iminoacylligand, RCNR', *via* zowel het C- als het N-atoom aan het titaniumatoom is gebonden (η^2 -). Deze η^2 -coördinatie wordt ook waargenomen in de oxidatieproducten $(C_5H_5)_2Ti(X)-\eta^2-RCNR'$ (X = I, SC_6H_5).

In Hoofdstuk V worden de mogelijkheden behandeld om CO m.b.v. $(C_5H_5)_2TiR$ te reduceren. In analogie met de isonitrilreacties ontstaan zowel adducten, $(C_5H_5)_2TiR.CO$ (R = C_6F_5), als de insertieproducten $(C_5H_5)_2Ti-\eta^2-COR$ (R = aryl). Reacties van deze producten met overmaat CO en H_2 onder invloed van o.a. $AlMe_3$ zijn eveneens onderzocht.

Reacties van $(C_5H_5)_2TiR$ met ander onverzadigde moleculen zoals acetylenen, ethylenen, CS_2 , CO_2 , NO en SO_2 komen in Hoofdstuk VI ter sprake. Bij deze groep liganden komt het tweestaps karakter van de reacties minder duidelijk naar voren. De gevormde producten zijn meest ontstaan door insertie van het ligand in de Ti-R binding.

Hoofdstuk VII, tenslotte, beschrijft op gedetailleerde wijze de experimenten welke in de vorige hoofdstukken zijn beschreven.

3695
1979