



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Towards a sustainable synthesis of aromatic isocyanates : by the palladium diphosphane catalyzed reduction of nitrobenzene; a first step
Mooibroek, T.J.

Citation

Mooibroek, T. J. (2011, December 22). *Towards a sustainable synthesis of aromatic isocyanates : by the palladium diphosphane catalyzed reduction of nitrobenzene; a first step*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18270>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/18270>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Stellingen

behorende bij het proefschrift

'Towards a Sustainable Synthesis of Aromatic Isocyanates'

1. Naast CO wordt ook methanol gebruikt als reductant voor nitrobenzeen in de palladium/difosfaan-gekatalyseerde reductie van nitrobenzeen in een omgeving van CO en methanol. Hierdoor is nitrobenzeen reductie katalytisch gekoppeld met de oxidatie van methanol.
Dit proefschrift
2. De palladium-gekatalyseerde reductie van nitrobenzene in CO/methanol levert altijd een van centraal belang zijnd palladium-imido complex, waaruit naar alle waarschijnlijkheid de diverse 'PhN'-houdende producten evolueren.
Dit proefschrift
3. Palladacyclische intermediaren zijn, in tegenstelling tot wat over het algemeen wordt aangenomen, waarschijnlijk geen directe productprecursorcomplexen onder zuur-vrije omstandigheden, maar zijn voorlopers van een palladium imido complex als deze wordt gevormd door alleen CO als reductant te gebruiken.
F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, p269
Dit proefschrift
4. Een diacyl complex van het type (phen)Pd(C(O)OCH₃)₂ is waarschijnlijker een precursor voor de vorming van dimethyl carbonaat en/of dimethyl oxalaat, dan – zoals Ragaini en Cenini voorstellen – een precursor voor de vorming van methylfenyl carbamaat.
F. Ragaini en S. Cenini *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, p8064
Dit proefschrift
5. Om methanol als oplosmiddel te gebruiken in de palladium-gekatalyseerde reductieve carbonylering van nitroaromatische verbindingen is niet praktisch wanneer alleen de carbamaat het gewenste product is.
Dit proefschrift
6. Het feit dat zowel symmetrische als gemengde urea's worden gevormd wanneer de reductieve carbonylering van *d*₅-nitrobenzeen in de aanwezigheid van aniline wordt gedaan, is geen bewijs voor het bestaan van een reductiestoichiometrie waarbij aniline als H-donor fungeert om water als bijproduct te vormen. Zeker niet wanneer water is aangetoond noch gekwantificeerd, aniline in grote overmaat aanwezig is en een reactietemperatuur wordt toegepast (120 °C) die ruim boven de transamideringstemperatuur ligt (>70 °C).
S. M. Lee en J. S. Lee *et al.*, *J. Mol. Cat.* **1992**, 73, p43
Dit proefschrift

7. De strategie van Bianchini om bidentaats bis-anisylfosfaan liganden te synthetiseren door eerst bis-anisylfosfaan te maken uit tris-anisylfosfaan is helemaal niet 'simpeler en efficiënter dan bekende methoden'; het voegt er juist een extra stap aan toe.
C. Bianchini *et al.*, *J. Mol. Cat. A*, **2007**, p292
8. Om holle, uit koper ('Cu') bestaande nano-buisjes (nanotubes, 'NT') in een Engelstalig tijdschrift af te korten als 'CuNT' is opmerkelijk.
D. Yang, *Chem. Comm.*, **2007**, p1733
9. De hydrogenering van nitrobenzeen met CO en H₂O is helemaal geen goed alternatief voor de hydrogenering van nitrobenzeen met H₂.
K. Nomura, *J. Mol. Cat. A*, **1998**, p1
10. Om een amine te laten reageren met CO₂ en een base, om dit vervolgens onder basische condities met toevoeging van stoichiometrische hoeveelheden POCl₃ te 'dehydrogeneren' naar een isocyanaat en diverse zouten is alles behalve een duurzaam alternatief om isocyanaten te produceren.
T. E. Waldman en W. D. McGhee, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, p957
11. Het tanende vertrouwen binnen de wetenschapsfilosofie in de geldigheid van conceptuele analyses is slechts deels gerechtvaardigd.
W. V. Quine, *Naturalism, or living within ones means*, **1995**
12. Mensen die als hoogste doel hebben dat ze gelukkig willen zijn, zijn niet gelukkig.
13. Wanneer een bepaalde problematiek voortvloeit uit moreel onjuist handelen, dan zijn technologische innovaties slechts zelden de oplossing.
14. De spanning tussen menselijke vrijheid en verantwoordelijkheid enerzijds en materiële of theologisch determinisme anderzijds, is nog steeds een belangrijke thematiek in de hedendaagse Westerse samenleving.
H. Dooyeweerd, *a new critique of theoretical thought*, **1953-1958**

Tiddo Jonathan Mooibroek,
December 2011