

**M.Sc. Hefei Yang**

(e-mail: Hefei.Yang@catalysis.de )

***Study on Visible Light-Mediated Single-Electron Transfer Carbonylation Reaction***

Focusing on the theme of "visible-light-promoted single-electron-transfer (SET) carbonylation," this study aims to overcome the limitations of traditional radical carbonylation in terms of reaction types and conditions. By precisely regulating the reactivity of key radical intermediates and integrating novel catalytic modes, four original synthetic strategies have been successfully developed: 1) A visible-light-induced cooperative carbonylation/heteroaryl migration reaction based on proton-coupled electron transfer (PCET), achieving difunctionalization of unactivated alkenes and remote migration from carbon centers to acyl radicals, efficiently constructing structurally diverse 1,4-diketone compounds; 2) Utilizing alkoxycarbonyloxypyridinium salts as oxygen radical precursors, the intermolecular oxycarbonylation of unactivated alkenes was realized, providing a new pathway for synthesizing  $\beta$ -functionalized carbonyl compounds; 3) Integrating electron donor-acceptor (EDA) complex photochemistry with halogen atom transfer (XAT) strategy, a metal-free, ambient-pressure general platform for the aminocarbonylation of alkyl iodides was established; 4) Pioneering a visible-light photocatalytic carbonylative carboxylation of alkenes, employing an  $\alpha$ -aminoalkyl radical relay mechanism to synergistically utilize both CO and CO<sub>2</sub> as C1 sources in a single system for the first time, enabling one-step synthesis of  $\beta$ -alkyl ketocarboxylic acid derivatives. These works are characterized by mild conditions, broad substrate scope, and excellent functional group compatibility. They not only expand the boundaries of visible-light SET carbonylation, providing efficient and green synthetic tools for complex carbonyl molecules, but also offer new insights for developing sustainable catalytic transformation modes.

Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf das Thema "sichtlichtgeförderte Ein-Elektronen-Transfer (SET)-Carbonylierung" und zielt darauf ab, die Grenzen traditioneller radikalischer Carbonylierungen in Bezug auf Reaktionstypen und Bedingungen zu überwinden. Durch die präzise Steuerung der Reaktivität schlüsselradikalischer Intermediate und die Integration neuartiger katalytischer Strategien wurden vier originelle Synthesemethoden erfolgreich entwickelt: 1) eine sichtlichtinduzierte, kooperative Carbonylierung/Migration von Heteroarylgruppen basierend auf protonengekoppeltem Elektronentransfer (PCET), die die Difunktionalisierung nichtaktivierter Alkene sowie eine Fernmigration vom Kohlenstoffzentrum zum Acylradikal ermöglicht und strukturell vielfältige 1,4-Diketonverbindungen effizient aufbaut; 2) unter Verwendung von Alkoxycarbonyloxypyridiniumsalzen als Sauerstoffradikalvorläufer wurde erstmals die intermolekulare Oxycarbonylierung nichtaktivierter Alkene realisiert, die einen neuen Zugang zur Synthese  $\beta$ -funktionalisierter Carbonylverbindungen eröffnet; 3) durch die Kombination von Elektronendonator-Akzeptor (EDA)-Komplex-Photochemie mit der Halogenatomtransfer (XAT)-Strategie wurde eine universelle, metallfreie Plattform für die Aminocarbonylierung von Alkyljodiden unter Atmosphärendruck etabliert; 4) eine neuartige sichtlichtkatalysierte carbonylierende Carboxylierung von Alkenen wurde entwickelt, die unter Ausnutzung eines  $\alpha$ -Aminoalkylradikal-Relaismechanismus erstmals CO und CO<sub>2</sub> als zwei verschiedene C1-Bausteine in einem einzigen System synergistisch nutzt und in einem Schritt  $\beta$ -Alkylketocarbonsäurederivate synthetisiert. Alle diese Arbeiten zeichnen sich durch milde Bedingungen, breite Substratadaption und gute Funktionalgruppentoleranz aus. Sie erweitern nicht nur die Reaktionsgrenzen der sichtlichtgeförderten SET-Carbonylierung und bieten effiziente, umweltfreundliche Synthesewerkzeuge für komplexe Carbonylmoleküle, sondern liefern auch neue Ansätze für die Entwicklung nachhaltiger katalytischer Transformationsmodelle.

