

Abstract

Copper-Catalyzed Carbonylative Transformations of Organic (pseudo)Halides

Jiajun Zhang

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Carbonylation reactions constitute a fundamental class of transformations in organic synthesis, enabling the direct incorporation of carbonyl functionalities through the use of carbon monoxide as a C1 building block. Owing to their high atom economy and broad synthetic utility, carbonylative processes have been extensively developed with noble-metal catalysts and widely applied in both academic and industrial settings. In this context, growing interest has been directed toward carbonylation reactions based on earth-abundant transition metals, among which copper has attracted particular attention. This work presents a systematic study of copper-catalyzed carbonylation reactions, with an emphasis on transformations of organic halides. After an overview of general carbonylation chemistry and the distinctive features of copper catalysis, the literature on copper-catalyzed carbonylation of aryl and alkyl halides is critically surveyed and organized according to substrate classes and reaction platforms. Key aspects regarding substrate scope, limitations, and characteristic reactivity trends associated with different halide substrates are discussed. On this basis, original studies are described that focus on the development of new copper-catalyzed carbonylative transformations of organic halides. These results expand the scope of copper catalysis in carbonylation chemistry and provide complementary alternatives to established noble-metal-based methods. Overall, the studies summarized herein advance the understanding of copper-mediated carbonylation processes and underscore the potential of copper catalysis for the efficient and sustainable synthesis of carbonyl-containing compounds.

Kupferkatalysierte Carbonylierungsreaktionen von organischen (Pseudo)Halogeniden

Jiajun Zhang

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Carbonylierungsreaktionen stellen eine grundlegende Klasse von Transformationen in der organischen Synthese dar, da sie die direkte Einführung von Carbonylfunktionalitäten unter Verwendung von Kohlenmonoxid als C1-Baustein ermöglichen. Aufgrund ihrer hohen Atomökonomie und breiten synthetischen Anwendbarkeit wurden carbonylative Prozesse unter Einsatz edelmetallbasierter Katalysatoren intensiv entwickelt und finden sowohl in der akademischen Forschung als auch in der industriellen Synthese breite Anwendung. Vor diesem Hintergrund richtet sich in zunehmendem Maße Aufmerksamkeit auf Carbonylierungsreaktionen auf Basis erdreicher Übergangsmetalle, unter denen Kupfer eine besonders interessante Rolle einnimmt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer

systematischen Untersuchung kupferkatalysierter Carbonylierungsreaktionen, wobei der Schwerpunkt auf Transformationen organischer Halogenide liegt. Nach einer allgemeinen Einführung in die Carbonylierungschemie und die charakteristischen Eigenschaften der Kupferkatalyse wird die vorhandene Literatur zur kupferkatalysierten Carbonylierung von Aryl- und Alkylhalogeniden kritisch zusammengefasst und nach Substratklassen sowie Reaktionsplattformen geordnet. Dabei werden insbesondere Substratbreite, Einschränkungen sowie charakteristische Reaktivitätstrends der verschiedenen Halogenidsubstrate diskutiert. Auf dieser Grundlage werden eigene Arbeiten vorgestellt, die sich mit der Entwicklung neuer kupferkatalysierter carbonylativer Transformationen organischer Halogenide befassen. Diese Ergebnisse erweitern das Anwendungsspektrum der Kupferkatalyse in der Carbonylierungschemie und stellen komplementäre Alternativen zu etablierten edelmetallbasierten Methoden dar. Insgesamt tragen die in dieser Arbeit zusammengefassten Studien zu einem vertieften Verständnis kupfervermittelter Carbonylierungsprozesse bei und unterstreichen das Potenzial der Kupferkatalyse für die effiziente und nachhaltige Synthese carbonylhaltiger Verbindungen.