

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Organic Chemistry

Betreuer: Prof. Dr. Xiao-Feng Wu

M. Sc. Le-Cheng Wang

(e-mail: lwang2021@dicp.ac.cn)

Carbonylative Transformations Involving α -Heteroatom Substituted Radicals

This dissertation is mainly focused on the development of carbonylation reactions involving α -heteroatom substituted carbon-centered radicals. Heteroatoms are essential to living organisms and present in almost all molecules with medicinal usage and having bioactivity. The catalytic carbonylation at the α -position of heteroatoms provides an effective way to valuable key skeletons while retaining the unique physicochemical and pharmacological properties of heteroatoms, which can promote the development of pharmaceutical and fine chemical production. Specifically, a cobalt-catalyzed aminocarbonylation of ethers for the synthesis of α -amide substituted ether derivatives was presented. Then, an efficient synthesis of α -oxy esters by cobalt-catalyzed alkoxy carbonylation from ether with phenols or alcohols has been developed. Next, we described an α -aminoalkyl radicals carbonylation of synthesizing α -amino acid derivatives by cobalt catalyst. Moreover, we developed a nickel/photoredox-catalyzed carbonylation of α -phosphorus-, α -sulfur-, and α -boron-substituted alkyl halides. Subsequently, we developed a carbonylation method to synthesize versatile α -(silyl)acetates and demonstrated its practicality through a series of diverse transformations. Afterward, we developed a cobalt-catalyzed carbonylative synthesis of 4-oxobutanoates from formamide and ethylene. Later on, a method for iron-catalyzed aminoalkylative carbonylative cyclization of alkenes to produce α -tetralones was shown. In particular, multi-component carbonylation reactions involving α -heteroatom radicals have been developed. We reported a general procedure of synthesizing γ -oxy esters and amides by nickel-catalyzed four-component carbonylation of ethers and alkenes. Last, a variety of useful γ -amino acid derivatives and peptides were synthesized in good to high yields by cobalt-catalyzed aminoalkylative carbonylation of alkenes and aminoalkyl radicals.

Diese Dissertation befasst sich hauptsächlich mit der Entwicklung von Carbonylierungsreaktionen unter Beteiligung von α -Heteroatom-substituierten kohlenstoffzentrierten Radikalen. Heteroatome sind für lebende Organismen unverzichtbar und in fast allen Molekülen mit medizinischer Verwendung und Bioaktivität vorhanden. Die katalytische Carbonylierung an der α -Position von Heteroatomen bietet eine effektive Möglichkeit, wertvolle Schlüsselgerüste herzustellen und gleichzeitig die einzigartigen physikochemischen und pharmakologischen Eigenschaften von Heteroatomen zu bewahren, was die Entwicklung der pharmazeutischen und Feinchemikalienproduktion fördern kann. Insbesondere wird eine kobaltkatalysierte Aminocarbonylierung von Ethern zur Synthese von α -Amid-substituierten Etherderivaten vorgestellt. Anschließend wurde eine effiziente Synthese von α -Oxyestern durch kobaltkatalysierte Alkoxy carbonylierung aus Ether mit Phenolen oder Alkoholen entwickelt. Als Nächstes beschreiben wir eine Carbonylierung von α -Aminoalkylradikalen zur Synthese von α -Aminosäurederivaten mittels Kobaltkatalysator. Darüber hinaus entwickelten wir eine Nickel/Photoredox-katalysierte Carbonylierung von α -Phosphor-, α -Schwefel- und α -Bor-substituierten Alkylhalogeniden. Anschließend entwickelten wir eine Carbonylierungsmethode zur Synthese vielseitiger α -(Silyl)acetate und demonstrierten deren praktische Anwendbarkeit durch eine Reihe verschiedener Transformationen. Anschließend entwickelten wir eine kobaltkatalysierte Carbonylierung zur Synthese von 4-Oxobutanoaten aus Formamid und Ethylen. Später wurde eine Methode zur eisenkatalysierten aminoalkylativen

Carbonylierung von Alkenen zur Herstellung von α -Tetralonen gezeigt. Insbesondere wurden Mehrkomponenten-Carbonylierungsreaktionen mit α -Heteroatomradikalen entwickelt. Wir berichteten über ein allgemeines Verfahren zur Synthese von γ -Oxyestern und -amiden durch nickelkatalysierte Vierkomponenten-Carbonylierung von Ethern und Alkenen. Schließlich wurden verschiedene nützliche γ -Aminosäurederivate und Peptide durch kobaltkatalysierte Aminoalkylcarbonylierung von Alkenen und Aminoalkylradikalen in guten bis hohen Ausbeuten synthetisiert.