

ABSTRACT

Transition metal free, difunctionalization of olefins by radical and nucleophile is presented in this PhD's work. The combination of benzoyl peroxide with strong Brønsted acid HPF_6 allows the difunctionalization of alkenes with radicals derived from thioxanthene, xanthene and thiophenols together with nitrile and alcohol nucleophiles. Mechanistic studies suggest the acid promotes the electron transfer step by making BPO as a better electron acceptor.

By using of triarylamine as organo-redox catalyst under transition metal and acid free in difunctionalization of alkenes was further studied. BPO with catalytic amount of triarylamine, alkenes can be difunctionalized by a wide range of alkyl radical, generated from $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ or halogenated hydrocarbon, nucleophiles, including nitriles, acetic acid, alcohols and fluoride. Moreover, the oxidative Ritter reaction of allylic or benzylic C-H bonds can be also achieved under this reaction system.

Abstrakt

In dieser Doktorarbeit wird übergangsmetallfreie, radikal- und nukleophil vermittelte Difunktionalisierung von Olefinen vorgestellt. Die Kombination von Benzoylperoxid mit starker Brønsted-Säure HPF_6 ermöglicht die Difunktionalisierung von Alkenen mit Radikalen aus Thioxanthen, Xanthen und Thiophenolen zusammen mit Nitril- und Alkoholnucleophilen. Mechanistische Studien legen nahe, dass die Säure den Elektronentransferschritt fördert, indem BPO als besseren Elektronenakzeptor fungiert.

Die Verwendung von Triarylamin als Organo-Redox-Katalysator unter übergangsmetallfreier und säurefreier Difunktionalisierung von Alkenen wurde weiter untersucht. BPO mit katalytischer Menge Triarylamin, kann Alkene difunktionalisieren, durch einen weiten Bereich von Alkylradikalen, die aus $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ oder halogeniertem Kohlenwasserstoff, Nucleophilen, einschließlich Nitrilen, Essigsäure, Alkoholen und Fluorid erzeugt werden. Darüber hinaus kann unter diesem Reaktionssystem auch die oxidative Ritter-Reaktion von allylischen oder benzyllischen CH-Bindungen erreicht werden.