

## Kurzzusammenfassung

C-C-Bindungsknüpfungs-Reaktionen, darunter auch die Acyloin-Reaktion, sind essentielle Methoden in der organischen Synthese. In der vorliegenden Arbeit wurden quantenmechanische Berechnungen zur Einschätzung von Katalysator- und Substratreaktivitäten in der Acyloin-Reaktion vorgenommen mit dem Ziel, grundlegende Erkenntnisse über die einzelnen Katalyseschritte sowie die elektronischen und geometrischen Eigenschaften von Umpolungskatalysatoren zu gewinnen. Von grundlegender Bedeutung ist die Untersuchung der Nukleophilie und der Elektrophilie der Katalysatoren. Die Nukleophilie lässt sich aus der thermodynamischen Tendenz zur Addition an Carbonylsysteme berechnen. Die Elektrophilie kann aus der kinetischen Neigung zur Umpolung ermittelt werden. Dazu wurden die Reaktionsschritte mittels DFT-Computerrechnungen analysiert (GAUSSIAN03 bzw. GAUSSIAN09).

Im Vergleich der drei Katalysatoren (Cyanid, Thiazol-2-yliden, Glycolphosphonat) ist die nukleophile Addition an das Umpolungssubstrat, die Umpolung und die elektrophile Stabilisierung des Acylanion-Äquivalents für Thiazol-2-yliden mit allen betrachteten Substraten (Acetaldehyd, Benzaldehyd, Acylsilan, Benzoylsilan) stark begünstigt. Dies gilt für alle betrachteten Mechanismen der Umpolung: Der symmetrie-verbotene 1,2-H-Shift weist hierbei eine deutlich höhere Aktivierungsenergie auf als die konzertierte Umpolung über einen fünfgliedrigen Übergangszustand mit einem protischen Reaktionspartner (*t*BuOH) und kann somit als möglicher Mechanismus für die Acyloin-Reaktion nahezu ausgeschlossen werden. Wird Acylsilan statt Acetaldehyd und Benzoylsilan statt Benzaldehyd als Umpolungssubstrat eingesetzt, findet eine [1,2]-Brook-Umlagerung statt, welche die Aktivierungsenergien für alle drei Katalysator-Typen gegenüber dem 1,2-H-Shift um 20 bis 40 kcal mol<sup>-1</sup> reduziert.

Elektrophile Gegenionen (M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) in der Glycolphosphonat-katalysierten Kreuz-Benzoin-Reaktion mit Benzoylsilan aktivieren als Lewis-Säuren sowohl die Carbonylfunktion von Benzoylsilan als auch die von Benzaldehyd. Die Lewis-Acidität der Alkalimetallionen hat einen starken Einfluss auf die Aktivierung. In Übereinstimmung mit dem Coulomb-Gesetz und dem HSAB-Konzept korreliert die Aktivierung der (harten) Carbonylfunktion reziprok mit dem Ionenradius des Gegenions. Kleinere Gegenionen verringern daher die Aktivierungsenergie für die Umpolung, so dass Lithium in der Kreuz-Benzoin-Reaktion mit Benzoylsilan und Benzaldehyd die beste Wahl als Gegenion ist.

Der Vergleich aller berechneten N-heterocyclischen Carbene (NHCs) in der Benzoin-Reaktion hebt das anomale r-NHC Pyridyl-3-yliden als Katalysator mit der geringsten Aktivierungsenergie hervor. 1N-NHCs und r-NHCs sind sowohl nukleophiler als auch elektrophiler als 2N/NX-NHCs. Die Nukleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms steigt durch die geringere Elektronegativität und dem damit einhergehenden geringeren elektronenziehenden Effekt des angrenzenden Kohlenstoffatoms. Aufgrund fehlender  $\pi$ -Donierung steigt die Elektrophilie ebenfalls. Da Pyridyl-3-yliden aber anomal ist, wird die entstehende negative Ladung im  $d^1$ -Acylanion-Äquivalent bedeutend weniger stabilisiert, so dass dieses nicht zu exergon für die Addition an Benzaldehyd ist. Von den untersuchten normalen klassischen NHCs weist Oxazol-2-yliden die geringste Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Benzoin-Reaktion auf.

In dieser Arbeit erweisen sich NHCs als stärkste Umpolungskatalysatoren. Basierend auf den erzielten Ergebnissen können NHCs mit den hervorgehobenen elektronischen Eigenschaften für den Einsatz in der enantioselektiven Acyloin-Reaktion synthetisiert werden.