

Strong and Confined Organic Chiral Base Catalysis



Doctoral thesis

for

the award of the doctoral degree

of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences

of the University of Cologne

submitted by

Yihang Li

accepted in the year 2025

Reviewers:

Prof. Dr. Benjamin List

Prof. Dr. Hans-Günther Schmalz

Abstract

This doctoral work describes the development of a chiral BINAM-derived confined phosphazene base, inspired by the reported imidodiphosphate (IDP) and imidodiphosphorimidate (IDPi) acid design. The developed base was then applied to a catalytic asymmetric reaction between acyclic substituted keto-esters and acrylates. Valuable functionalized enantiomerically enriched quaternary carbon centers were provided. A mechanism study of the confined ion pair intermediate was also carried out via NMR research.

Kurzzusammenfassung

Diese Doktorarbeit beschreibt die Entwicklung einer chiralen, von BINAM abgeleiteten, eingeschränkten Phosphazenenbase, die durch das bereits bekannte Design von eingeschränkten Imidodiphosphaten (IDP) und Imidodiphosphorimidaten (IDPi) inspiriert wurde. Die entwickelte Base wurde dann auf eine katalytische asymmetrische Reaktion zwischen acyclischen substituierten Ketoestern und Acrylaten angewendet. Dabei wurden wertvolle funktionalisierte, enantiomerenangereicherte, quaternäre Kohlenstoffzentren hergestellt. Eine Mechanismusstudie über eingeschränkte Ionenpaarzwischenprodukte wurde mittels NMR-Untersuchung ebenfalls durchgeführt.