

Abstract

This work combines the computational investigation of pnictogen bonding, allylation reactions using bisboronates, radical philicity and intermolecular exchange reactions of organozinc halides. A better understanding of pnictogen bonding as a mode of activation for organic electrophiles was gained and subsequently, the potential of this principle for applications in catalysis was computationally confirmed. In order to get meaningful results, fast and reliable computational methods that properly describe pnictogen bonding were identified by an extensive benchmark study. In a combined experimental and computational study in cooperation with Pietruzka and coworkers the high selectivity in the allylation reaction of ketones using *para*-fluoro-substituted bisboronates was elucidated. The radical philicity of the α -oxo-propyl and benzoyl radical was clarified based on experiments and calculations in a cooperation project with Klusmann and coworkers. The computational investigations enhanced the understanding of the philicity of these two radicals and revealed that the α -oxo-propyl radical is more electrophilic than the benzoyl radical. Five proposed reaction pathways for the intermolecular exchange reactions of organozinc halides were analyzed based on the experimental work of Koszinowski and coworkers.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit umfasst die computerchemische Untersuchung von Pnictogenbrückenbindungen, Allylierungsreaktionen durch Bisboronate, der Philie von Radikalen, und intermolekularen Austauschreaktionen von Organozinkhalogeniden. Das Verständnis von Pnictogenbrückenbindungen als Form der Aktivierung von organischen Elektrophilen konnte durch diese Arbeit verbessert werden. Außerdem konnte das Potential der Anwendung dieses Konzepts in der Katalyse durch weiterführende Rechnungen bestätigt werden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden schnelle und zuverlässige Methoden, welche die Pnictogenbrückenbindung korrekt beschreiben können, in einer umfassenden Vergleichsstudie ermittelt. In einer kombinierten experimentellen und computerchemischen Untersuchung in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Pietruzka konnte die hohe Selektivität bei der Allylierungsreaktion von Ketonen durch Verwendung eines *para*-fluorierten Bisboronates aufgeklärt werden. Zudem wurde die

Radikalphilie des α -Oxopropyl- und Benzoylradikals basierend auf Experimenten der Gruppe von Prof. Klusmann und weiterführenden Berechnungen bestimmt. Die computerchemischen Untersuchungen verbesserten das Verständnis der Philie der beiden Radikale und bestätigten die höhere Elektrophilie des α -Oxopropyl- im Vergleich zum Benzoylradikal. Des Weiteren wurden fünf vorgeschlagene Reaktionswege für die intermolekulare Austauschreaktion von Organozinkhalogeniden basierend auf den experimentellen Arbeiten der Gruppe von Prof. Koszinowski.