

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der kupfer(I)katalysierten heterolytischen Aktivierung von Diwasserstoff ( $H_2$ ). Ziel war es, einen katalytischen Zugang zu Kupferhydridverbindungen aus  $H_2$  zu erarbeiten und diese in verschiedenen Reaktionen einzusetzen, um atomökonomische und letztendlich nachhaltige Prozesse zu realisieren.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer kupfer(I)katalysierten Alkinsemihydrierung unter Verwendung von hydroxysubstituierten NHC-Vorläufern. Hierbei kam eine intramolekulare Cu–O-Bindung zum Einsatz, welche die heterolytische H–H-Bindungsspaltung in ein Hydrid- und ein Protonäquivalent realisieren sollte. Nach erfolgreicher Darstellung verschiedener Ligandenvorläufer wurden die Reaktionsbedingungen der Semihydrierung optimiert und anschließend auf eine Vielzahl verschiedener Alkine angewendet. Diese konnten in hohen Ausbeuten (bis zu 95%) und exzellenter Stereoselektivität ( $Z/E > 95:5$ ) in die gewünschten *Z*-Alkene überführt werden, wobei sich das Protokoll auch durch hohe Toleranz funktioneller Gruppen auszeichnete. Eine Deuterierungsstudie unter Verwendung von  $D_2$  konnte sowohl einen kinetischen Isotopeneffekt, als auch eine hohe Deuteriuminkorporation der Doppelbindung nachweisen und legte die Vermutung nahe, dass in der Tat eine heterolytische  $H_2$ -Aktivierung vorliegt. Mechanistische Untersuchungen ließen Rückschlüsse auf die (Prä-)Katalysatorstruktur zu.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde das Katalysatorsystem weiterentwickelt, wobei sowohl der benötigte  $H_2$ -Druck deutlich gesenkt, als auch die Verwendung eines Organometallreagenzes als Kupfer(I)quelle umgangen werden konnte. Durch eine Untersuchung mit 20 verschiedenen Ligandenvorläufern konnte eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung abgeleitet werden. Anschließend wurde das Protokoll erfolgreich in der Semihydrierung weiterer Alkine eingesetzt (bis zu 92% Ausbeute,  $Z/E > 95:5$ ).

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde eine neue Reaktion entwickelt, die als ein eindrucksvoller Nachweis der heterolytischen H–H-Bindungsspaltung dient: Eine kupfer(I)katalysierte allylische Substitution mit einem Hydrid aus  $H_2$  – die  $H_2$ -vermittelte allylische Reduktion. Während der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde ein neuer NHC/Kupfer(I)komplex als aktiver (Prä-)Katalysator identifiziert. Der Durchbruch in Bezug auf die Regioselektivität wurde durch Verwendung von *Z*-Allylchloriden als Reaktionspartner erzielt. Anschließend konnte eine Vielzahl dieser Substrate synthetisiert werden. Durch Verwendung von  $D_2$  gelang der Zugang zu  $\gamma$ -deuterierten terminalen Alkenen mit exzellenter Deuteriuminkorporation.

## Abstract

This thesis deals with the copper(I)-catalyzed heterolytic activation of dihydrogen ( $H_2$ ). The main aim was to gain access to copper hydride compounds from  $H_2$  and to apply these in diverse catalytic reactions in order to accomplish atom-economic and sustainable processes.

The first part of this thesis deals with the development of a copper(I)-catalyzed semihydrogenation of alkynes by employing hydroxy-tethered NHC precursors. Here, an intramolecular Cu–O-bond was utilized for heterolytic cleavage of the H–H-bond in order to form a hydride and a proton equivalent respectively. After synthesizing different NHC precursors, the reaction conditions were optimized and finally applied to the synthesis of *Z*-alkenes in high yield (up to 95%) and excellent stereoselectivity (*Z/E* >95:5). A variety of functional groups was tolerated. By employing  $D_2$ , a kinetic isotope effect as well as high deuterium incorporation of the double bond were observed. These experiments indicated a heterolytic  $H_2$ -activation. The structure of the (pre)catalyst was investigated by mechanistic experiments.

The catalytic system was further improved in the second part of this thesis. Here, the required  $H_2$  pressure could be decreased substantially and the need for an organometallic copper(I) source could be circumvented. By examining 20 different NHC precursors, a structure-activity-relationship was studied. Finally, the protocol was applied to the semihydrogenation of alkynes (up to 92% yield, *Z/E* >95:5).

The last part of this thesis deals with the development of a new reaction, which clearly showcases the heterolytic H–H-cleavage: A copper(I)-catalyzed allylic substitution with a hydride nucleophile from  $H_2$  – the  $H_2$ -mediated allylic reduction. Here, a new NHC/copper(I) complex was identified as highly active (pre)catalyst. A breakthrough in terms of regioselectivity was achieved by employing *Z*-allylic chlorides as substrates and the synthesis of a variety of these compound was realized. Finally, by employing  $D_2$   $\gamma$ -deuterated terminal alkenes were obtained with excellent deuterium incorporation.