

**Chemie**

Arne Jan Stepen

# **Entwicklung neuer Lewis-Säure katalysierter Systeme**

**SHAKER  
VERLAG**

# **Entwicklung neuer Lewis-Säure katalysierter Systeme**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

vorgelegte

## **DISSERTATION**

von

Arne Jan Stepen, M. Sc.

aus Kallenhardt

Gutachter: Prof. Dr. Jan Paradies

Prof. Dr. Dirk Kuckling

Eingereicht am: 15.02.2021

Tag der Disputation: 26.03.2021



Berichte aus der Chemie

**Arne Jan Stepen**

# **Entwicklung neuer Lewis-Säure katalysierter Systeme**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag  
Düren 2021

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8024-7

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Für meine Familie und Tanja

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 10. November 2017 bis 15. Februar 2021 an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn im Department Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies angefertigt.

# 1 Inhaltsverzeichnis

|       |                                                        |    |
|-------|--------------------------------------------------------|----|
| 2     | Einleitung und Kenntnisstand .....                     | 5  |
| 2.1   | Einleitung .....                                       | 5  |
| 2.2   | Lewis-Säuren .....                                     | 6  |
| 2.2.1 | Lewis-Säuren als Katalysator .....                     | 6  |
| 2.2.2 | Skalierung der Lewis-Acidität.....                     | 9  |
| 2.2.3 | Schwach koordinierende Anionen .....                   | 13 |
| 2.3   | Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen .....              | 15 |
| 2.3.1 | Tris(pentafluorophenyl)boran .....                     | 15 |
| 2.3.2 | Elektrophile Phosphoniumkationen (EPCs) .....          | 17 |
| 2.3.3 | Reduktion von Phosphanoxiden .....                     | 18 |
| 2.3.4 | Ferrocenylborane .....                                 | 20 |
| 2.3.5 | C-F-Bindungsaktivierung.....                           | 21 |
| 3     | Forschungsfrage und Zielsetzung .....                  | 25 |
| 4     | EPC vermittelte Reduktion von Phosphanoxiden .....     | 27 |
| 4.1   | Vorwort .....                                          | 27 |
| 4.2   | Vorarbeiten .....                                      | 27 |
| 4.3   | Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Reduktion ..... | 29 |
| 4.4   | Mechanistische Untersuchungen .....                    | 30 |
| 4.4.1 | Einfluss des Oxalylchlorids .....                      | 30 |
| 4.4.2 | Kontrollexperimente bezüglich der Lewis-Base .....     | 31 |
| 4.4.3 | Reaktivität des Chlorophosphoniumchlorids .....        | 32 |
| 4.4.4 | Reaktionsmechanismus .....                             | 34 |
| 4.5   | Analyse des Substratspektrums .....                    | 35 |
| 4.6   | Fazit .....                                            | 38 |
| 5     | BCF-katalysierte C-F-Aktivierung .....                 | 39 |

|       |                                                                   |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1   | Vorwort .....                                                     | 39 |
| 5.2   | Initialexperimente .....                                          | 39 |
| 5.3   | Addition an Olefinen.....                                         | 40 |
| 5.4   | C-F-Aktivierung mit verschiedenen Silanen.....                    | 44 |
| 5.5   | BCF-katalysierte Addition an Doppelbindungen.....                 | 47 |
| 5.5.1 | Addition an Aromaten .....                                        | 47 |
| 5.5.2 | Benzylierung von Olefinen .....                                   | 49 |
| 5.5.3 | Postulierter Mechanismus der Addition an Doppelbindungen.....     | 51 |
| 5.5.4 | Allylierung von Fluororganen .....                                | 52 |
| 5.5.5 | Methallylierung von Fluororganen .....                            | 53 |
| 5.5.6 | Vinylierung von Fluororganen .....                                | 55 |
| 5.5.7 | Ethinylierung von Fluororganen .....                              | 56 |
| 5.5.8 | Postulierter Reaktionsmechanismus der Allylierung.....            | 57 |
| 5.6   | Fazit.....                                                        | 58 |
| 6     | Oxidisierte Ferrocenylborane als neue Lewis-Supersäuren .....     | 59 |
| 6.1   | Vorwort .....                                                     | 59 |
| 6.2   | Synthese von oxidierten Ferrocenylboranen .....                   | 59 |
| 6.2.1 | Synthese der Ferrocenylborane .....                               | 59 |
| 6.2.2 | Reaktivität von Ferrocenylboranen.....                            | 63 |
| 6.2.3 | Oxidation von Ferrocenylboranen .....                             | 64 |
| 6.3   | Quantenchemische Berechnungen zu den OFBs .....                   | 74 |
| 6.3.1 | Tutorial: Berechnung der FIA.....                                 | 74 |
| 6.3.2 | Berechnung der FIAs .....                                         | 76 |
| 6.3.3 | Einfluss der Struktur auf die Lewis-Acidität.....                 | 78 |
| 6.4   | Experimentelle Bestimmung der Acidität .....                      | 81 |
| 6.4.1 | Fluoridabstraktionen durch OFBs zur Reaktivitätseinschätzung..... | 82 |

|       |                                                                                                                                                 |     |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.5   | Oxidierter Ferrocenylborane in der FLP-Chemie .....                                                                                             | 85  |
| 6.6   | C-F-Aktivierung .....                                                                                                                           | 86  |
| 6.7   | CF <sub>3</sub> -Aktivierung .....                                                                                                              | 89  |
| 6.7.1 | Hydrodefluorierung durch verschiedene OFBs. ....                                                                                                | 89  |
| 6.7.2 | CF <sub>3</sub> -Aktivierung mit verschiedenen Silanen .....                                                                                    | 90  |
| 6.7.3 | Mechanistische Untersuchungen der CF <sub>3</sub> -Aktivierung .....                                                                            | 95  |
| 6.8   | Fazit .....                                                                                                                                     | 96  |
| 7     | Zusammenfassung .....                                                                                                                           | 99  |
| 7.1   | Ausblick .....                                                                                                                                  | 102 |
| 8     | Experimentalteil .....                                                                                                                          | 103 |
| 8.1   | General information .....                                                                                                                       | 103 |
| 8.1.1 | Synthesis and techniques .....                                                                                                                  | 103 |
| 8.1.2 | Reagents and materials .....                                                                                                                    | 103 |
| 8.1.3 | Characterization .....                                                                                                                          | 103 |
| 8.2   | Reduction of phosphane oxides .....                                                                                                             | 105 |
| 8.2.1 | Synthesis of the phosphane oxides .....                                                                                                         | 105 |
| 8.2.2 | Reduction of phosphane oxides .....                                                                                                             | 108 |
| 8.2.3 | H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> isotope scrambling by B(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /OPPh <sub>3</sub> ..... | 109 |
| 8.2.4 | Characterization of the reduced phosphanes .....                                                                                                | 110 |
| 8.3   | C-F-Activation with BCF .....                                                                                                                   | 115 |
| 8.3.1 | Synthesis of the benzylfluorides .....                                                                                                          | 115 |
| 8.3.2 | BCF catalyzed additions without Et <sub>3</sub> SiH .....                                                                                       | 119 |
| 8.3.3 | BCF catalyzed C-F-activations with Et <sub>3</sub> SiH .....                                                                                    | 121 |
| 8.3.4 | Addition to olefines .....                                                                                                                      | 126 |
| 8.3.5 | Allylation of organofluorides .....                                                                                                             | 130 |
| 8.3.6 | Methallylation of organofluorides .....                                                                                                         | 135 |

|        |                                                                                                  |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.4    | Ferrocenylboranes .....                                                                          | 144 |
| 8.4.1  | Synthesis of the ferrocenylboranes .....                                                         | 144 |
| 8.4.2  | H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> isotope scrambling by Ferrocenylboranes/P(Mes) <sub>3</sub> ..... | 145 |
| 8.4.3  | Reduktion of imines .....                                                                        | 145 |
| 8.5    | Oxidation of the ferrocenylboranes .....                                                         | 146 |
| 8.5.1  | Defluorinations with OFBs for reaction assessments .....                                         | 148 |
| 8.5.2  | OFBs in the FLP-chemistry .....                                                                  | 152 |
| 8.5.3  | C-F-Activation with OFBs .....                                                                   | 152 |
| 8.5.4  | CF <sub>3</sub> -Activation with OFBs .....                                                      | 153 |
| 8.6    | Computational Details .....                                                                      | 158 |
| 8.6.1  | Calculation of the Fluoride ion affinities .....                                                 | 158 |
| 8.6.2  | Optimized structures .....                                                                       | 160 |
| 8.7    | Crystallographic data .....                                                                      | 191 |
| 9      | Abkürzungsverzeichnis .....                                                                      | 196 |
| 10     | Anhang .....                                                                                     | 199 |
| 10.1   | Kurzfassung der Dissertation .....                                                               | 199 |
| 10.2   | Erklärung .....                                                                                  | 200 |
| 10.3   | Wissenschaftliche Laufbahn .....                                                                 | 201 |
| 10.4   | Wissenschaftliche Beiträge .....                                                                 | 202 |
| 10.4.1 | Publikationen .....                                                                              | 202 |
| 10.4.2 | Posterbeiträge .....                                                                             | 202 |
| 10.5   | Danksagungen .....                                                                               | 203 |
| 11     | Literatur .....                                                                                  | 205 |