Abstract

Carbonyl compounds represent a fundamental and versatile class of organic molecules that play a central role in both synthesis and biology. In synthetic chemistry, traditional methods for carbonyl functionalization generally involve the use of hazardous reagents or the production of large amounts of waste all of which contribute to environmental problems. Consequently, the development of sustainable strategies for carbonyl functionalization is of utmost importance.

This thesis explores two strategies for carbonyl functionalization: aerobic oxidative N-heterocyclic carbene (NHC) catalysis and the visible-light induced Zimmerman-O'Connell-Griffin (ZOG) rearrangement. The objective is to develop efficient carbonyl functionalization methods that contribute to the advancement of sustainable chemistry through the investigation of these strategies.

Aerobic oxidative NHC catalysis is a synthetic strategy for the direct conversion of aldehydes to activated carbonyl species known as acyl azolium intermediates. These intermediates are pivotal for the synthesis of various substances, including highly substituted benzene derivatives. Within this approach, aerial oxygen is the terminal oxidant, a desirable choice due to its cost-effectiveness and the production of water as the sole byproduct. However, the low reactivity of oxygen necessitates the development of a specialized catalytic system. By incorporating electron transfer mediators to the reactions (ETMs), mild aerobic oxidation conditions can be achieved. These ETM-assisted, aerobic NHC-catalyzed transformations demonstrate high selectivity and reduced waste generation.

The ZOG rearrangement represents a strategy for the generation ketenes another form of an activated carbonyl species. In this reaction we use visible light to trigger a rearrangement of a photosensitive substrate leading to *in situ* formation of the ketene. Ketenes are highly reactive intermediates capable of engaging with a diverse array of substrates, thereby enabling broad synthetic utility. Remarkably, no additional reagents or catalysts are needed to trigger this photochemical reaction. With only the reactants and visible light, a broad range of products can be obtained under mild conditions and generating a minimal amount of waste.

Key words: acyl azolium, aerobic oxidations, aldehydes, amides, benzene ring construction, carbonyl compounds, esters, ETMs, ketenes, NHC, nucleophilic, organocatalysis, photochemical rearrangement, redox-NHC, sustainable, visible light, ZOG rearrangement.

Sammanfattning

Karbonylföreningar är en viktig grupp av organiska molekyler som spelar en central roll inom både kemi och biologi. Traditionella metoder för att förändra dessa molekyler innebär ofta användning av farliga kemikalier och leder till stora mängder avfall, vilket gör dem problematiska ur ett miljöperspektiv. Därför är utvecklingen av mer hållbara strategier en högprioriterad uppgift inom modern kemi.

Denna avhandling undersöker två innovativa metoder för att modifiera karbonylföreningar på ett mer miljövänligt sätt: aerob oxidativ N-heterocyklisk karben (NHC)-katalys och den synligt ljusinducerade Zimmerman-O'Connell-Griffin (ZOG)-omlagringen. Målet är att utveckla effektiva och hållbara syntesmetoder genom att utnyttja syre från luften och synligt ljus som drivkrafter.

Den första metoden, aerob oxidativ NHC-katalys, gör det möjligt att omvandla aldehyder till reaktiva karbonylföreningar med hjälp av luftens syre. Eftersom syre är både billigt och endast producerar vatten som biprodukt, erbjuder detta en grönare lösning än traditionella oxidationsmetoder. Dock krävs specialdesignade katalysatorer och elektronöverföringsmediatorer (ETM) för att göra processen effektiv.

Den andra metoden, ZOG-omlagring, använder synligt ljus för att få en substans att genomgå en omlagringsreaktion och bilda en keten. Ketener är mycket reaktiva och kan användas som mellansteg i reaktioner för att syntetisera en mängd olika molekyler med potentiellt olika egenskaper. En av de stora fördelarna med denna metod är att den inte kräver några ytterligare reagens eller katalysatorer, endast ljus och de reaktiva ämnena. Detta minskar avfall och gör processen både energieffektiv och hållbar.

Genom dessa två metoder öppnar forskningen upp nya möjligheter för mer miljövänlig organisk syntes, där naturliga resurser som luftens syre och synligt ljus utnyttjas för att driva kemiska reaktioner på ett hållbart sätt.

Nyckelord: acylazolium, aeroba oxidationer, aldehyder, amider, bensenringkonstruktion, karbonylföreningar, estrar, ETM, ketener, NHC, nukleofil, organoka-talys, fotokemisk omarrangemang, redox-NHC, hållbart, synligt ljus, ZOG omarrangemang.