

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Mechanismus der dynamisch-kinetischen Racematspaltung (DKR) von Azlactonen in Gegenwart bifunktionaler Thioharnstoffkatalysatoren erstmals mit DFT-Methoden untersucht. Auf diese Weise konnten die Funktion der Wasserstoffbrückenbindungen, die Ursprünge der Enantioselektivität sowie der vollständige Reaktionspfad analysiert werden. Die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse stehen qualitativ in vollem Einklang zu den experimentellen Daten. Die theoretischen Untersuchungen wurden auf weitere Substrate bifunktionaler Thioharnstoffkatalysatoren, auf 4- und 5- substituierte Oxazinone und zyklische *N*-Carboxyanhydride, ausgedehnt.

In silico wurde ein Katalysator entworfen, der in der Theorie ähnliche zyklische Wasserstoffbrückennetzwerke mit Wasserstoffperoxid ausbilden kann wie das Lösemittel 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP). Diese Aktivierung von Wasserstoffperoxid führte in der Epoxidierung von Ethen zu vergleichbaren Aktivierungsenergien.

Auf DFT-Basis wurden mechanistische Aspekte der Heterolyse von molekularem Wasserstoff durch Phosphane und Borane (monomolekular und bimolekular) geklärt.

Abstract

In this work, the mechanism of the dynamic-kinetic resolution (DKR) of azlactones in the presence of bifunctional thiourea catalysts was investigated with DFT-methods for the first time. The catalytic function of hydrogen bonds, the origin of enantioselectivity, and the complete reaction path were studied with these theoretical means. The calculated results are qualitatively in full accordance with the experimental observations. The DFT-analysis was expanded on other substrates of bifunctional thiourea catalysts: on 4- and 5-substituted oxazinones and cyclic *N*-carboxyanhydrides.

In silico, a catalyst was developed which theoretically forms a similar cyclic hydrogen bond network with hydrogen peroxide as the solvent 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP). This activation of hydrogen peroxide leads to comparable activation energies in the epoxidation of ethene.

DFT studies concerning the heterolysis of dihydrogen by phosphines and boranes (separated and connected) elucidated some aspects of the reaction mechanism.