

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Anwendung von Quadratsäureamid- und Cyclodiphosph(V)azan- basierten Wasserstoffbrücken-katalysatoren. Diese Anwendungen umfassen die asymmetrische Organokatalyse, die Untersuchung des Einflusses verschiedener Substitutionsmuster der Cyclodiphosph(V)azane auf Bindungsstärken in der Anionen-Rezeptorik und Aktivitäten in verschiedenen nicht-enantioselektiven Organokatalysen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese des bislang nicht zugänglichen Michael-Additionsprodukts von 4-Hydroxycumarin und β -Nitrostyren durch enantioselektive Katalyse mit bekannten Quadratsäureamid-Katalysatoren erreicht. Dabei wurden Ausbeuten bis 92 % und Enantiomerenüberschüsse bis 81 % erreicht. Mittels computerchemischen DFT-Methoden, gepaart mit der Bestimmung des spezifischen Drehwertes einer skalemischen Mischung des Produkts, wurde die absolute Konfiguration als *R* festgestellt. Des Weiteren wurden computerchemische DFT-Untersuchungen des Übergangszustandes der Reaktion durchgeführt, die die experimentellen Daten rationalisieren konnten.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem für die Organokatalyse neuen Strukturmotiv der viergliedrigen Cyclodiphosph(V)azane. Ausgehend von grundlegenden Vorarbeiten wurde das Spektrum achiraler Varianten erweitert. Der Einfluss der strukturellen Veränderung wurde durch den Vergleich der Röntgenkristallstrukturen aller neuen Katalysatoren und der Aktivität in der Anionen-Rezeptorik, der Gegenionen-Katalyse in Form einer N-Acyl-Mannich Reaktion eines Isoquinolin-Derivats mit Silylketen Acetalen und der Diels-Alder-Reaktion von Methylvinylketon und Cyclopentadien analysiert. Sowohl im Falle der Anionen-Rezeptorik, als auch der Gegenionen-Katalyse konnte experimentell die überragende Kombination einer 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-Substitution der exocyclischen N-Atome und der Oxidation des Phosphors mit Sauerstoff festgestellt werden. Durch computerchemische DFT-Untersuchungen der Anionenbindung wurden diese experimentellen Befunde bestätigt. In einer computerchemischen Betrachtung mittels DFT-Methoden wurde ebenfalls die theoretische Überlegenheit des O(=P)-Cyclodiphosph(V)azans mit 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-Substitution gegenüber dem analogen *Schreiners Katalysator* in der Diels-Alder Reaktion in Cyclohexan und Chloroform ermittelt (Reaktionsbarriere Cyclodiphosph(V)azan: $\Delta G_{\text{TS-cHex}} = 20,9$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{TS-Chloroform}} = 21,2$ kcal/mol; *Schreiners Katalysator*: $\Delta G_{\text{TS-cHex}} = 23,4$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{TS-Chloroform}} = 23,9$ kcal/mol).

In grundlegenden Experimenten wurde ein neues, chirales Cyclo-diphosph(V)azan mit Chinin-Substitution der exocyclischen N-Atome synthetisiert und mittels Röntgenkristallstruktur-Analyse charakterisiert. Verglichen mit dem analogen, mit (*R,R*)-Dimethyldiaminocyclohexan ((*R,R*)-DMDACH) substituierten Cyclo-diphosph(V)azan, konnte in der Michael-Addition von 2-Hydroxynaphthochinon an β -Nitrostyren eine Steigerung der Enantioselektivität von 0 % *e.e.* zu 39 % *e.e.* erreicht werden. Diese Steigerung hängt mit der Destabilisierung der für die bidentate Aktivierung wichtigen Ausrichtung der beiden exocyclischen NH-Funktionalitäten zusammen. Diese Ausrichtung ist nach DFT-Berechnungen im Falle der Chinin substituierten Verbindung um 0,63 kcal/mol destabilisiert, während sie im (*R,R*)-DMDACH substituierten Analogon um 2,08 kcal/mol destabilisiert ist.