

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuerin: PD Dr. habil Olga S. Bokareva

Ihr Name: Zohreh Amanollahi Dorcheh

(E-Mail: zohreh.amanollahi@catalysis.de)

Electronic-Structure Approaches to Catalytic Mechanisms: Reaction Energetics, Spin-State Reactivity, and Proton–Electron Transfer

Deutsche Zusammenfassung

Diese Dissertation untersucht, wie Elektronenstrukturmethoden zuverlässige mechanistische Einblicke in katalytisch relevante Reaktionen unterschiedlicher elektronischer Komplexität ermöglichen. Zunächst werden orbitalbasierte Mehrebenenmethoden für geschlossenschalige Übergangsmetallreaktionen untersucht, wobei die Bedeutung einer geeigneten Definition des hochgenauen aktiven Bereichs gezeigt wird. Anschließend werden Nicht-Häm-Fe(IV)-Oxo-Komplexe betrachtet, bei denen konkurrierende Spinzustände sowie die Selektivität zwischen Wasserstoffatomtransfer und Epoxidierung mithilfe von DFT- und höherwertigen Wellenfunktionsmethoden analysiert werden. Schließlich wird die radikalische und photokatalytische Reaktivität von Pymidopterin-tetraon-Systemen untersucht, einschließlich der AgF₂-vermittelten Gerüstbildung sowie spinabhängiger Wasserstofftransfer- und protonengekoppelter Elektronentransferprozesse. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass eine zuverlässige mechanistische Interpretation sowohl genaue Energien als auch eine an das jeweilige chemische Problem angepasste Beschreibung der elektronischen Struktur erfordert.

Englisch Zusammenfassung

This thesis investigates how electronic-structure approaches can provide reliable mechanistic insight into catalytically relevant reactions of different electronic complexity. Orbital-based multilevel methods are first benchmarked for closed-shell transition-metal reactions, highlighting the importance of an appropriate high-level active region. The study is then extended to non-heme Fe(IV)–oxo complexes, where competing spin states and the selectivity between hydrogen-atom transfer and epoxidation are examined using DFT and higher-level wave-function methods. Finally, radical and photocatalytic reactivity of pyrimidopteridinetetraone systems is investigated, including AgF₂-mediated scaffold formation and spin-dependent hydrogen-transfer and proton-coupled electron-transfer pathways. Overall, the results show that reliable mechanistic interpretation requires accurate energetics together with an electronic-structure description appropriate to the chemical problem.