

**Mechanistische Studien zur Mizoroki-Heck- und
zur Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion
mithilfe massenspektrometrischer Methoden**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität zu Köln

vorgelegt von

Lukas Fiebig

aus Soest

Köln, 2014

1. Berichterstatter:

PD Dr. Mathias Schäfer
Department für Chemie
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hans-Günther Schmalz
Department für Chemie
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. Christoph Schalley
Institut für Chemie und Biochemie
- Organische Chemie
Freie Universität Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 2014

Für Veronika

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum September 2010 bis April 2014 unter der Anleitung von PD Dr. Mathias Schäfer am Institut für Organische Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln angefertigt. Von Oktober 2012 bis Dezember 2012 wurde die Arbeit für ein neun-wöchiges Praktikum bei der Firma *Boehringer Ingelheim* unterbrochen.

Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder waren Gegenstand von Tagungsbeiträgen.

Publikationen

L. Fiebig, J. Held, H.-G. Schmalz, M. Schäfer

„Individual steps of the Mizoroki-Heck reaction and intrinsic reactivity of intermediate organopalladium complexes studied in the gas phase“

Eur. J. Mass Spectrom. **2015**, *angenommen*. (doi: 10.1255/ejms.1310)

L. Fiebig, N. Schlörer, H.-G. Schmalz, M. Schäfer

“Aryl-Phenyl Scrambling in Intermediate Organopalladium Complexes: A Gas-Phase Study of the Mizoroki-Heck Reaction”

Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 4906-4910.

L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. C. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer

“Cobalt Catalysis in the Gas Phase: Experimental Characterization of Cobalt(I) Complexes as Intermediates in Regioselective Diels-Alder Reactions”

J. Org. Chem. **2013**, *78*, 10485-10493.

L. Fiebig, H.-G. Schmalz, M. Schäfer

“Heck coupling in the gas phase: Examination of the reaction mechanism by ion/molecule reactions and mass spectrometry”

Int. J. Mass Spectrom. **2011**, *308*, 307-310.

Tagungsbeiträge

L. Fiebig, N. Schlörer, H.-G. Schmalz, M. Schäfer

“Aryl-Phenyl Scrambling in Intermediate Organopalladium Complexes. A Gas-Phase Study of the Mizoroki-Heck Reaction”

47. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)

02.03.-05.03.2014, Frankfurt am Main.

L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. C. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer
“Experimental Evidence and Characterization of Cobalt(I) Complexes important in regio-selective Diels-Alder Reactions. A Gas Phase Study.”

46. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)
10.03.-13.03.2013, Berlin.

L. Fiebig, H.-G. Schmalz, M. Schäfer
“Heck coupling in the gas phase: Examination of the reaction mechanism by ion/molecule reactions and mass spectrometry.”

60th American Society for Mass Spectrometry (ASMS) Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 20.05.-24.05.2012, Vancouver, BC, Canada.

Weitere Publikationen mit Co-Autorenschaft

F. Falvo, L. Fiebig, M. Schäfer
„Presentation of a homobifunctional azo-reagent for protein structure analysis by collision-induced dissociative chemical cross-linking: Proof-of-principle“
Int. J. Mass Spectrom. **2013**, 354-355, 26-32.

F. Falvo, L. Fiebig, F. Dreiocker, R. Wang, P. B. Armentrout, M. Schäfer
“Fragmentation reactions of thiourea- and urea-compounds examined by tandem MS-, energy-resolved CID experiments, and theory”
Int. J. Mass Spectrom. **2012**, 330-332, 124-133.

A. Falk, L. Fiebig, J.-M. Neudörfl, A. Adler, H.-G. Schmalz
„Rhodium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular [4+2] Cycloaddition using a Chiral Phosphine-Phosphite Ligand: Importance of Microwave-Assisted Catalyst Conditioning“
Adv. Synth. Catal. **2011**, 353, 3357-3362.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden ionische Palladium- und Kobalt-Komplexe, deren Untersuchung als reaktive und transiente Intermediate in Mizoroki-Heck- und Diels-Alder-Reaktionen in Lösung schwierig ist, unter definierten Bedingungen in der Gasphase gebildet. Mit der Kombination aus tandem-MS, mehrstufigen Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) und der Bestimmung exakter Ionenmassen wurden intrinsische Eigenschaften der Komplex-Ionen und insbesondere deren Gasphasen-Reaktivitäten gegenüber Modell-Substraten untersucht.

Mithilfe einer unregulierten Olefin-Einleitung in die Kollisionszelle eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers konnten Mizoroki-Heck-Reaktionen (MHR) in der Gasphase durchgeführt werden. Die Markierung des Startmaterials mit einer Permanentladung erlaubte es dabei, zentrale Reaktionsintermediate und das Reaktionsprodukt nachzuweisen. Da mit diesem Versuchsaufbau jedoch keine Aussage über den Partialdruck des Olefins in der Kollisionszelle bzw. der linearen Ionenfalle (LTQ) getroffen werden konnte, wurde die Stoßgas-Zuleitung der LTQ des MS-Instruments derart modifiziert, dass Neutralsubstrate und Helium in definiertem Verhältnis in die LTQ eingeleitet werden konnten. Mit diesem Instrumentarium wurden intramolekulare Aryl/Phenyl-*Scrambling*-Reaktionen gasförmiger $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ ($\text{Dppp} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphino)propan}$) Komplex-Ionen untersucht, die in MHR und Pd-katalysierten Kreuzkupplungen in Lösung zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Im Gegensatz zu beschriebenen Ar/Ph-Austauschreaktionen in Lösung konnten in der Gasphase auch die Migrationen elektronenarmer Aryl-Liganden beobachtet werden, wenngleich Aryl-Liganden mit elektronenschiebenden Substituenten den *Scrambling*-Prozess begünstigten. Dieser Trend ließ sich durch eine lineare freie Enthalpie-Beziehung beschreiben (Hammett-Plot mit $\rho = -0.90$) und stützt den postulierten Mechanismus des Ar/Ph-Austauschs über ein intermediäres Phosphonium-Ion.

Die Kombination eines Pd(0)-Reagenz mit Tricyclohexylphosphin-Liganden erlaubte die isolierte Untersuchung der Elementarschritte der Olefin-Insertion und β -Pd-H-Eliminierung als Teil der Gasphasen-MHR substituierter Iodbenzole mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) unter Vermeidung von Aryl/Alkyl-Austauschreaktionen. Ein erstes Ergebnis zeigte, dass in dieser Modellreaktion weder die Kinetik des DMB-Insertionsschritts noch das Ausmaß der β -Eliminierung einem signifikanten elektronischen Einfluss des Aryl-Liganden unterliegt, was auf Übergangszustände mit geringer Ladungstrennung hindeutet.

In der Untersuchung der Diels-Alder-Katalysatorsysteme $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$, Zn , ZnI_2 ($\text{L,L} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}$ (Dppe), *N*-Mesityl-2-pyridylmethanimin (Imin)) konnten $[\text{Co}(\text{I})(\text{L,L})]^+$ Komplex-Ionen aus repräsentativen Reaktionslösungen nachgewiesen werden, die bedeutend größere Gasphasen-Affinitäten gegenüber den Modellsubstraten Isopren und Phenylacetylen zeigten als die entsprechenden ionischen $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexe $[\text{Co}(\text{II})(\text{L,L})(\text{Br})]^+$. Anhand von IMR des ionischen Komplexes $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ mit einer Mischung beider

Substrate gelang die schrittweise Bildung von Mono-Substrat-Addukten sowie den isobaren Bis-Addukten $[\text{Co(I)(Dppe)(Isopren)(Phenylacetylen)}]^+$ und $[\text{Co(I)(Dppe)(Methyl-Phenyl-cyclohexadien)}]^+$. Aus letzterem erfolgte unter Stoßaktivierung die Abspaltung eines Methyl-Phenylcyclohexadiens unter Rückbildung von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$. Die experimentellen Daten sind starke Belege für den postulierten Reaktionsmechanismus, der eine *in situ* Reduktion von Co(L,L)Br_2 zu einer entsprechenden Co(I) Spezies sowie die Bildung der in der Gasphase detektierten intermediären Bis-Addukte einschließt.

Abstract

In the present thesis ionic palladium and cobalt complexes whose examination as reactive and transient intermediates in Mizoroki-Heck and Diels-Alder reactions in solution, are formed under well-defined conditions in the gas phase. Intrinsic properties of these complex ions including their gas-phase reactivities towards model substrates were studied using a combination of tandem-MS, multistep ion/molecule reactions (IMR) and exact ion mass measurements.

Firstly, gas-phase Mizoroki-Heck reactions were examined making use of an unmetred introduction of olefins into the collision cell of a *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL mass spectrometer. The application of charge tagged starting material enabled monitoring the formation of crucial intermediates and the reaction product. However, an estimation of the olefin partial pressure was not possible in this experimental setup. For this reason, the gas supply of the linear ion trap (LTQ) was rebuilt in order to inject volatile reagents into the buffer gas flow under known flow rates of both helium and neutral reagent. The modified setup was used to examine intramolecular aryl/phenyl scrambling reactions in gaseous $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{Ar})]^+$ (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane) complex ions which lead to unwanted product mixtures in solution-phase MHR and Pd-catalyzed cross coupling reactions. In contrast to the described Ar/Ph exchange reactions in solution, even electronpoor aryl ligands showed to migrate in the gas phase, though the scrambling process was found to be most favorable for aryl ligands with electron donating groups. The application of a linear free-energy relationship resulted in a Hammett plot with a slope of $\rho = -0.90$, supporting the postulated Ar/Ph-exchange mechanism *via* an intermediate phosphonium ion.

The combination of a Pd(0) reagent with tricyclohexylphosphine ligands offered to study isolated elementary steps, such as the olefin insertion and β -Pd-H elimination, as part of the gas-phase MHR of substituted iodobenzenes and 2,3-dimethylbutadiene (DMB) in the absence of aryl/alkyl exchange reactions. As a first result, in this specific model system neither the kinetics of the DMB insertion step nor the extent to which the β -elimination occurred showed a significant dependency on the electronic properties of the aryl ligand used pointing to transition states with low charge separation.

In the examination of Diels-Alder catalyst systems consisting of $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$, Zn and ZnI_2 (L,L = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe), *N*-Mesityl-2-pyridylmethanimine (imin)) $[\text{Co}(\text{I})(\text{L,L})]^+$ complex ions could be detected out of representative reaction solutions. These Co(I) species exhibited significant higher gas-phase affinities towards the model substrates isoprene and phenylacetylene compared to the corresponding Co(II) complex ions $[\text{Co}(\text{II})(\text{L,L})(\text{Br})]^+$. Employing IMR between the ionic complex $[\text{Co}(\text{I})(\text{dppe})]^+$ and a mixture of both substrates, the stepwise formation of mono substrate adducts and the isobaric bisadducts $[\text{Co}(\text{I})(\text{dppe})(\text{isoprene})(\text{phenylacetylene})]^+$ and $[\text{Co}(\text{I})(\text{dppe})(\text{methyl-phenyl-}$

cyclohexadiene)]⁺ could be enabled. From the latter, collision-induced dissociation yielded the neutral loss of the Diels-Alder product, a methyl-phenylcyclohexadiene, and the regeneration of [Co(I)(dppe)]⁺. These experimental data are strong analytical evidence supporting the postulated reaction mechanism, which includes both the *in situ* reduction of Co(L,L)Br₂ into a corresponding Co(I) species and the formation of the detected bisadducts.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Hintergrund	15
2.1	Massenspektrometrische Grundlagen	15
2.1.1	Elektrosprayionisierung (ESI).....	15
2.1.2	Hochauflösende MS und die Bestimmung exakter Ionenmassen.....	17
2.1.3	Quadrupol-Massenanalysator, Quadrupol-Ionenfallen und <i>Collision-Induced Dissociation</i> (CID)	19
2.2	Mechanistische Studien Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen mithilfe massenspektrometrischer Methoden	24
2.2.1	Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) in Triple-Quadrupol-Instrumenten und Quadrupol-Ionenfallen	24
2.2.2	Theoretische Methoden	31
2.2.3	Reaktionsverfolgung und Identifikation reaktiver Intermediate mittels <i>online</i> -ESI-MS	33
2.3	Mizoroki-Heck-Reaktion	35
2.3.1	Aryl/Aryl-Austausch in Palladium-Phosphin-Komplexen.....	39
2.4	Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion	41
3	Aufgabenstellung und Konzeption	45
3.1	Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die lineare Ionenfalle.....	46
3.2	Anwendung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in Gasphasen-Mizoroki-Heck-Reaktionen	47
3.3	Anwendung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in Kobalt(I)-katalysierten Gasphasen-Diels-Alder-Reaktionen	48
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Qualitativer Nachweis von Reaktionsintermediaten und Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung.....	49
4.1.1	Qualitative Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle eines LTQ Orbitrap-Massenspektrometers	49
4.1.2	Nachweis von Reaktionsintermediaten einer Mizoroki-Heck-Reaktion in der Gasphase.....	51
4.1.3	Fazit zur qualitativen Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle	57
4.1.4	Realisierung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die LTQ	58
4.1.5	Evaluation des Versuchsaufbaus mittels S_N2 -Testreaktionen	59
4.2	Mechanistische Studien zu Mizoroki-Heck-Reaktionen in der Gasphase	63

4.2.1	Aryl/Phenyl-Austausch in gasförmigen Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen	63
4.2.2	Kinetische und Substituenteneffekt-Analyse der Olefin-Insertion und β-Pd-H-Eliminierung	71
4.3	Mechanistische Studien Kobalt(I)-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase.....	83
4.3.1	Katalysatorsystem Co(Dppe)Br ₂ , Zn, ZnI ₂	83
4.3.2	Katalysatorsystem Co(Imin)Br ₂ , Zn, ZnI ₂	95
4.3.3	Relevanz der Ergebnisse für Kobalt(I)-vermittelte DAR in Lösung	103
5	Zusammenfassung und Ausblick	105
6	Experimenteller Teil	113
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	113
6.1.1	Arbeitstechniken und Schutzgasatmosphäre	113
6.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien.....	113
6.1.3	Massenspektrometrie	114
6.1.4	Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) in der LTQ.....	115
6.1.5	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR).....	116
6.1.6	Infrarot-Spektroskopie (IR)	117
6.1.7	Chromatographie.....	117
6.2	Qualitativer Nachweis von Reaktionsintermediaten und Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung.....	118
6.2.1	Nachweis von Reaktionsintermediaten einer Gasphasen-MHR	118
6.2.2	Evaluation des Versuchsaufbaus mittels S _N 2-Testreaktionen.....	129
6.3	Mechanistische Studien zu Mizoroki-Heck-Reaktionen in der Gasphase	130
6.3.1	Aryl/Phenyl-Austausch in gasförmigen Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen	130
6.3.2	Kinetische und Substituenteneffekt-Analyse der Olefin-Insertion und β-Pd-H-Eliminierung.....	143
6.4	Mechanistische Studien Kobalt(I)-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase.....	158
6.4.1	Katalysatorsystem Co(Dppe)Br ₂ , Zn, ZnI ₂	158
6.4.2	Katalysatorsystem Co(Imin)Br ₂ , Zn, ZnI ₂	164
7	Anhang	171
8	Literaturverzeichnis	209
9	Abkürzungsverzeichnis	217

1 Einleitung

„Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart, nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Reaktionseigenschaften zu erwecken vermögen...“¹

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848)

Die Wirkungsmechanismen von Katalysatoren faszinieren Naturwissenschaftler schon seit Jahrhunderten und sind heute ein zentraler Gegenstand chemischer Grundlagenforschung. Dieses aktuelle Interesse ist darin begründet, dass katalytische Verfahren für die Umstellung zu einer energie-, umwelt- und ressourcenschonenden chemischen Produktion essentiell sind, da sie einfache Substrate in wertvolle Produkte umsetzen, ohne Reagenzien in stöchiometrischer Menge zu verbrauchen.

Prinzipiell wird zwischen heterogener und homogener Katalyse unterschieden, je nachdem ob Katalysator und Substrat in verschiedenen Phasen oder in der gleichen Phase vorliegen. Die sogenannte Biokatalyse hat sich zu einer eigenständigen dritten Disziplin entwickelt, bei der Enzyme oder ganze Zellen als Katalysatoren fungieren.

Die homogene Katalyse, bei der Katalysator und Substrat meist in flüssiger Phase vorliegen, wird sowohl großtechnisch, z.B. in der Olefin-Polimerisation nach dem Ziegler-Natta-Verfahren,^{2,3} als auch im Labormaßstab angewendet – in der modernen Synthesechemie etwa zur atomökonomischen Herstellung von Feinchemikalien, Pharmaka und komplexen Naturstoffen.^{4,5} Zur homogenen Katalyse zählen säure- und basekatalysierte Reaktionen sowie die Lewissäure-⁶ und die Organokatalyse.^{7,8} Das bedeutend größte und industriell

wichtigste Teilgebiet stellt jedoch die homogene Übergangsmetall-Katalyse dar. Als katalytisch aktive Spezies fungieren hier metallorganische Komplexe, an dessen Übergangsmetall-Zentren die Koordination und Bindungsaktivierung von Substratmolekülen stattfindet. Eine Steuerung der Substrat- sowie der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität der Reaktion kann durch die verwendeten Liganden erfolgen. Dabei ermöglicht allerdings erst ein genaues Verständnis der Interaktionen von Katalysator und Substrat das rationale Design neuer effizienter Katalysatoren und somit die Überwindung zeit- und ressourcenaufwendiger Katalysator-*Screenings*.

Mechanistische Studien Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen werden vielfach mittels *in situ*-Techniken klassischer analytischer Methoden, insbesondere der *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)-, Infrarot (IR)- und *Ultraviolet/Visible* (UV/Vis)-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie (MS) durchgeführt. In der Reaktionslösung werden Nachweis und detaillierte Untersuchung katalytisch aktiver Spezies jedoch durch deren meist hochreaktive und damit kurzlebige Natur beeinträchtigt. Eine Isolierung intermediärer Übergangsmetall-Komplexe, die in der Reaktionslösung zudem in oligomeren Formen und komplexen Gleichgewichten vorliegen können, ist oftmals nicht möglich. Erschwerend kommt außerdem hinzu, dass die in Lösung experimentell bestimmten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen des Katalysators von Effekten des Reaktionsmediums überlagert sind.

Ein alternativer Ansatz ist daher die Untersuchung von Übergangsmetall-Katalysatoren in der Gasphase, die durch die Abwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen charakterisiert ist und in der Aggregat-Bildungen mit anderen Reaktionspartnern vermieden bzw. sorgfältig kontrolliert werden können.^{9,10} Als einschlägigste Methode für Studien in der Gasphase hat sich die Massenspektrometrie etabliert, die es erlaubt, „nackte“, durch ein Vakuum isolierte Ionen zu generieren. Mithilfe von Ionenfallen und Quadrupolfiltern ist es möglich, definierte ionische Übergangsmetallverbindungen zu speichern, zu manipulieren und in ihren intrinsischen Eigenschaften zu studieren.¹¹⁻¹³ Durch den Vergleich der Lösungs- und der Gasphasenchemie des betreffenden ionischen Katalysators können außerdem Rückschlüsse auf die Effekte des Reaktionsmediums, d.h. die Einflüsse von Lösungsmittel-Molekülen und Gegenionen, gezogen werden.

2 Hintergrund

2.1 Massenspektrometrische Grundlagen

2.1.1 Elektrosprayionisierung (ESI)

Die Elektrosprayionisierung (ESI) als eine der *Atmospheric Pressure Ionization* (API)-Ionisationsmethoden erlaubt die Überführung ionischer und polarer Moleküle aus einer verdünnten Lösung in die Gasphase eines Massenspektrometers.¹⁴⁻¹⁶ Die vergleichsweise sanfte Ionisationsmethode erhält besondere Bedeutung durch ihre Fähigkeit, auch große Biomoleküle (z. B. ganze Proteine) intakt oder unter geringer Fragmentierung in die Gasphase zu transferieren.¹⁵

Zur Erzeugung eines kontinuierlichen Sprays wird eine verdünnte Lösung des Analyten durch eine elektrisch leitende Kapillare (z. B. Edelstahl) gepumpt, die in Bezug auf eine Gegenelektrode auf hohem elektrischen Potential gehalten wird. In der Praxis werden meist Edelstahl-Spraykapillaren mit Innendurchmessern $\leq 100 \mu\text{m}$ verwendet, die sich in etwa 1 cm Abstand zur Gegenelektrode, der Probeneintrittsblende am Massenspektrometer (*orifice*), befinden (angelegte Spannung im Bereich 3-4 kV). Am Ende der Kapillare ist die Elektrolytlösung auf diese Weise einem starken elektrischen Feld im Bereich 10^6 V/m ausgesetzt,¹⁷ das zur Ladungstrennung in der Lösung führt und die Deformation des konvexen Meniskus der Flüssigkeit zu einem ovalen Konus zur Folge hat (Taylor-Konus).¹⁸ Sobald die Oberflächenspannung des Taylor-Konus durch die vorherrschenden elektrostatischen Kräfte überwunden wird, tritt aus diesem ein feiner Flüssigkeitsstrahl in Richtung der Gegenelektrode aus, der wegen des großen Überschusses an positiven oder

negativen Ionen schnell in kleine Tröpfchen zerfällt, die aufgrund der Coulomb-Abstoßung auseinander driften (Abb. 1).

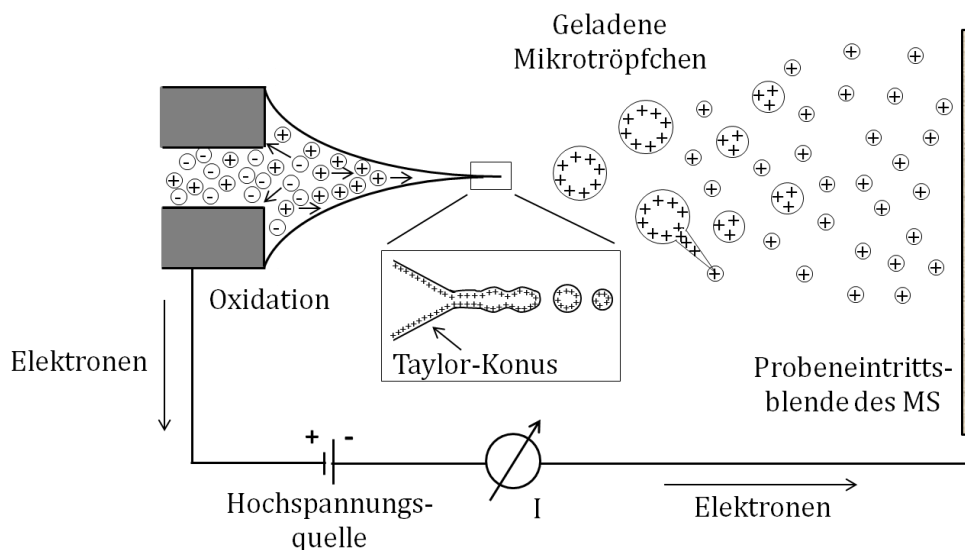


Abbildung 1. Schematischer Aufbau einer ESI-Quelle im Positiv-Ionen-Modus und Darstellung der Taylor-Konusbildung, Ionen-Emission aus einem Flüssigkeitsstrahl und dessen Zerfall in ein feines Spray.^{17,19}

In den mikrometergroßen Tröpfchen führt das Verdampfen von Lösungsmittel-Molekülen dazu, dass sich die Ladungsdichte an der Oberfläche des Tröpfchens erhöht. Sobald die elektrostatische Abstoßung der Ionen die Oberflächenspannung des Tröpfchens am sogenannten Rayleigh-Limit übersteigt,²⁰ zerfällt dieses in noch kleinere Tröpfchen. Begünstigt wird dieser Zerfall durch die Deformation der Tröpfchen im Flug, bei der sich Krümmungen in der Tropfenform mit erhöhter Ladungsdichte bilden. Aus diesen verjüngten Stellen werden, ähnlich zur Spray-Emission am Taylor-Konus, kleinere Tröpfchen freigesetzt (*Droplet Jet Fission*).^{21,22}

Der Übergang von kleinen geladenen Tröpfchen zu solvatisierten Ionen ist noch immer Gegenstand aktueller Forschung^{21,23} und zwei Modelle werden diskutiert. Nach dem *Charged Residue Model* (CRM) führt der sukzessive Verlust aller Lösungsmittelmoleküle aus den kleinen Tröpfchen zur vollständigen Desolvatation der Ionen. Es wird angenommen, dass dies insbesondere für sehr große Moleküle bzw. labile, non-kovalent verknüpfte Proteinkomplexe zutrifft.²⁴ Das *Ion Evaporation Model* (IEM) beschreibt die Bildung desolvatisierter Ionen durch deren direkte Verdampfung von der Oberfläche hochgeladener Mikrotröpfchen und ist für kleinere Ionen relevant.^{21,23}

Die Kopplung einer ESI-Ionenquelle an einen MS-Analysator bedarf eines differenziell gepumpten Systems, da die Ionisation bei Atmosphärendruck abläuft, die Analysator-Region aber ein Hochvakuum benötigt. Zudem muss den Ionen zwischen Quelle und Analysator ausreichend Energie in Form eines entgegengerichteten Gasstroms oder einer beheizbaren Kapillare zur Verfügung gestellt werden, damit diese während ihres Transits vom Atmosphärendruck in das Hochvakuum und der damit verbundenen adiabatischen Expansion nicht ausfrieren. Die Zufuhr von Wärmeenergie ist außerdem für die

Komplettierung der Desolvatation essentiell. Die Etablierung einer solchen Schnittstelle gelang erstmals der Arbeitsgruppe von Fenn, der u.a. für diese Entwicklung mit dem Nobelpreis für Chemie 2002 ausgezeichnet wurde.²⁵

Im Prinzip entspricht eine ESI-Quelle einer Elektrolysezelle, da während der ESI an der Probeneintrittsblende Kationen durch Elektronen aus der Hochspannungsquelle neutralisiert und Anionen an den Innenwänden der Spraykapillare oxidiert werden können. Spraykapillare und Probeneintrittsblende sind durch den Ladungstransport über das elektrisch geladene Aerosol verbunden.²⁶

2.1.2 Hochauflösende MS und die Bestimmung exakter Ionenmassen

Die größte Errungenschaft moderner MS-Analysatoren liegt in ihrer Fähigkeit, exakte Ionenmassen bei einer so hohen Auflösung zu bestimmen, dass einerseits Moleküle gleicher nomineller Masse aber unterschiedlicher Summenformel (Isobare), und andererseits die Isotopologe eines Moleküls (Isotopenmuster) sicher voneinander unterschieden werden können.

Die „Halbwertsbreite“-Definition (*full width at half maximum*, FWHM) beschreibt die Massenauflösung R_{FWHM} als das Verhältnis des m/z -Wertes eines Signals zu der Signalbreite bei 50 % Intensität des Signals gemäß Gleichung 1.

$$R_{FWHM} = \frac{m/z}{\Delta_{FWHM} m/z} \quad (\text{Gl. 1})$$

Im Allgemeinen spricht man bei einer Massenauflösung von $R_{FWHM} = 500-2000$ von Niederauflösung (*low resolution*, LR) und bei $R_{FWHM} > 5000$ von Hochauflösung (*high resolution*, HR). Erst die hochauflösende Massenspektrometrie ist in der Lage, Isobare und Isotopologe eines Moleküls mit gleicher nomineller Masse voneinander getrennt zu detektieren.

Während die Isotope verschiedener Elemente jeweils die gleiche *nominelle Masse* besitzen können (z.B. die Isotope ^2H und ^2He), unterscheiden sich die 287 stabilen Isotope der chemischen Elemente in ihrer *exakten Masse*, da während ihrer Kernbildung aus verschiedenen Proton-Neutron-Kombinationen unterschiedlich große Beträge von Masse in Energie umgewandelt werden (Gl. 2).

$$E = m \cdot c^2 \quad (\text{Gl. 2})$$

$$m_{\text{defekt}} = m_{\text{nominell}} - m_{\text{exakt}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Nach der definitionsgemäß genutzten Massenskala, die das ^{12}C -Isotop auf die ganzzahlige Isotopenmasse von 12 u setzt, weichen die exakten Massen eines Moleküls je nach

beteiligten Isotopen nach oben oder unten von ihrer nominellen Masse ab. Gemäß Gleichung 3 spricht man dabei von einem positiven oder negativen Massendefekt. Die Äquivalenz von Masse und Energie führt dazu, dass schwere Isotope mit ihrer höheren Kernbindungsenergie einen größeren Massendefekt aufweisen.

Der zu Anfang des Jahrhunderts von Makarov *et al.* entwickelte Orbitrap-Analysator erlaubt die Aufnahme von Massenspektren mit Ausflösungen von bis zu $R_{FWHM} = 100000$ bei gleichzeitiger Detektion exakter Ionenmassen ($\Delta m/z < 2$ ppm bei Messung mit internem Standard, $\Delta m/z < 5$ ppm bei externer Kalibrierung).²⁷⁻³⁰ Das diesem Analysator zu Grunde liegende Prinzip des *orbital trapping* wurde 1923 erstmals von Kingdon beschrieben.³¹ Die klassische Kingdon-Falle besteht aus einem geraden Draht und einer umhüllenden, zylindrischen Elektrode, deren Flansche das Speichervolumen an den Enden des Drahts begrenzen. Erzeugt man ein elektrisches Potential zwischen Draht und Zylinder, werden Ionen entsprechender Polarität vom Draht angezogen. Dabei fliegen Ionen mit ausreichend hoher tangentialer Geschwindigkeit am Draht vorbei und gelangen in eine Rotationsbewegung um den Draht, die von dem Gleichgewicht zwischen elektrostatischer und zentrifugaler Kraft der Kreisbewegung bestimmt wird. Die axiale Bewegung der Ionen wird durch das gekrümmte elektrische Feld, das die Flansche des Zylinders hervorrufen, begrenzt.

Jedoch bestand lange ein ungelöstes technisches Problem in der Einbringung der Ionen in die Falle, da die in ein statisch elektrisches Feld hineingeschossenen Ionen in diesem nicht gespeichert werden, sondern durch das Feld hindurchfliegen. Der Arbeitsgruppe von Makarov gelang es, dieses Problem zu lösen, indem sie die Ionen mithilfe einer zweiten, gekrümmten Falle (C-Falle) gepulst in die Orbitrap einschossen. Während ein Ionenpaket die C-Falle verlässt, wird die zentrale Elektrode der Orbitrap zunächst auf niedrigem Potential gehalten und dieses erst während des Einfliegens der Ionen so erhöht, dass die Ionen zu der zentralen Elektrode hingezogen werden (*electrodynamic squeezing*). Durch ein entsprechend geschaltetes elektrisches Feld der zylindrischen Elektrode werden die Ionen nach Passieren der Einschussöffnung in axialer Richtung abgelenkt, so dass eine axiale Bewegung initiiert wird, die keiner weiteren Anregung bedarf (*excitation by injection*). Sobald das Potential der zentralen Elektrode konstant gehalten wird, geraten die Ionen auf eine stabile spiralförmige Trajektorie. Da die axiale Bewegungsfrequenz der Ionen ω unabhängig von Energie, Position, Bewegungswinkel relativ zur Elektrode und nur abhängig vom m/z -Verhältnis der Ionen ist (Gl. 4), kann ein Bildstrom der gespeicherten Ionen mithilfe äußerer Elektroden aufgenommen werden. Durch Umrechnung der Zeit- in die Frequenz-Domäne mittels Fourier-Transformation (FT) wird aus dem Bildstrom schließlich ein Massenspektrum erhalten (Abb. 2).

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m/z}} \quad (\text{Gl. 4})$$

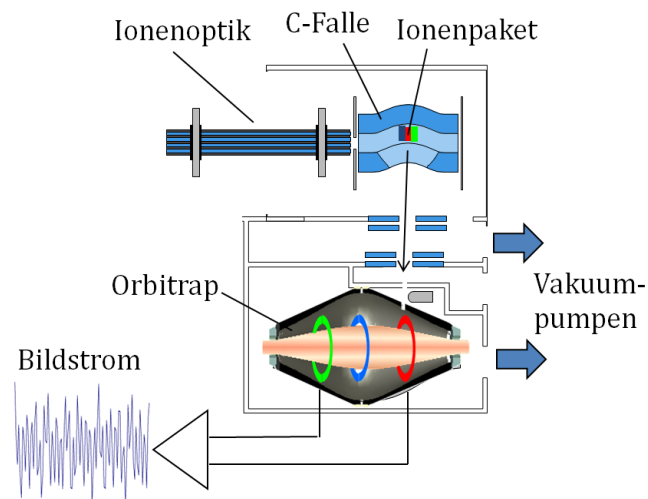


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Orbitrap-Analysators. Mithilfe der C-Falle werden Ionenpakete in die Orbitrap gepulst und dort anhand des Bildstroms ihrer axialen Bewegungsfrequenz non-destruktiv detektiert.²⁹ Abbildung reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Thermo Fisher.³²

2.1.3 Quadrupol-Massenanalysator, Quadrupol-Ionenfallen und Collision-Induced Dissociation (CID)

Ein linearer Quadrupol-Massenanalysator besteht aus vier zylindrisch oder hyperbolisch geformten, parallel und quadratisch angeordneten Stabelektroden. Die jeweils gegenüber liegenden Elektrodenpaare werden auf dem gleichen elektrischen Potential gehalten, das sich aus einem Gleichspannungs- und einem Wechselspannungsanteil zusammensetzt (Abb. 3). In den Quadrupol eintretende Ionen werden von den Elektroden entgegengesetzter Ladung angezogen. Durch das periodisch wechselnde Vorzeichen beider Potentiale werden die Ionen auf eine oszillierende Flugbahn mit Auslenkungen in x- und y-Richtung gebracht. Bei einer angelegten Gleichspannung U und Radiofrequenz (RF)-Wechselspannung V mit der Frequenz ω entsprechen die Bewegungsgleichungen eines einfach geladenen Ions mit der Masse m im elektrischen Feld des Quadrupols \emptyset_0 den Gleichungen 6 und 7.

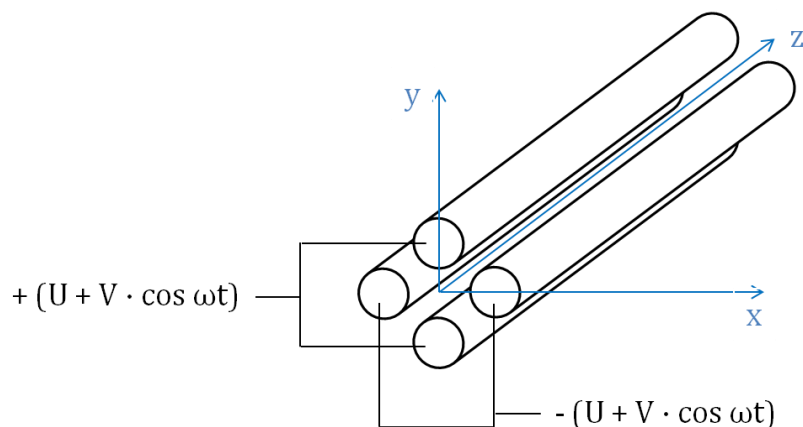


Abbildung 3. Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenanalysators.^{19,33-35}

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (\text{Gl. 6})$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \quad (\text{Gl. 7})$$

In einem periodischen inhomogenen Feld wie dem des Quadrupols mittelt sich der zeitabhängige Term der Bewegungsgleichung über die Zeit nicht zu null, sondern es verbleibt eine Kraft in Richtung des jeweils kleineren Feldes, im vorliegenden Fall in Richtung des Quadrupol-Zentrums.³³ Dadurch sind Bedingungen einstellbar, unter denen Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses den Quadrupol entlang der z-Achse auf stabiler Trajektorie, d.h. mit ausreichend geringen Amplituden in x- und y-Richtung, passieren können. Die Beziehung zwischen Gleich- und Wechselspannungen und dem passierenden m/z -Verhältnis wird durch die sogenannten Mathieu-Gleichungen beschrieben (Gl. 8 und 9). Aus dem Vergleich mit den Gleichungen 6 und 7 ergeben sich die Parameter a und q (Gl. 10).

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau) x = 0 \quad (\text{Gl. 8})$$

$$\frac{d^2 y}{d\tau^2} + (a_y + 2q_y \cos 2\tau) y = 0 \quad (\text{Gl. 9})$$

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{mr_0^2 \omega^2}, \quad q_x = -q_y = \frac{2eV}{mr_0^2 \omega^2}, \quad \tau = \frac{\omega t}{2} \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Auftragung des Parameters a (zeitinvariantes Feld) als Funktion des Parameters q (zeitvariantes Feld) ergibt das Stabilitätsdiagramm eines zweidimensionalen Quadrupolfeldes, aus dem sich ablesen lässt, für welche Kombinationen von a und q sich stabile Trajektorien in x-Richtung, in y-Richtung oder in x- und y-Richtung (Ion kann den Quadrupol durchfliegen) ergeben.³³ Abbildung 4a zeigt den vergrößerten Ausschnitt der wichtigsten Stabilitätsregion des Stabilitätsdiagramms bei $0 < a, q < 1$.

Da sich für jedes m/z -Verhältnis ein eigenes Stabilitätsdiagramm ergibt (Abb. 4b), lässt sich der Quadrupol als eine Art Massenfilter verwenden. Dazu werden Gleich- und Wechselspannung bei konstantem U/V-Verhältnis entlang einer Arbeitsgeraden erhöht und so die stabilen Regionen verschiedener Ionen durchquert. Diese können in dem Moment den Quadrupol passieren und von einem Detektor an dessen Ende erfasst werden.

Setzt man den Gleichspannungsanteil eines Quadrupolfeldes auf null, passieren alle Ionen den Quadrupol, sofern die Wechselspannung nicht zu hoch eingestellt wird. Dieser sogenannte *RF only*-Modus wird in Stoßzellen und Ionentransferoptiken angewendet. Da Multipole höherer Ordnung über zunehmend steilere Potentialtöpfe und so eine zunehmend höhere Ionenmission verfügen, werden hier oftmals auch RF-Hexapole und RF-

Oktapole verwendet (z. B. *Thermo Fisher Oktapol Higher Collision Energy Dissociation (HCD)-Zelle*³⁶).

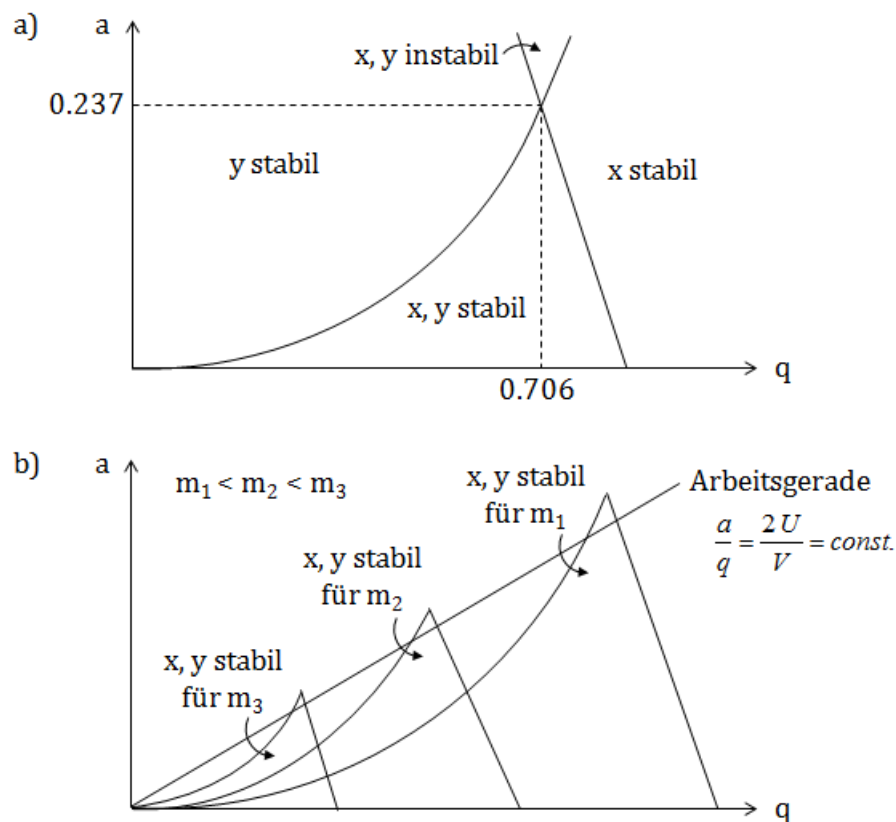


Abbildung 4. a) Vergrößerter Ausschnitt der wichtigsten Stabilitätsregion des Stabilitätsdiagramms eines zweidimensionalen Quadrupolfeldes bei $0 < a, q < 1$, b) Erhöhung von Gleich- und Wechselspannung bei konstantem U/V -Verhältnis entlang einer Arbeitsgeraden, die die Stabilitätsregionen von Ionen unterschiedlicher Masse kreuzt.^{19,33-35}

Vielfachen Einsatz findet die Hintereinanderschaltung dreier Quadrupole zu einem Triple-Quadrupol-Massenanalysator, bei dem der mittlere Quadrupol im *RF only*-Modus betrieben wird und ein Stoßgas (üblicherweise N_2 oder Ar, 0.8-2.3 mTorr) enthält.^{37,38} Dieser Aufbau erlaubt die Selektion von Vorläufer-Ionen eines definierten m/z -Verhältnisses (monoisotopisch bzw. mit vollständigem Isotopenmuster) im ersten Quadrupol und deren stoßinduzierte Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) mit dem Inertgas im zweiten RF-Quadrupol, bevor die Massenanalyse der Produkt-Ionen im dritten Quadrupol erfolgt. Je nach verwendetem RF-Stoßzellentyp spricht man von QqQ-, QhQ- oder QoQ-Instrumenten (Q: Quadrupol, q: RF-Quadrupol, h: RF-Hexapol, o: RF-Oktapol). Die stoßinduzierte Fragmentierung von Ionen in Quadrupolen und Ionenfallen (*vide infra*) finden unter Niedrigenergie-Bedingungen statt (1-200 eV).^{19,39} Durch die Kollisionen mit dem Stoßgas wird die kinetische Energie des Vorläufer-Ions in Schwingungsenergie umgewandelt, so dass sich die innere Energie des Ions schrittweise erhöht (*slow heating*). Die Fragmentierung von Vorläufer-Ionen mittels CID ist neben der Bestimmung von (exakten) Ionenmassen und Isotopenmustern ein drittes wichtiges Werkzeug in der Charakterisierung gasförmiger Ionen. Die im CID-Experiment auftretenden Neutralverluste liefern dabei

wichtige Informationen über die Struktur eines Vorläufer-Ions, mit denen auch die Unterscheidung von Isotopomeren möglich wird, d.h. von Ionen identischer exakter Masse aber unterschiedlicher Struktur. In der tandem-MS werden CID-Experimente mehrfach zeitlich (MS^n) oder örtlich (MS/MS) aneinander gereiht, wobei gebildete Produkt-Ionen erneut selektiert und mittels Stoßaktivierung fragmentiert werden.⁴⁰ Für die Durchführung von MS^n -Experimenten ist die Speicherung von Vorläufer- und Produkt-Ionen in Ionenfallen notwendig.

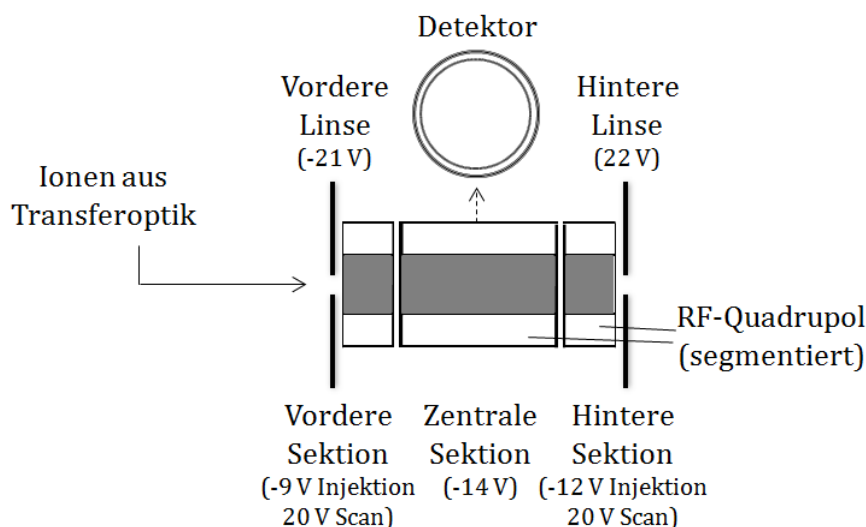


Abbildung 5. Schematische Darstellung einer segmentierten linearen Ionenfalle (LTQ) mit radialem Auswurf der Ionen zum Detektor. Die abgebildeten Potentiale beziehen sich auf den Positiv-Ionenmodus.⁴¹

Die lineare (2D) Quadrupol-Ionenfalle (*Linear Quadrupol Ion Trap*, LTQ) nutzt ebenfalls das zweidimensionale Quadrupolfeld des linearen Quadrupol-Analysators, ist aber in ihrem Aufbau um zwei Elektroden an den Enden des RF-Quadrupols oder -Multipols erweitert (Abb. 5).^{41,42} Mithilfe dieser Endkappen-Elektroden lässt sich im Inneren der 2D-Quadrupol-Ionenfalle ein Potentialtopf erzeugen, in dem Ionen auf einer stabilen axialen Trajektorie gespeichert werden können. Bei Ioneneintritt in die Falle wird die vordere Linse auf einem niedrigen Potential gehalten, während die hintere Linse die einfliegenden Ionen mithilfe eines hohen Potentials reflektiert. Bevor die ersten Ionen die LTQ wieder durch den Falleneingang verlassen, wird dieser durch Umschalten der vorderen Linse auf ein hohes Potential geschlossen. In radialer Richtung werden die Ionen analog zum Quadrupol-Massenanalysator durch das Wechselspannungspotential des RF-Quadrupols gehalten. Durch Herabsetzen des Potentials der hinteren Endkappe erfolgt der axiale Auswurf der Ionen zu einem Detektor. Alternativ kann der Auswurf zum Detektor radial durch einen Spalt in einer Elektrode des Quadrupols erfolgen (z. B. in der *Thermo Fisher* LTQ Serie, Abb. 5).⁴¹ Die Erzeugung des Potentialtopfes wird bei diesem Modell durch eine segmentierte Bauweise des Quadrupols unterstützt. Dabei werden die drei Quadrupol-Segmente bei derselben RF-Steuerungsfrequenz und -amplitude, aber voneinander abweichenden Gleichspannungspotentialen betrieben. Zudem werden durch das

Segmentdesign von den Endkappen ausgehende Streufelder vermieden und im mittleren Segment ein verzerrungsfreies Feld erhalten.⁴¹

Sphärische (3D) Quadrupol-Ionenfallen (*Quadrupol Ion Trap*, QIT) wurden erstmals im Jahr 1953 von dem Entwickler des Quadrupol-Massenanalysators Wolfgang Paul beschrieben, der dafür im Jahr 1989 zusammen mit Hans Georg Dehmelt den Nobelpreis für Physik erhielt.^{33,43} Die QIT (auch „Paul-Falle“) besteht aus einer Ringelektrode und zwei hyperbolisch geformten Endkappen, die miteinander elektrisch verbunden sind. Zwischen Ringelektrode und Endkappen liegen Gleichstrom- und Wechselstrompotentiale an, anhand derer in die QIT eingebrachte Ionen auf stabile Trajektorien (in Form einer acht) gezwungen und so im Inneren gespeichert werden. Bei dem hier erzeugten elektrischen Feld handelt es sich im Gegensatz zum linearen zweidimensionalen Quadrupolfeld der LTQ um ein dreidimensionales RF-Quadrupolfeld mit Rotationssymmetrie.

Ionenfallen werden analog zu Quadrupol-Stoßzellen mit einem inerten Hintergrundgas betrieben (He, N₂, Ar), das durch eine kleine Öffnung in die Vakuumkammer von LTQ oder QIT eingeleitet und von den Vakuumpumpen abgesaugt wird. Die gespeicherten Ionen gehen zahlreiche Stöße mit dem umgebenden Inertgas ein, was zu einer effizienten Absenkung ihrer kinetischen Energie und Thermalisierung mit dem Hintergrundgas führt (vgl. auch Kapitel 2.2.1.1).^{11,44,45} Neben dieser Stoßkühlung sorgt das Hintergrundgas auch für eine Stoßfokussierung der Ionen in Richtung der LTQ-Achse bzw. in das Zentrum der QIT.^{35,46,47} Durch die Fokussierung entlang einer Achse anstatt in einem Punkt werden Raumladungseffekte in linearen Ionenfallen minimiert.⁴¹ Dies erlaubt die Speicherung von Ionen in einer höheren Konzentration und resultiert in einer erhöhten Empfindlichkeit und einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis in LTQ-Instrumenten.

Für die stoßinduzierte Dissoziation werden die Ionen eines m/z -Verhältnisses in der Falle selektiert und mithilfe von RF- und Hilfsmodulationsspannungen resonant angeregt,⁴⁸ d.h. ihre kinetische Energie wird erhöht. Die Stöße der Vorläufer-Ionen mit dem umgebenden Hintergrundgas haben bei ausreichend hoher kinetischer Energie der Ionen deren Fragmentierung und die Bildung von Produkt-Ionen zur Folge. Die resonante Anregung in einem engen m/z -Fenster führt vornehmlich dazu, dass nur die selektierten Vorläufer-Ionen aktiviert werden. Gebildete Produkt-Ionen, die mit ihrem m/z -Verhältnis außerhalb des Anregungsbereichs liegen, werden dagegen sofort nach ihrer Bildung durch Inertgas-Stöße abgekühlt. Im Gegensatz zur CID in Multipolen, in denen externe RF-Wechselspannungen sowohl Vorläufer- als auch Produkt-Ionen beschleunigen und somit anregen, werden also bei der tandem-MS in Ionenfallen in der Regel keine Sekundär-Fragmentierungen beobachtet. Ausnahmen sind die CID bei Breitband-Aktivierung,^{49,50} d.h. einer Vergrößerung des Anregungsfensters um 10-50 Da, aufgrund derer ein Teil der Produkt-Ionen noch im Anregungsfenster liegt, oder die CID bei sehr hohen Aktivierungsenergien, bei denen das Vorläufer-Ion *vollständig* dissoziiert und mit so viel Energie ausgestattet wird, dass es zu Sekundär-Fragmentierungen kommt.^{48,51}

Mit der Speicherung von Ionen in Ionenfallen sind massenspektrometrische Experimente in einem viel größeren Zeitfenster möglich geworden (10^3 - bis 10^6 -mal länger), als dies der Fall in Ionenstrahlgeräten war. Die Zeit zwischen Ioneneinlass in die Falle und Ionenauswurf zum Detektor liegt im Bereich von Millisekunden bis Sekunden und ist als sogenannte Aktivierungszeit für jedes Experiment einstellbar.

Da die Ionenspeicherung und CID einen ausreichend hohen Druck des Hintergrundgases benötigen, die Auflösung der Massenanalyse jedoch eng mit der Güte des Vakuums verknüpft ist, muss der gewählte Druck des Hintergrundgases (1-3 mTorr) einen Kompromiss erfüllen. MS-Instrumente mit einem Dual-LTQ-Design umgehen dieses Problem durch den Einbau einer Hochdruck-LTQ für tandem-MS und einer Niederdruck-LTQ zur Detektion (z. B. *Thermo Fisher LTQ-Orbitrap Velos-Instrument*⁵²).

2.2 Mechanistische Studien Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen mithilfe massenspektrometrischer Methoden

2.2.1 Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) in Triple-Quadrupol-Instrumenten und Quadrupol-Ionenfallen

Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) zwischen isolierten Ionen und Neutralreagenzien in der Gasphase sind zu einem wichtigen Werkzeug in mechanistischen Studien Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen geworden. Bei Abwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen und Gegenionen bieten sie die Möglichkeit, die Reaktivität ungebundener Metall-Kationen, ionischer Metall-Komplexe und -Cluster gegenüber Neutralsubstraten zu untersuchen und so auf intrinsische Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen potentieller Katalysatoren zu schließen.^{9-13,53,54} Weiterhin wurden IMR vielfach dazu genutzt, die katalytische Aktivität ionischer Übergangsmetall-Komplexe durch Umsetzung von Neutralsubstraten nachzuweisen und sogar vollständige katalytische Zyklen in der Gasphase durchzuführen.⁵⁵ Ferner können IMR dazu genutzt werden, die Strukturaufklärung ionischer Komplexe zu unterstützen und um zwischen Isobaren bzw. Isotopomeren zu differenzieren.⁵⁶⁻⁶⁰

2.2.1.1 Instrumentelle Realisierung von IMR in Massenspektrometern

Instrumentell lassen sich IMR in modifizierten Stoßzellen,¹³ Quadrupol-Ionenfallen,^{11,12} Ionzyklotronresonanz (ICR)-Zellen⁶¹⁻⁶⁵ oder ESI-Quellen⁶⁶⁻⁶⁸ kommerziell erhältlicher Massenspektrometer realisieren. Auch eigens entwickelte Bauteile wie Strömungsrohre (*flow tubes*)⁶⁹⁻⁷² und IMR-Reaktoren⁷³ werden für die Durchführung von IMR herangezogen. Zur Durchführung von IMR in Triple-Quadrupol-Instrumenten wird in die RF-Stoßzelle statt eines inerten Stoßgases ein Reaktandgas eingeleitet. Im ersten Quadrupol (Q1) isolierte

Ionen können dann mit diesem zur Reaktion gebracht und IMR-Produkt-Ionen im zweiten Quadrupol (Q2) analysiert werden (Abb. 6).

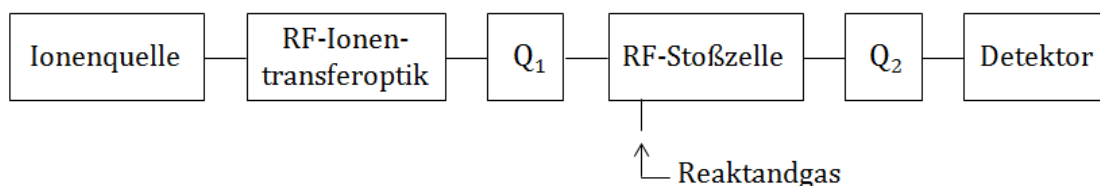


Abbildung 6. Schematische Darstellung eines modifizierten Triple-Quadrupol-Instruments zur Durchführung von IMR.¹³

Die relative Reaktivität gegenüber dem Reaktandgas kann gemessen werden, indem die IMR bei verschiedenen Reaktandgas-Drücken durchgeführt und die logarithmierte relative Abnahme der Intensität des Vorläufer-Ions als Funktion des Reaktandgas-Drucks aufgetragen wird. Aus der Steigung des linearen Fits ergibt sich ein phänomenologischer Ausdruck für die relative Reaktionsrate unter der Annahme, dass alle IMR bei etwa gleichen Reaktionszeiten ablaufen.^{74,75} Dabei werden die Reaktandgas-Drücke so niedrig gehalten, dass von Einzelstoß-Bedingungen ausgegangen werden kann ($2 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$ mbar). Weiterhin erlaubt die Durchführung der IMR ohne äußere Aktivierungsenergie die Untersuchung *quasi*-thermischer Reaktionen unter der Annahme einer Verteilung der kinetischen Energie von etwa 0.4 eV des Vorläufer-Ions bei halber Peakhöhe in einem RF-Hexapol.⁷⁴⁻⁷⁷

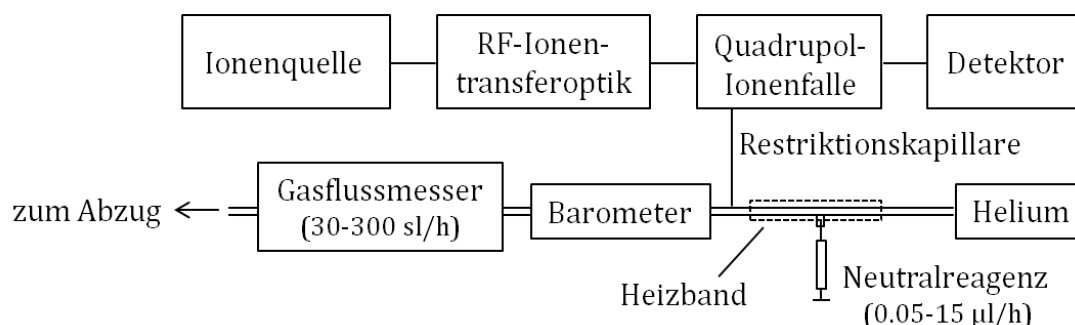


Abbildung 7. Schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit modifizierter Quadrupol-Ionenfalle zur Durchführung von IMR.^{11,12}

Zur Realisierung von IMR in Quadrupol-Ionenfallen werden Neutralreagenzien mithilfe einer Spritzenpumpe in den Gasstrom des Hintergrundgases (meist Helium) eingeleitet. Der Einsatz eines Heizbandes stellt dabei die effiziente Verdampfung auch schwerer flüchtiger Substanzen sicher (Abb. 7). Da die Auflösung und die Effizienz der Ionenspeicherung in der Ionenfalle empfindlich vom Druck des Hintergrundgases abhängen, wird dieser im Normalbetrieb des MS-Instruments durch einen vom Hersteller eingebauten *open split* Gasflussteiler reguliert (im Bereich 1.5-2.5 mTorr), der den Heliumfluss zu einem Großteil in die Atmosphäre und zu einem geringen Teil in die LTQ leitet.^{55,78,79} Um zu vermeiden, dass Neutralreagenzien über das *open split* Modul in die Umgebung gelangen oder darin kondensieren, muss dieses ausgebaut und durch eine Restriktionskapillare ersetzt werden.

Über ein Dosierventil hinter der Heliumquelle wird der Gasdruck in der Ionenfalle dann manuell auf den Standardwert eingestellt.

Die Messung der Flussraten von Neutralreagenz und Helium erlauben die exakte Bestimmung des Verhältnisses von Neutralreagenz zu Helium, so dass die Konzentration bzw. der Partialdruck des Neutralreagenz in der Ionenfalle P_{NR} nach Gleichung 11 relativ gut abgeschätzt werden kann (P_{IT} = Druck in der Ionenfalle). Dabei berücksichtigt der Term unter der Wurzel, dass Helium und Neutralreagenz nach dem Graham'schen Effusionsgesetz unterschiedlich schnell in die Ionenfalle effundieren.

$$P_{NR} = P_{IT} \cdot \frac{\text{Molare Flussrate Neutralreagenz}}{\text{Molare Flussrate Helium}} \cdot \sqrt{\frac{\text{Molare Masse Neutralreagenz}}{\text{Molare Masse Helium}}} \quad (\text{Gl. 11})$$

Neben der Einstellung bekannter Neutralreagenz-Konzentrationen ist in der Durchführung von IMR in Quadrupol-Ionenfallen gegenüber Triple-Quadrupol-Instrumenten zudem die Möglichkeit zur tandem-MS von Vorteil, mittels derer sich IMR-Produkte erneut selektieren und anschließend fragmentieren bzw. einer weiteren IMR unterziehen lassen. Auf diese Weise besteht in einer Ionenfalle die Möglichkeit, vollständige Reaktionszyklen Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen mehrfach nacheinander durchzuführen. Insbesondere diese Eigenschaft erweist sich als überaus nützlich zum Nachweis katalytischer Aktivität ionischer Übergangsmetall-Komplexe. Zweistufige IMR sind immerhin in Triple-Quadrupol-Instrumenten mit modifizierter Stoßzelle vor dem ersten Quadrupol oder Penta-Quadrupol-Massenspektrometern möglich.^{13,80}

In Analogie zu Stoßzellen sind auch Quadrupol-Ionenfallen durch eine *quasi*-thermische Umgebung während der Speicherung von Ionen, Vorläufer-Ion-Selektion und IMR gekennzeichnet. Experimentelle und theoretische Studien dokumentieren, dass die innere Energie gespeicherter Ionen einer Boltzmann-Verteilung gehorcht, da die Ionen durch zahlreiche Stöße effizient mit dem Hintergrundgas thermalisiert werden und die durch Kollision abgegebene Energie die durch das elektrische Feld der Ionenfalle aufgenommene Energie überwiegt.^{44,78} Effektive Temperaturen gespeicherter Ionen in LTQ-Instrumenten, die bei Raumtemperatur betrieben werden, liegen im Bereich 300-340 K.⁴⁵

2.2.1.2 Kinetische Studien bimolekularer IMR: Geschwindigkeitskonstante k

Mit dem oben beschriebenen Aufbau liegt das Neutralreagenz in der Ionenfalle gegenüber den gespeicherten Ionen in einem Überschuss der Größenordnung 10^6 - 10^{10} vor.^{55,78,79} Somit kann die Neutralreagenz-Konzentration als konstant angenommen und das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung einer bimolekularen IMR eines Vorläufer-Ions V mit einem Neutralreagenz NR zu einem Produkt-Ion P (Gl. 12) in einem Geschwindigkeitsgesetz *pseudo*-erster Ordnung beschrieben werden (Gl. 13). Wird die Abnahme der logarithmierten relativen Intensität des Vorläufer-Ions V als Funktion der Reaktionszeit t

aufgetragen, lässt sich gemäß des logarithmierten Geschwindigkeitsgesetzes die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung k' aus der Steigung der Geradenanpassung bestimmen (Gl. 14 und 15). Die Division durch die Neutralreagenz-Konzentration ergibt schließlich die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k (Gl. 13).

$$v = -\frac{d[V]}{dt} - \frac{d[NR]}{dt} = k \cdot [V] \cdot [NR] \quad (\text{Gl. 12})$$

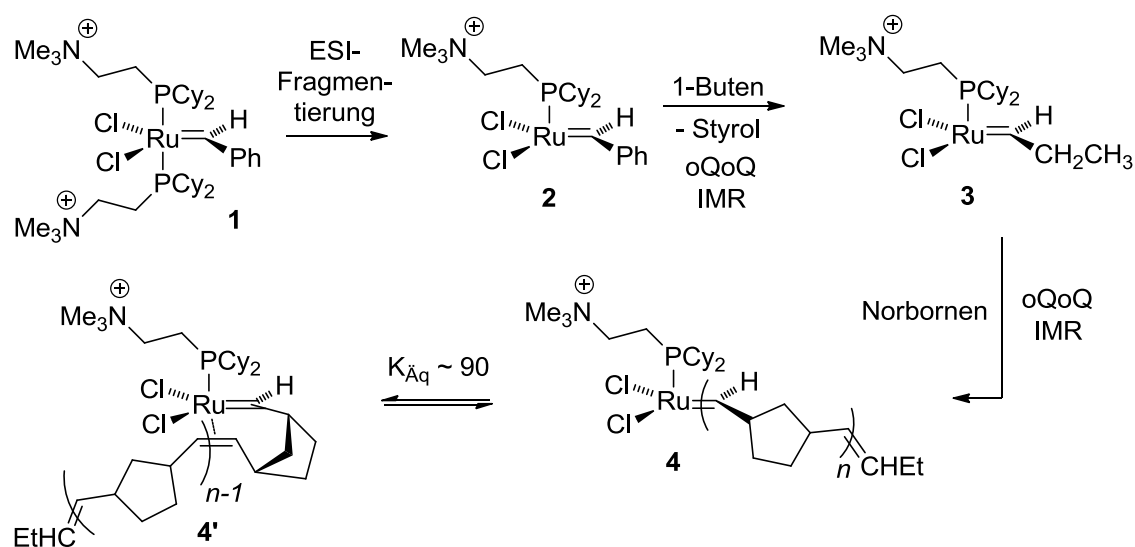
$$v = -\frac{d[V]}{dt} = k' \cdot [V] \quad \text{mit} \quad k' = k \cdot [NR] \quad (\text{Gl. 13})$$

$$\ln\left(\frac{\text{Int}_t(V)}{\text{Int}_0(V)}\right) = -k' \cdot t \quad (\text{Gl. 14})$$

$$\ln\left(\frac{\text{Int}(V)}{\text{Int}(V) + \text{Int}(P)}\right) = -k' \cdot t \quad (\text{Gl. 15})$$

2.2.1.3 Übergangsmetall-vermittelte IMR in Stoßzellen und Quadrupol-Ionenfallen: Fallbeispiele

Übergangsmetall-katalysierte Metathese-Reaktionen wurden von Chen *et al.* sowie Schlangen und Boyd *et al.* in Triple-Quadrupol-Instrumenten studiert.^{81,82} Dabei nutzten Chen *et al.* einen RF-Oktapol vor dem ersten Quadrupol ebenfalls für IMR, so dass zwei Olefin-Metathese-Reaktionen nacheinander durchgeführt werden konnten (Schema 1).



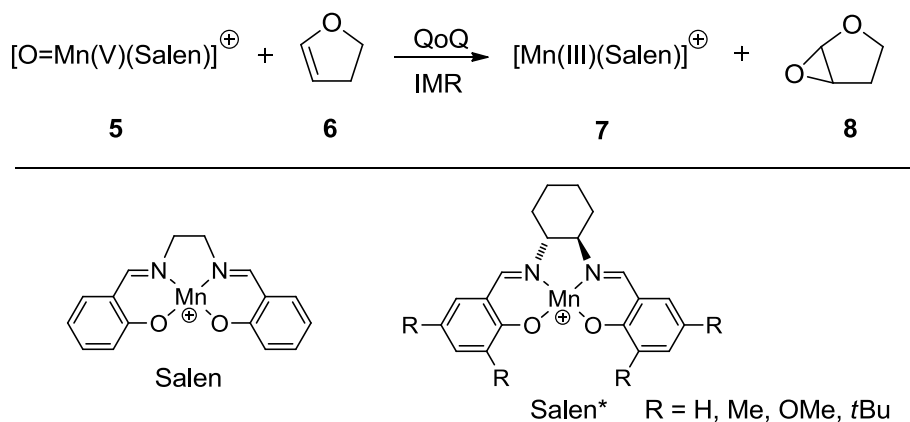
Schema 1. Ru-katalysierte Olefin-Metathese in der Gasphase.⁸¹

Bemerkenswert an dieser Studie ist, wie sehr die Ergebnisse in der Gasphase die Reaktivitäten in Lösung widerspiegeln. So zeigte auch in der Gasphase erst der nach Abspaltung eines Phosphin-Liganden gebildete Ru-Komplex 2 eine Reaktion mit Olefinen. Die Metathesereaktion von 2 mit 1-Buten bildete dann das kinetische Produkt, den Ru-Propyliden-Komplex 3, wohingegen das alternative thermodynamische Produkt, ein Ru-

Methylen-Komplex, nicht beobachtet wurde. Die kinetische Kontrolle, der IMR des in Gleichung 16 dargestellten Typs üblicherweise unterliegen, ist auf deren irreversiblen Charakter zurückzuführen. Dieser begründet sich darin, dass ein erneuter reaktiver Stoß der Produkte C⁺ und D aufgrund der sehr geringen Ionen-Konzentration im Vakuum des Stoßquadrupols unwahrscheinlich ist.



Weiterhin war bei der anschließenden Ring-öffnenden Metathese (ROM) die Addition der ersten Cycloalkeneinheit viel leichter als weitere Additionen in einer Ring-öffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP). Beide Ergebnisse stehen im Einklang mit vorhergehenden Studien in Lösung von Grubbs *et al.*⁸³ Die für dieses System beobachteten analogen Reaktivitäten in Lösung und Gasphase nutzten Chen und Hofmann für ein Katalysator-Screening, in dem Ru-Komplexe des Typs [Ru(=CHR')(R₂P(CH₂)_nPR₂)(X)] mit variierenden Halogen-, Phosphin- und Carben-Liganden in Lösung synthetisiert und in der Gasphase im Hinblick auf ihre katalytische Effizienz in der ROMP evaluiert wurden.^{54,84} Plattner *et al.* gelang 1997 ein Nachweis der katalytischen Aktivität des [O=Mn(V)(Salen)]⁺ Komplex-Ions, welches als Sauerstoff-übertragende Spezies in Mn-katalysierten Epoxidierungsreaktionen postuliert wurde.^{85,86} Mittels (+)ESI-MS einer Lösung von Mn(III)(Salen)(MeCN)(ClO₄) und Iodosobenzol in Acetonitril konnte Mn(V)-Komplex-Ion **5** in der Gasphase generiert und dessen katalytische Aktivität durch IMR (Epoxidierung bzw. Oxidation) mit 2,3-Dihydrofuran (**6**), Dimethylsulfid und Methylphenylsulfid bestätigt werden (Schema 2).⁸⁷ Ein Kontrollexperiment mit THF als Reaktandgas zeigte, dass es sich bei der Rückbildung von Mn(III)-Komplex-Ion **7** nicht um ein Fragment-Ion von **5** handelte. Da eine eindeutige Identifikation des neutralen Reaktionsprodukts **8** im vorliegenden Experiment allerdings nicht erfolgen konnte, lässt sich nur annehmen, dass es sich bei der Sauerstoff-Übertragung um eine Epoxidierung handelt.



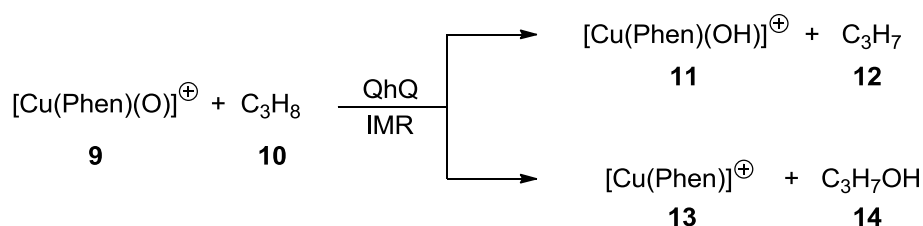
Schema 2. Mn-katalysierte Epoxidierung in der Gasphase durch IMR von Mn(V)-Komplex-Ion **5** mit 2,3-Dihydrofuran (**6**).⁸⁷

Relative Liganden-Bindungsaffinitäten asymmetrischer $[\text{Mn(III)(Salen}^*)]^+$ Komplex-Ionen wurden von Gronert *et al.* in einer 3D-Ionenfalle untersucht. Dazu wurden IMR zwischen den ionischen Mn(III)-Komplexen und einer Mischung von jeweils zwei achiralen⁸⁸ oder chiralen⁸⁹ Alkohol-, Keton-, Ester-, Ether-, Epoxid- oder Amin-Liganden bis zur Gleichgewichtseinstellung bei hohen Reaktionszeiten durchgeführt. Weiterhin studierten Gronert *et al.* IMR zwischen asymmetrischen $[\text{Co(III)(Salen}^*)]^+$ Komplex-Ionen und Diazoacetaten, bei der die Addition des Diazoacetats und anschließender N_2 -Verlust unter Bildung einer Carben-Spezies beobachtet wurden.⁹⁰ Substituenteneffekte und DFT-Rechnungen ergaben, dass der Additionsschritt dabei geschwindigkeitsbestimmend ist. Co(III)- und Fe(III)-Komplexe von Tetraphenylporphyrinen bildeten in IMR mit Diazoacetaten analoge Carbenspezies, die bei CID unter i) Alken-Eliminierung und Bildung einer Carbonsäure-Funktion, ii) CO_2 - sowie Alkylradikal-Eliminierung und Bildung einer Metallkomplexierten CH-Einheit und iii) Alkohol-Eliminierung und Bildung einer Metallkomplexierten Keten-Einheit abreagierten.⁹¹

Umfangreiche Gasphasen-Studien mit C-C-Bindungsknüpfung wurden auch von O'Hair und Khairallah *et al.* durchgeführt.⁹²⁻⁹⁵ Als Katalysatoren dienten hierbei z. B. ionische, mittels tandem-ESI-MS generierte Ag-Komplexe oder Ag-Cluster.

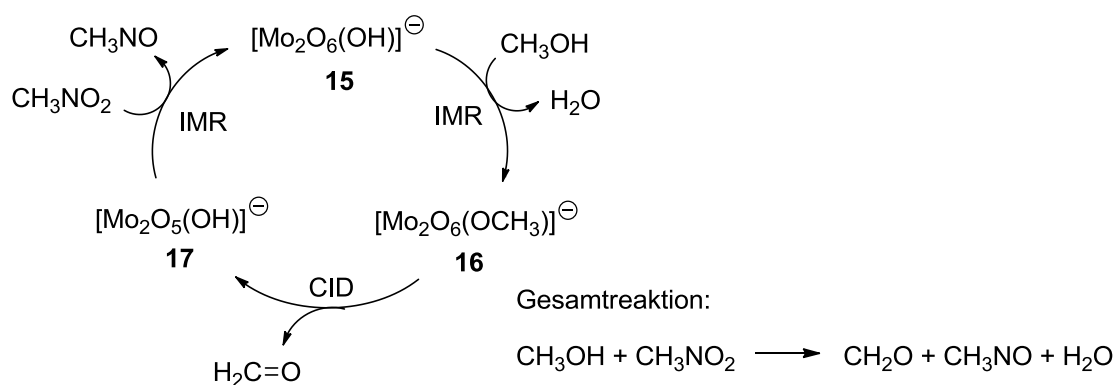
IMR isolierter Spezies in der Gasphase leisten ebenfalls einen großen Beitrag in der Untersuchung Metall-vermittelter H-H-, C-H-, C-Hal-Aktivierungen, die für katalytische Anwendungen von fundamentalem Interesse sind.^{9,10,53} Umfangreiche Studien der Metall-vermittelten Aktivierung von Kohlenwasserstoffen stammen von Schwarz *et al.*^{9,96,97} Zwei Arbeiten jüngeren Datums befassen sich mit der Platin-vermittelten Aktivierung von Alkanen in der Gasphase: Platin-Methyldyn-Cluster $\text{Pt}_n(\text{CH})^+$ ($n = 1, 2$), die sich unreaktiv gegenüber CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 , CO und CO_2 zeigten, gehen IMR mit C_2 - und C_3 -Alkanen unter H_2 -Eliminierung (bei $\text{Pt}_2(\text{CH})^+$) bzw. H_2 -, CH_4 - und Pt-Neutralverlust (bei $\text{Pt}(\text{CH})^+$) ein.⁹⁸ Cyclometallierte Platin-Komplexe des Typs $[\text{Pt}(\text{L-H})]^+$ ($\text{L} = 2,2'$ -Bipyridin, 2-Phenylpyridin, 7,8-Benzoquinolin) dehydrogenieren lineare und verzweigte Alkane in der Gasphase unter Verlust von H_2 zu den entsprechenden Alkenen.⁷⁵ Schröder *et al.* untersuchten die IMR des Kupfer(II)-Komplex-Ions $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{O})]^+$ (**9**), welches durch ESI-MS einer Lösung von Kupfer(II)nitrat und Phenanthrolin (Phen) sowie anschließende NO_2 -Eliminierung unter CID-Bedingungen in der Gasphase zugänglich ist und sich gegenüber C_n -Alkanen ($n \geq 3$) reaktiv zeigte.⁹⁹ Die IMR lieferten die Produkt-Ionen $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{OH})]^+$ (**11**) und $[\text{Cu}(\text{Phen})]^+$ (**13**), was auf eine radikalartige Aktivierung des Alkans unter H-Abstraktion bzw. Sauerstoff-Übertragung schließen lässt (Schema 3). Die C-H-Aktivierung von Alkoholen gelang O'Hair *et al.* unter Einsatz eines biomimetischen $[\text{O}=\text{Fe(IV)}(\text{Bpg})]^+$ ($\text{Bpg} = N,N$ -Bis(2-pyridinylmethyl)glycinato) Komplex-Ions.¹⁰⁰ Beispiele für C-Hal-Aktivierungen in der Gasphase finden sich u.a. bei Schwarz *et al.* (IMR des bereits erwähnten Komplex-Ions $[\text{Pt}(\text{L-H})]^+$ ($\text{L} = 2,2'$ -Bipyridin) mit Chlormethanen)¹⁰¹ und bei O'Hair und Khairallah *et al.* (Au-vermittelte Aktivierung von Phenylodid).¹⁰² Schröder *et al.* untersuchten CO_2 -

Aktivierungen in der Gasphase unter Verwendung verschiedener Zn-Komplexe als Modellsystem für die enzymatische CO₂-Aktivierung der Carboanhydrase.⁷⁷



Schema 3. [Cu(Phen)(O)]⁺ (**9**)-vermittelte, radikalartige Aktivierung von Propan (**10**) in der Gasphase (Phen = Phenanthrolin).⁹⁹

Die Durchführung vollständiger Katalyse-Zyklen in der QIT eines Massenspektrometers gelang O'Hair *et al.* in der Untersuchung einer Molybdän-katalysierten Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Schema 4).⁵⁵ Methanol wurde durch IMR mit dem binuklearen Molybdänoxid [Mo₂O₆(OH)]⁻ (**15**) unter Wasserausschluss in den katalytischen Zyklus eingeführt. Mittels Stoßaktivierung wurde genügend Energie bereitgestellt, um aus dem gebildeten Komplex-Ion **16** Formaldehyd zu eliminieren. Nitromethan, das neben Methanol in die 3D-Quadrupol-Ionenfalle eingeleitet wurde, diente als Oxidationsmittel und überführte [Mo₂O₅(OH)]⁻ (**17**) in den Ausgangskomplex **15**. Der Kreisprozess ließ sich mit annähernd gleichbleibender Ionenpopulation mehrfach durchlaufen, was die katalytische Natur der Molybdän-vermittelten Oxidation belegt.



Schema 4. Molybdän-katalysierte Oxidation von Methanol zu Formaldehyd in der Gasphase initiiert durch eine Kombination von IMR und CID in einer 3D-Ionenfalle.⁵⁵

In weiteren Studien dienen IMR dazu, die Reaktivitäten ionischer Übergangsmetall-Komplexe gegenüber verschiedenen N-, und O-Donorliganden^{74,103-107} sowie Dimethyldisulfid¹⁰³ abzuschätzen.

Zudem werden IMR auch zur Strukturaufklärung gasförmiger Ionen herangezogen, um die mittels CID gewonnenen strukturellen Informationen zu vervollständigen.⁵⁶ Dies kann beispielsweise die Koordinationssphäre eines ionischen Metall-Komplexes betreffen⁵⁷⁻⁵⁹ oder die gezielte Unterscheidung zweier Isotopomere.⁶⁰

2.2.2 Theoretische Methoden

Die Computerchemie als angewandte Theoretische Chemie befasst sich damit, mathematische Konzepte für die Beschreibung chemischer Systeme (Atome, Moleküle, Aggregation von Molekülen) zu entwickeln. Ausgangspunkt dafür ist ein mathematisches Modell, das die Energie des zu untersuchenden Systems beschreibt. Da die Gasphasen-Chemie isolierte Ionen unter Ausschluss von Gegenionen, Lösungsmitteln und Aggregatbildungen betrachtet, lassen sich experimentelle Daten über Struktur und Energie eines betrachteten Ions in der Regel gut mit berechneten Ionen-Energien vergleichen. Aus diesem Grund hat es sich bewährt, computerchemische Rechnungen in die Diskussion Gasphasen-chemischer Untersuchungen einzubeziehen.

Die potentielle Energie eines Moleküls mit einer bestimmten Summenformel kann als Funktion der Molekülgeometrie, d.h. der relativen Anordnung der Atome zueinander, beschrieben werden. Diese Funktion ist als Fläche in einem n -dimensionalen Raum vorstellbar (n = Zahl der Geometrieparameter), die für jede Geometrie eine entsprechende Energie liefert. Die Kenntnis dieser sogenannten Potentialenergiehyperfläche ermöglicht es, günstige Molekülgeometrien, also solche mit niedriger Energie, als lokale Minima auf der Hyperfläche ausfindig zu machen. Weiterhin können Übergangszustände als Punkte höchster Energie auf einem Pfad niedrigster Energie von einem Minimum zu einem anderen bestimmt werden (Abb. 8).¹⁰⁸

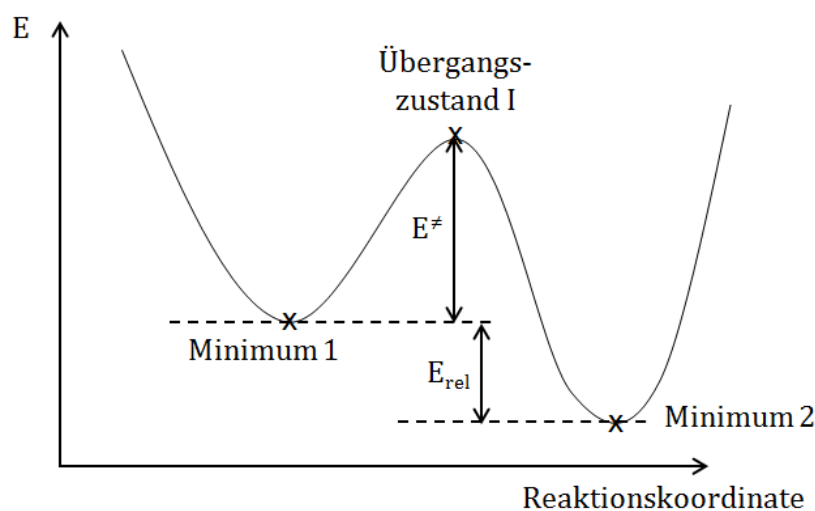


Abbildung 8. 1D-Ausschnitt einer Potentialenergiehyperfläche mit zwei lokalen Minima und dem sie verbindenden Übergangszustand. Der Ausschnitt entspricht dem Energiediagramm der Transformation einer dem Minimum 1 zugeordneten Molekülgeometrie zu einer dem Minimum 2 entsprechenden Struktur entlang des Übergangszustands I.¹⁰⁸

Bei den computerchemischen Methoden wird zwischen Ansätzen, die auf klassischer Physik basieren (Kraftfeldmethoden) und quantenmechanischen Verfahren (*ab initio* Rechnungen, semi-empirische Methoden, Dichtefunktionaltheorie) unterschieden. Letztere versuchen, eine genäherte Lösung der Schrödinger-Gleichung zu finden, in der der Hamilton-Operator

H die kinetische und potentielle Energie des durch eine Wellenfunktion Ψ beschriebenen Systems enthält und E die Gesamtenergie des Systems darstellt (Gl. 17).

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Gl. 17})$$

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) nutzt aus, dass sich nach den Hohenberg-Kohn-Theoremen¹⁰⁹ aus der Elektronendichte eines Systems im Prinzip alle beobachtbaren Eigenschaften berechnen lassen, insbesondere auch dessen Energie. Nach dem Kohn-Sham-Ansatz¹¹⁰ lässt sich die Energie eines chemischen Systems als Funktion seiner Elektronendichte schreiben. Diese ergibt sich dann aus der Summe der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen T_s , der Kern-Elektron-Anziehung E_{NE} , der elektrostatischen Elektron-Elektron-Abstoßung J und dem Austausch-Korrelations-Term E_{XC} , der die nicht exakt bestimmbaren Wechselwirkungen zwischen Elektronen gleichen Spins korrigiert (Gl. 18). Die Abstoßung der Atomkerne wird nach der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt.¹¹¹

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{NE}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{Gl. 18})$$

Die zentrale Herausforderung der DFT ist die Aufstellung eines Funktionals $E_{XC}[\rho]$, das die Austausch-Korrelations-Energie möglichst exakt bestimmt. Bewährte Austausch-Funktionale stammen von Perdew und Wang (PW86),¹¹² Becke (B),¹¹³ Becke und Roussel (BR)¹¹⁴ und Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE).¹¹⁵ Als wichtige Korrelations-Funktionale sind LYP (Lee, Yang und Parr)¹¹⁶ und P86 (Perdew)^{117,118} zu nennen. Die Kombination eines Austausch-Funktional mit einem Korrelations-Funktional ergibt eine DFT-Methode.

Die Elektronendichte berechnet sich aus der Gesamt-Wellenfunktion des chemischen Systems, die als Kombination von Einelektronen-Funktionen (entsprechend den Molekülorbitalen) angenommen wird. Dazu wird von Atom-zentrierten Basisfunktionen ausgegangen, aus denen sich die Molekülorbitale durch Linearkombination ergeben. Mathematisch können die Basisfunktionen durch Slater-Funktionen mit $\exp(-r)$ Abhängigkeit, die den Lösungen für das Wasserstoffatom entsprechen, oder durch eine Kombination von Gauß-Funktionen ($\exp(-r^2)$ Abhängigkeit) ausgedrückt werden. Die Gesamtheit der Funktionen bildet den Basissatz, mit dessen zunehmender Größe eine bessere Näherung in der Beschreibung der Molekülorbitale erreicht wird. Minimal-Basissätze verwenden eine Basisfunktion für jedes Atom-Orbital, bessere Ergebnisse lassen sich anhand von „Mehrfach-Zeta“ Basissätzen erzielen. In solchen werden mehrere Funktionen für ein Atom-Orbital herangezogen, wodurch dessen Ausdehnung je nach Bindungssituation besser beschrieben werden kann. Der im vorliegenden Forschungsprojekt von Dr. Martin Schwarzer verwendete „triple-zeta“ Basissatz Def2-TZVPP basiert auf der dreifachen Anzahl an Basisfunktionen verglichen mit dem Minimal-Satz.¹¹⁹⁻¹²¹

2.2.3 Reaktionsverfolgung und Identifikation reaktiver Intermediate mittels *online*-ESI-MS

Online-ESI-MS-Techniken stellen ein weiteres wichtiges Werkzeug in der MS-basierten Untersuchung von Reaktionsmechanismen chemischer Reaktionen dar.¹²² Sie gestatten die Reaktionsverfolgung anhand der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Konzentrationen von Startmaterial, Intermediaten und Produkten. Darüber hinaus ermöglicht die *online*-ESI-MS dank ihrer hohen Empfindlichkeit auch die Identifikation kurzlebiger oder in sehr geringer Konzentration auftretender Intermediate aus komplexen Reaktionsmischungen.^{123,124}

Für die Durchführung von *online*-ESI-MS-Experimenten wird ein Mikroreaktor oder eine Reflux-Apparatur über eine Kapillare mit der ESI-Quelle verbunden und die Reaktionslösung mithilfe einer Spritzenpumpe oder Argon-Überdrucks in die ESI-Quelle infundiert (Abb. 9).¹²⁵⁻¹²⁷ Darüber hinaus ist auch der Anschluss von Hochdruck-Autoklaven an die ESI-Quelle möglich, wie Arbeiten von Plattner und Breit *et al.* aus dem Bereich der Reaktionsverfolgung von Hydroformylierungen zeigen.^{128,129}

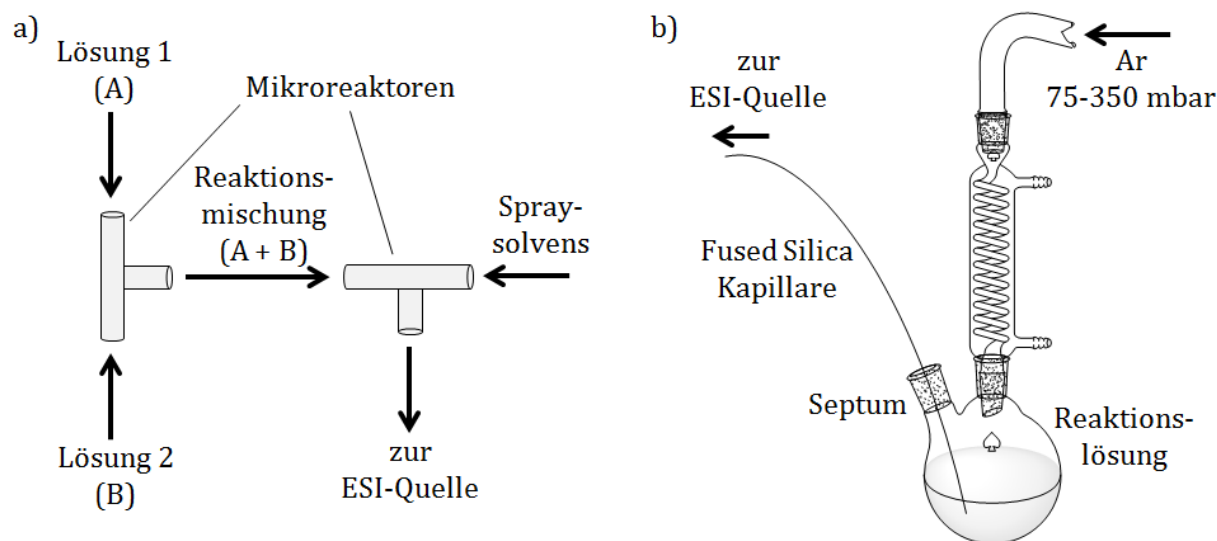


Abbildung 9. Reaktionsverfolgung mittels *online*-ESI-MS, a) Mischung der Edukte und Verdünnung mit Spray-solvens in Mikroreaktoren, b) Anschluss einer Reflux-Apparatur an die ESI-Quelle eines Massenspektrometers.¹²⁵⁻¹²⁷

2.2.3.1 Charge Tags

Für das Verfolgen des Reaktionsverlaufs mittels *online*-ESI-MS ist das Vorliegen oder die *in situ* Erzeugung ionischer Edukte, Intermediate und Produkte essentiell. Es hat sich daher bewährt, einen der Reaktionspartner mit einer permanenten Ladungsmarkierung (*charge tag*) an einer Funktion im Molekül auszustatten, die nicht an der Reaktion teilnimmt. Die Ladungsmarkierung des Startmaterials erlaubt es, die Umwandlung von Edukt in

Intermediate und Produkt zu beobachten und das gebildete Produkt aufgrund des *charge tag* zu detektieren. In Übergangsmetall-vermittelten Transformationen kann alternativ der Metall-Komplex mit einem ladungsmarkierten Liganden ausgestattet werden. Auf diese Weise ist der ionische Katalysator mittels ESI-MS jederzeit „sichtbar“ und es können Informationen über den gesamten katalytischen Zyklus erhalten werden. Das Reaktionsprodukt kann hier jedoch nur als Neutralverlust aus einem ionischen Komplex detektiert werden. Die gebräuchlichsten *charge tags* sind quaternäre Ammonium-Kationen^{13,54,125,130,131} und Sulfonat-Anionen,¹³²⁻¹³⁴ es kommen aber auch quaternäre Phosphonium-^{135,136} und Imidazolium-Ionen¹³⁷ zur Anwendung. Außerdem wurden acide bzw. basische Funktionen, die im ESI-Prozess Protonen abspalten bzw. binden, gezielt eingeführt, um Edukte oder Liganden mit einer Ladung zu versehen (Abb. 10).¹³⁸⁻¹⁴⁰ Von Nachteil ist hier jedoch, dass die Ionisierbarkeit des aciden bzw. basischen Reaktionspartners stark vom pH-Wert der Reaktionslösung und dem Lösungsmittel selbst abhängt und die Protonierung bzw. Deprotonierung zu veränderter Reaktivität oder chemischer Instabilität bei Organometallverbindungen führen können.¹³⁹

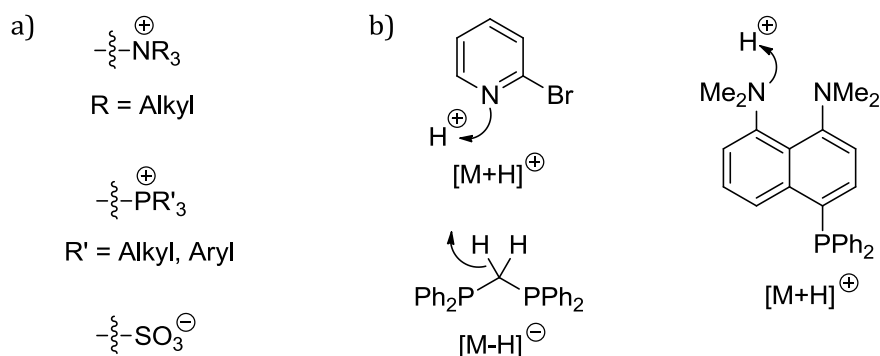


Abbildung 10. *Charge tags* zur Markierung von Edukten oder Liganden für *online*-ESI-MS Untersuchungen, a) *Charge tags* mit Permanentladung, b) *In situ charge tags* mit acider bzw. basischer Funktion zur Ausbildung von $[\text{M}+\text{H}]^+$ - bzw. $[\text{M}-\text{H}]^-$ -Spezies während des ESI-Prozesses.

Die Reaktionsverfolgung mittels *online*-ESI-MS wurde vielfach in der Untersuchung Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen eingesetzt.^{68,140,141} Arbeiten aus dem Bereich der Mizoroki-Heck-Reaktion und Kupfer-freien Sonogashira-Kupplung (Heck-Alkinylierung) werden ausführlich in Kapitel 2.3 diskutiert.

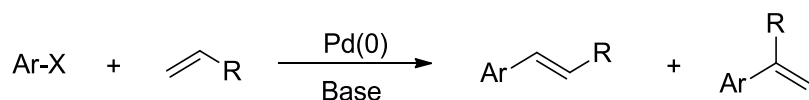
Online-ESI-MS-Experimente können auch zum *Screening* organometallischer Katalysatoren verwendet werden. Eine Selektionsmethode für enantioselektive Katalysatoren wurde von Pfaltz *et al.* entwickelt und basiert auf der ESI-MS-Detektion ähnlich substituierter (z.B. Methyl, Ethyl) *pseudo*-Enantiomere.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Ein Ansatz jüngerer Datums von Reek *et al.* evaluiert potentielle Pd-Katalysatoren einer Tsuji-Trost-Allylierung anhand der Konzentration der in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegenden intermediären Pd-Allyl-Komplexe. Dabei zeigte sich, dass die mittels *online*-ESI-MS gemessene Intensität des Pd-Allyl-Komplexes *invers* mit der katalytischen Aktivität des entsprechenden Pd-Katalysators zusammenhängt und folglich der Katalysator, der das instabilste Pd-Allyl-Intermediat ausbildet, am aktivsten ist.¹⁴⁵

Die gewinnbringende Verknüpfung von *online*-ESI-MS und IMR illustrieren beispielsweise Arbeiten von Metzger *et al.* aus dem Bereich der Ziegler-Natta- und Brookhart-Polymerisation^{146,147} sowie der Grubbs-Olefinmetathese,¹⁴⁸ in denen aus der Reaktionslösung erhaltene ionische Intermediate auf ihre katalytische Aktivität in der Gasphase gegenüber Modells substraten geprüft werden.

Die *online*-ESI-MS-Methodik wurde ebenfalls mehrfach in der Untersuchung Übergangsmetall-freier Transformationen eingesetzt.¹⁴⁹⁻¹⁵²

2.3 Mizoroki-Heck-Reaktion

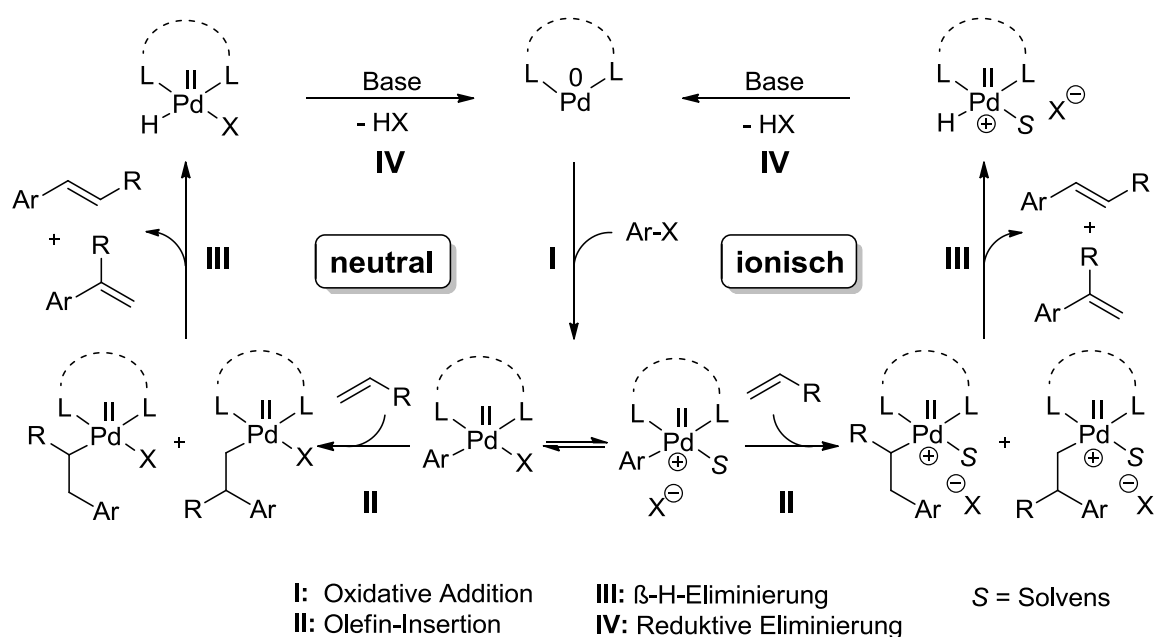
Die Palladium-katalysierte Arylierung von Olefinen, erstmals beschrieben von Mizoroki¹⁵³ und Heck,^{154,155} stellt eine der wichtigsten C-C-Knüpfungsreaktionen der modernen Synthesechemie dar (Schema 5). Zahlreiche Publikationen dokumentieren die vielfache Anwendung der Mizoroki-Heck-Reaktion (MHR) in der Synthese von Naturstoffen und anderen komplexen organischen Molekülen.¹⁵⁶⁻¹⁶¹ Die MHR erlaubt die C(sp²)-C(sp²)-Kupplung von Aryltriflaten, -iodiden, -bromiden oder Arylchloriden mit Alkenen in Gegenwart eines Palladium(0)-Katalysators und einer Base. Dabei können elektronenreiche und elektronenarme, sowie konjugierte und nicht-konjugierte Olefine eingesetzt werden. Auch was die Reaktionsbedingungen angeht, zeigt die MHR eine hohe Flexibilität und toleriert viele verschiedene Pd-Katalysatoren, Lösungsmittel und Basen. Die Vielseitigkeit der Kupplungsreaktion bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass es im Gegensatz zu anderen (katalytischen) Reaktionen nur wenige allgemeingültige Reaktivitätstrends gibt. Vielmehr müssen die Reaktionsbedingungen abhängig von den gegebenen Aryl- und Olefinsubstraten jedes Mal neu optimiert werden.¹⁵⁷ Auch enantioselektive Varianten der Kupplungsreaktion unter Einsatz chiraler Liganden werden in der Literatur beschrieben.¹⁵⁹



Schema 5. Pd-katalysierte Mizoroki-Heck-Reaktion (MHR).

Der Reaktionsmechanismus der MHR kann durch einen neutralen oder ionischen Katalysezyklus beschrieben werden, der jeweils die gleichen Elementarschritte I-IV beinhaltet (Schema 6).¹⁶²⁻¹⁶⁶ Das Arylsubstrat geht zunächst eine oxidative Addition mit einer direkt eingesetzten oder *in situ* erzeugten Palladium(0)-Spezies ein (Schritt I). Im Anschluss findet eine *syn*-Insertion des Olefins in die Pd-Ar-Bindung des gebildeten Pd(II)-Intermediats unter Bildung eines σ -Komplexes statt (Schritt II). Die folgende β -Pd-Hydrid-Eliminierung liefert das lineare oder verzweigte Kupplungsprodukt und einen Pd-Hydrid-Komplex (Schritt III), der durch Basen-vermittelte reduktive Eliminierung zum Ausgangs-Pd(0)-Komplex reagiert (Schritt IV). Alternativ zu Schritt III und IV wird die direkte Bildung eines

Pd(0)-Komplexes durch die begünstigte Deprotonierung des agostischen H-Atoms diskutiert.¹⁶⁷ Die Regioselektivität der MHR in Abhängigkeit von Substraten, Katalysator und Reaktionsbedingungen ist nicht leicht vorauszusagen. Verschiedene Studien zeigten jedoch, dass im ionischen Mechanismus elektronenreiche Olefine tendenziell eher verzweigte Kupplungsprodukte¹⁶⁸ und elektronenarme Olefine lineare Kupplungsprodukte bilden.¹⁶⁹ Eine Isomerisierung des Kupplungsprodukts ist nach einem reversiblen Pd-H-Eliminierungs/Additions-Mechanismus möglich, beispielsweise in MHR mit 2,3-Dihydrofuran.^{163,170} Ferner wird auch die Möglichkeit zu Pd(II)/Pd(IV)-Katalyse-Zyklen in der MHR diskutiert. Eindeutige Belege dafür stammen beispielsweise aus der MHR von Pincer-Komplexen mit *o*-Iodobenzoesäure.^{171,172}

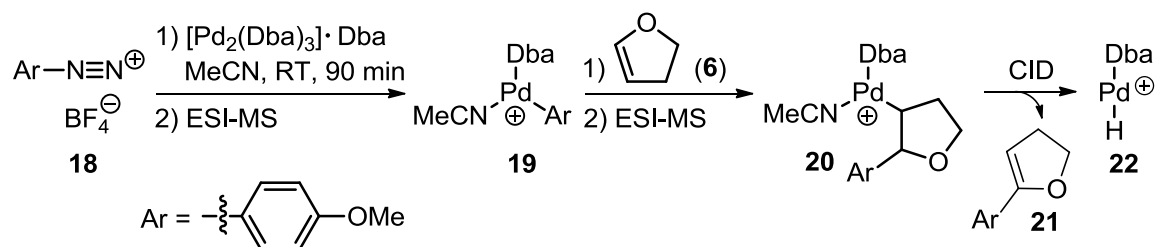


Schema 6. Postulierter neutraler und ionischer Katalyse-Zyklus der MHR.

Es wird angenommen, dass der neutrale Mechanismus von $[\text{Pd}(\text{L},\text{L})(\text{Ar})(\text{X})]$ -Komplexen durchlaufen wird, die sich in einer oxidativen Addition von ArX ^{173,174} ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) bzw. ArOTf ($-\text{OTf} = \text{Trifluormethansulfonat}$) in Gegenwart von Halogeniden¹⁷⁵ bilden. Die ionischen Komplexe $[\text{Pd}(\text{L},\text{L})(\text{Ar})(\text{S})]^+$ ($\text{S} = \text{Solvens}$) dagegen werden durch oxidative Addition von ArOTf ^{173,174} bzw. ArX in Gegenwart von Halogenfängern (Ag^+ ,¹⁷⁶ Tl^+ ¹⁷⁷ oder K^+ in wässrigem DMF¹⁷⁸) erzeugt und reagieren mit dem Olefin nach dem ionischen Mechanismus. Auch der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel begünstigt den ionischen Katalyse-Zyklus.¹⁷⁹

Zur Charakterisierung von MHR-Intermediaten wurden vielfache Anstrengungen mit verschiedenen analytischen Methoden unternommen. Eberlin *et al.* nutzten die Reaktionsbedingungen des ionischen Katalyse-Zyklus für *online*-ESI-MS Untersuchungen verschiedener Varianten der MHR. Beim Studium von Heck-Matsuda-Reaktionen (Kupplung von Arendiazoniumsalzen mit Olefinen) konnte nach oxidativer Addition von Diazoniumsalz **18** an Pd(0) und anschließender N_2 -Eliminierung der gebildete ionische

Komplex $[\text{Pd}(\text{Dba})(\text{MeCN})(p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe})]^+$ (**19**, Dba = Dibenzylidenaceton) nachgewiesen werden.^{180,181} Nach Zugabe von 2,3-Dihydrofuran (**6**) zur Reaktionslösung ließ sich das Olefin-Insertionsprodukt **20** im Massenspektrum beobachten, welches nach CID den Hydrid-Komplex $[\text{Pd}(\text{Dba})(\text{H})]^+$ (**22**) unter Neutralverlust des Kupplungsprodukts **21** lieferte (Schema 7). In weiteren Studien wurden tandem-Heck-Lactonisierungen¹⁷⁹ und Oxyarylierungen (Oxa-Heck)¹⁸² mittels *online*-ESI-MS untersucht. Begünstigt durch die Anwesenheit von Ag^+ -Ionen konnten auch hier ionische Komplexe des Typs $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_x(\text{MeCN})_y(\text{Ar})]^+$ als Produkte oxidativer Addition sowie Olefin-Insertionsprodukte mittels ESI-MS aus der Reaktionslösung detektiert werden. Die stoßinduzierte β -Eliminierung eines Pd-Hydrid-Komplexes ließ sich in diesen Fällen allerdings nicht beobachten. *Online*-ESI-MS Untersuchungen einer dehydrogenativen MHR zwischen Furanen und Acrylaten von Le Bras *et al.* lieferten ebenfalls direkte Nachweise ionischer Intermediate aus oxidativer Addition und Olefin-Insertion.¹⁸³

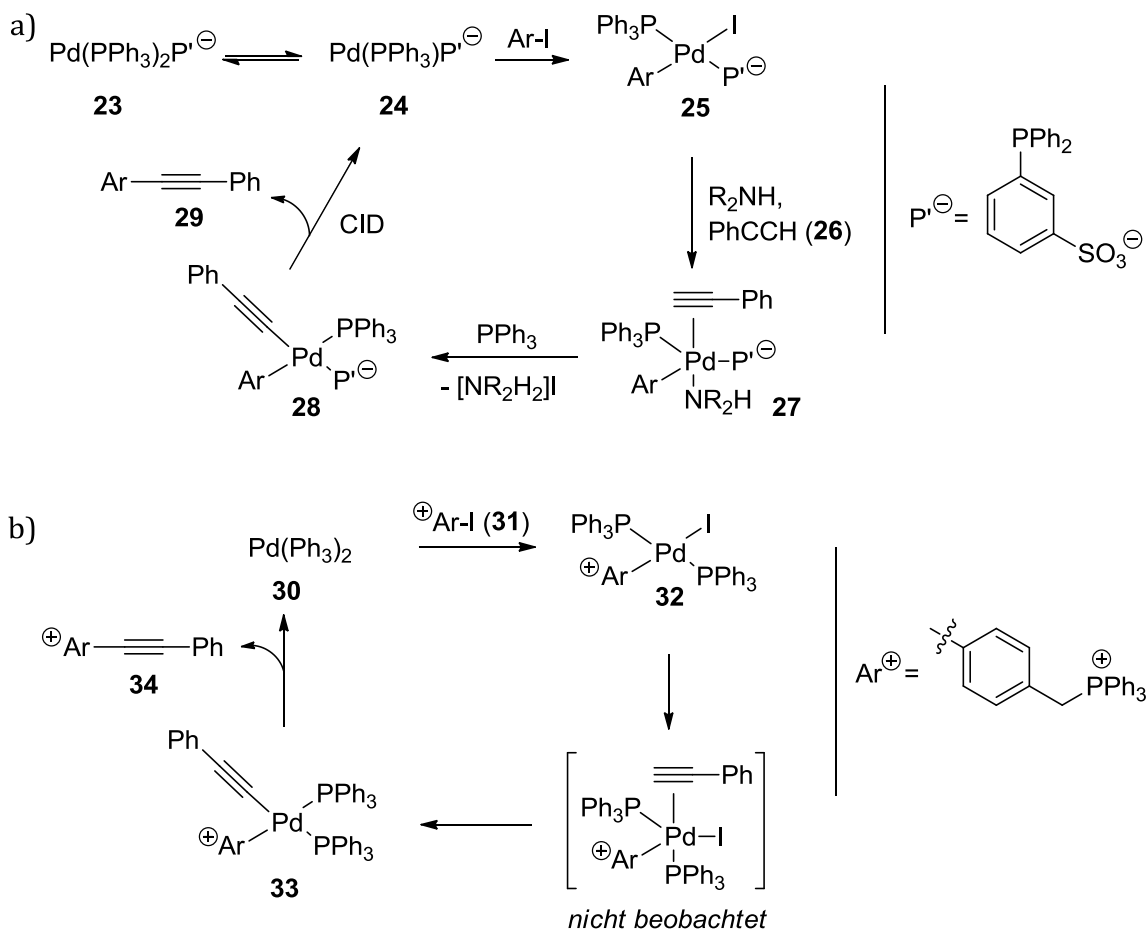


Schema 7. Nachweis ionischer Intermediate einer Heck-Matsuda-Reaktion mittels *online*-ESI-MS.

Weitere Belege für den ionischen Mechanismus ergab die Verfolgung der Reaktionen ionischer $[\text{Pd}(\text{P},\text{P})(\text{Ar})]^+$ (P,P = Diphosphin) Komplexe mit Olefinen mittels Tieftemperatur-NMR, da hier Olefin-Insertion und β -Eliminierung ausreichend langsam verlaufen, um Intermediate zu charakterisieren.^{169,184,185} Brown *et al.* gelang so der Nachweis des durch Carbopalladierung gebildeten intermediären σ -Komplexes $[\text{Pd}(\text{Dppf})(\text{THF})(\text{CHR}-\text{CH}_2\text{Ar})]^+(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ (Dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen), aus dem das Kupplungsprodukt mittels β -H-Eliminierung gebildet wurde. Der entstandene Pd-Hydrid-Komplex ging in Abwesenheit einer Base eine erneute Olefin-Insertion unter Bildung eines σ -Komplexes ein. Die Strukturaufklärung der Reaktionsintermediate wurde durch ^{13}C -labelling Experimente gestützt.

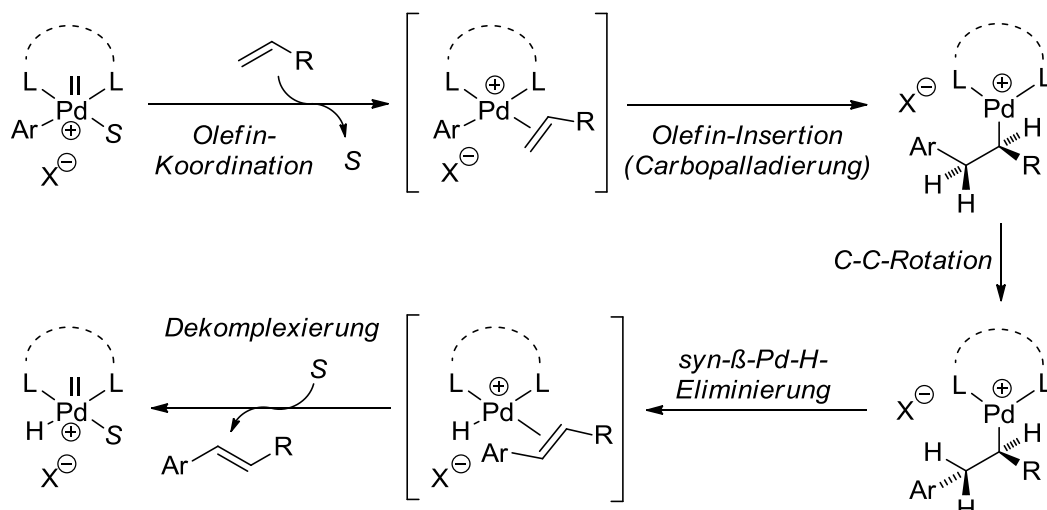
Neutrale Carbopalladierungsprodukte konnten mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, wenn Cyclopropen als Olefin¹⁸⁶ oder Aryle mit Aminfunktion verwendet wurden. Letztere bildeten in oxidativer Addition und Olefin-Insertion N,C-Palladazyklen, die aufgrund ihrer hohen Stabilität isoliert werden konnten.¹⁸⁷⁻¹⁹¹ Für die *online*-ESI-MS werden neutrale Reaktionsintermediate über eine Ladungsmarkierung eines Substrats oder des Katalysators zugänglich (*charge tags*, Kap. 2.2.3.1).¹³⁷ McIndoe *et al.* untersuchten auf diese Weise die Kupfer-freie Sonogashira-Reaktion (Mizoroki-Heck-Alkinylierung). Die Ladungsmarkierung eines Phosphin-Liganden erlaubte dabei den direkten Nachweis der durch oxidative Addition, Alkin-Koordination sowie Deprotonierung und σ -Komplexbildung gebildeten Reaktionsintermediate **25**, **27** und **28** mittels (-)ESI-MS

der Reaktionslösung (Schema 8a).¹⁹² Die Ladungsmarkierung des Startmaterials mit einem Phosphonium-*Charge Tag* ermöglichte die Verfolgung des Konzentrationsverlaufs von Edukt **31**, der Intermediate **32** und **33** sowie von Kupplungsprodukt **34** (Schema 8b).¹⁹³



Schema 8. Online-ESI-MS-Reaktionsverfolgung einer Kupfer-freien Sonogashira-Reaktion (Heck-Alkinylierung) unter Ladungsmarkierung eines Phosphin-Liganden (a)¹⁹² bzw. des Startmaterials (b).¹⁹³

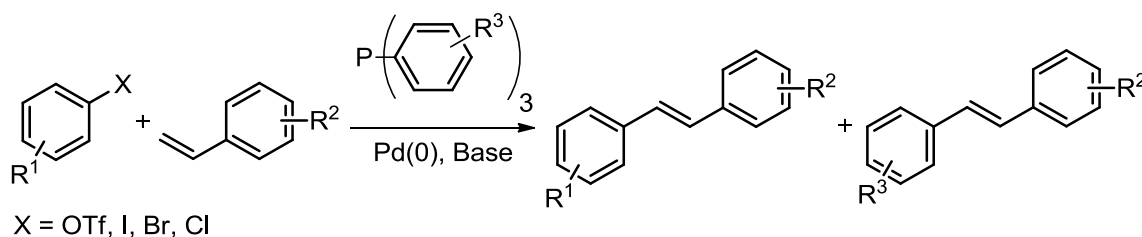
Die kinetische Analyse der MHR liefert keine generellen Ergebnisse. Vielmehr kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von Reaktion zu Reaktion –abhängig von sterischen und elektronischen Einflüssen der Reaktionspartner– variieren. Zahlreiche Studien zeigten jedoch, dass die oxidative Addition von insbesondere reaktiven Arylen RX (X = Triflat, Iodid) schnell verläuft und daher nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.^{165,194-197} Dies legt die Vermutung nahe, dass die Gesamtgeschwindigkeit vieler MHR von einem späteren Reaktionsschritt abhängt (Schema 9). Casey *et al.* konnten zeigen, dass in der MHR verschiedener Aryliodide mit Methylacrylat abhängig vom Verhältnis der eingesetzten Äquivalente von Phosphin-Ligand und Palladiumreagenz entweder die Olefin-Koordination ($\text{PPh}_3/\text{Pd} \geq 2$) oder die Olefin-Insertion ($\text{PPh}_3/\text{Pd} = 1$) geschwindigkeitsbestimmend ist.¹⁹⁸ Weitere kinetische Studien kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Olefin-Koordination bzw. -Insertion^{195,196,199} oder die β -Pd-H-Eliminierung^{200,201} die Gesamtgeschwindigkeit der jeweiligen MHR festlegt.



Schema 9. Schrittweise Darstellung der C(sp²)-C(sp²)-Kupplung nach dem ionischen Mechanismus (lineares Reaktionsprodukt).

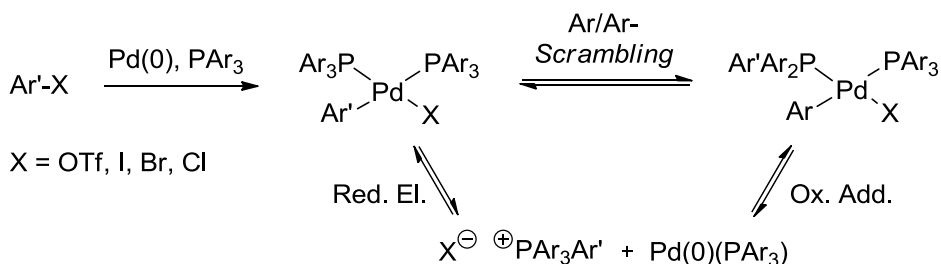
2.3.1 Aryl/Aryl-Austausch in Palladium-Phosphin-Komplexen

Bei Verwendung von Phosphin-Liganden kann es vor der Olefin-Insertion zu einem Austausch zwischen dem Pd-gebundenen Aryl-Liganden und einem Aryl-Rest des Phosphin-Liganden kommen, der in der Folge zu unerwünschten Produktmischungen führt (Schema 10).²⁰²⁻²⁰⁹ Das Ar/Ar-Scrambling tritt auch in Pd-katalysierten Kreuzkupplungen auf.^{210,211}



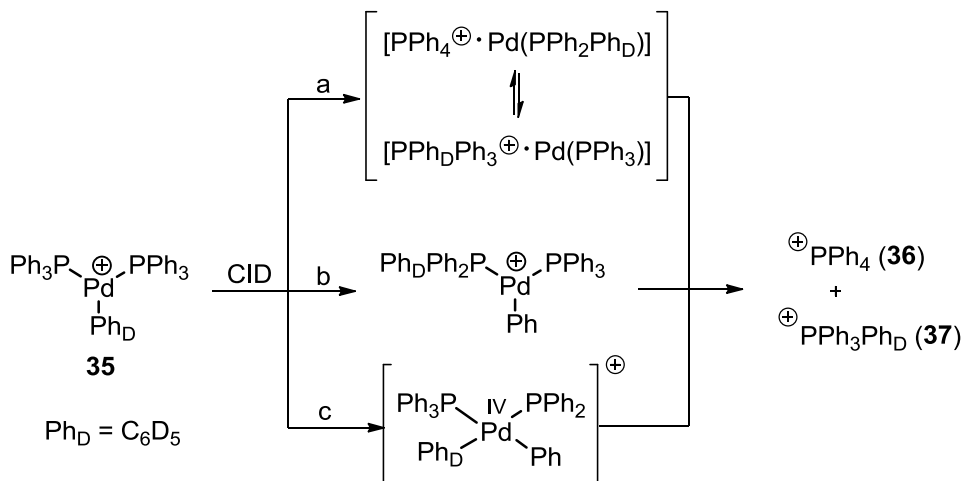
Schema 10. Bildung von Produktmischungen in der MHR durch vorangegangenes Ar/Ar-Scrambling.

NMR-Studien von Novak *et al.* und Grushin ergaben, dass die Anwesenheit elektronenschiebender Gruppen (EDG, *electron donating groups*) in den Aryl-Resten des Substrats oder des Phosphin-Liganden ein Ar/Ar-Scrambling begünstigten. Aryl-Reste mit elektronenziehenden Gruppen (EWG, *electron withdrawing groups*) oder ein Überschuss an Phosphin-Ligand hemmen dagegen die Austauschreaktion oder unterdrücken diese vollständig.^{207,208} Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurde vorgeschlagen, dass das Ar/Ar-Scrambling nach einem intermolekularen reduktive Eliminierung/oxidative Addition-Mechanismus abläuft und als Intermediat das Phosphonium-Ion PAr₃Ar⁺ gebildet wird (Schema 11).^{204,207,208}



Schema 11. Postulierter Mechanismus des Ar/Ar-Austauschs *via* Phosphonium-Ion $\text{PAr}_3\text{Ar}^{4+}$.^{204,207,208}

Die Arbeitsgruppen von Guo und Schröder untersuchten Ar/Ar-Scrambling-Prozesse der stoßaktivierten ionischen Komplexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{R})]^+$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{Me}, t\text{Bu}, \text{NH}_2, \text{COMe}, \text{F}$), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_\text{D})]^+$ (**35**), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{Ph}_\text{D})_3)(\text{Ph})]^+$ und $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_\text{D})_3)_2(\text{Ph})]^+$ ($\text{Ph}_\text{D} = \text{C}_6\text{D}_5$) anhand ihrer Fragmentierungen in der Gasphase.^{212,213}

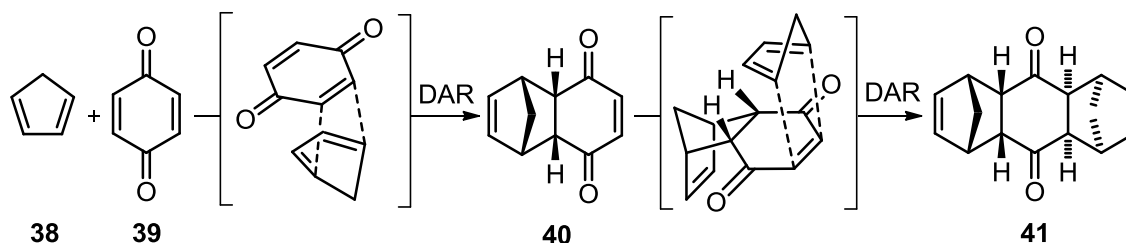


Schema 12. CID von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_\text{D})]^+$ (**35**) und mögliche Fragmentierungsmechanismen.²¹³

Die in den CID-Experimenten beobachteten Produkt-Ionen PPh_4^+ (**36**) und $\text{PPh}_3\text{Ph}_\text{D}^+$ (**37**) bzw. $\text{PPh}_3(p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{R})^+$ ließen sich nur durch intramolekularen Ar/Ar-Austausch bzw. Aryl-Migrationen unter P-C-Bindungsaktivierung erklären. Es wurden drei mögliche Fragmentierungsmechanismen diskutiert: i) Reversible Migration der Phenylgruppen zwischen den Aggregaten $[\text{PPh}_4^+ \cdot \text{Pd}(\text{PPh}_2\text{Ph}_\text{D})]$ und $[\text{PPh}_\text{D}\text{Ph}_3^+ \cdot \text{Pd}(\text{PPh}_3)]$ (Schema 12, Pfad a), ii) σ -Bindungsmetathese mit gleichzeitiger Bindungsspaltung und -knüpfung von Pd-C- und C-P-Bindungen (Pfad b), iii) Insertion von Pd in eine C-P-Bindung unter Ausbildung eines Pd(IV)-Intermediats (Pfad c).²¹³

2.4 Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Die [4+2]-Cycloaddition zwischen konjugierten Dienen und substituierten Alkenen wurde im Jahr 1928 erstmalig von Diels und Alder anhand der Reaktion von Cyclopentadien (**38**) und 1,4-Benzoquinon (**39**) vollständig beschrieben (Schema 13).²¹⁴ Seitdem hat sich die Diels-Alder-Reaktion (DAR) zu einem unverzichtbaren Werkzeug für den atomökonomischen Aufbau cyclischer und polycyclischer Systeme in der organischen Synthese von Naturstoffen und biologisch aktiven Molekülen entwickelt.^{215,216} Von großem Wert ist dabei sowohl die hohe Stereoselektivität, mit der *Z*- bzw. *E*-konfigurierte Edukte in *cis*- bzw. *trans*-konfigurierte Produkte überführt werden, als auch die Regioselektivität, die sich nach den Woodward-Hoffmann-Regeln und den daraus ableitbaren *ortho/para*-Regeln vorhersagen lässt.²¹⁷⁻²¹⁹

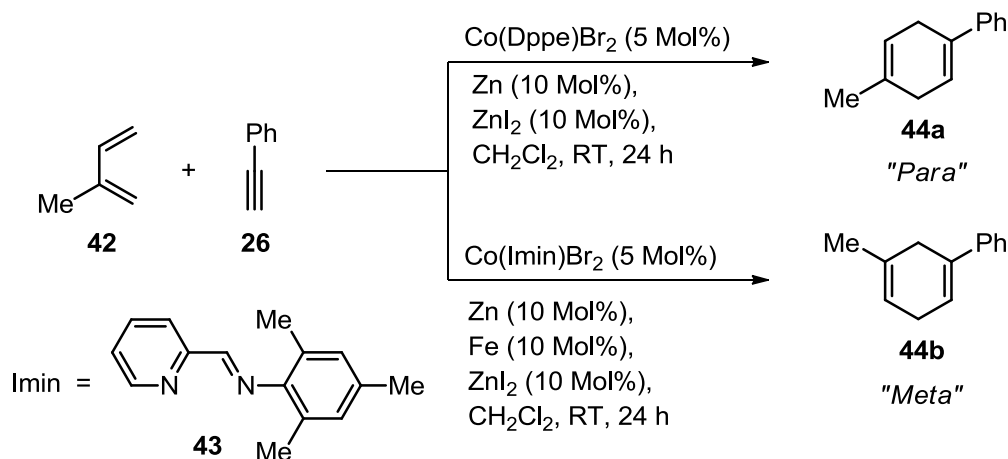


Schema 13. [4+2]-Cycloadditionen zwischen Cyclopentadien (**38**) und 1,4-Benzoquinon (**39**) zum kinetisch bevorzugten *endo*-Monoaddukt **40** und *endo*-Diaddukt **41**.²¹⁴

Basierend auf der Grenzorbitaltheorie und Betrachtung des *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) von Dien und Dienophil sind DAR begünstigt, wenn ein elektronenreiches Dien mit einem elektronenarmen Dienophil (DAR mit normalem Elektronenbedarf) oder ein elektronenarmes Dien mit einem elektronenreichen Dienophil reagiert (DAR mit inversem Elektronenbedarf). Sogenannte neutrale DAR zwischen unaktivierten Edukten laufen dagegen thermisch oder unter Lewis-Säure-Katalyse meist nicht ab. Übergangsmetall-Katalysatoren sind in der Lage, unaktivierte Startmaterialien für neutrale DAR ausreichend zu aktivieren, insbesondere wenn es sich bei dem Dienophil um Alkine handelt.²²⁰⁻²²⁷ Ein weiterer Vorteil Übergangsmetall-vermittelter DAR besteht in der Möglichkeit, unter Einsatz chiraler Liganden asymmetrische DAR durchführen zu können.^{228,229} Es wird angenommen, dass der Mechanismus Übergangsmetall-katalysierter DAR meist nicht konzertiert, sondern über die Bildung eines Metallazyklus verläuft, die neuen C-C-Bindungen also schrittweise geknüpft werden.^{230,231} Die Regio- und Stereoselektivität der Reaktion hängt in der Folge nicht mehr von der Stereochemie und der Lage der Grenzorbitale der Startmaterialien ab, sondern wird vielmehr durch die Beschaffenheit des Katalysators gesteuert.

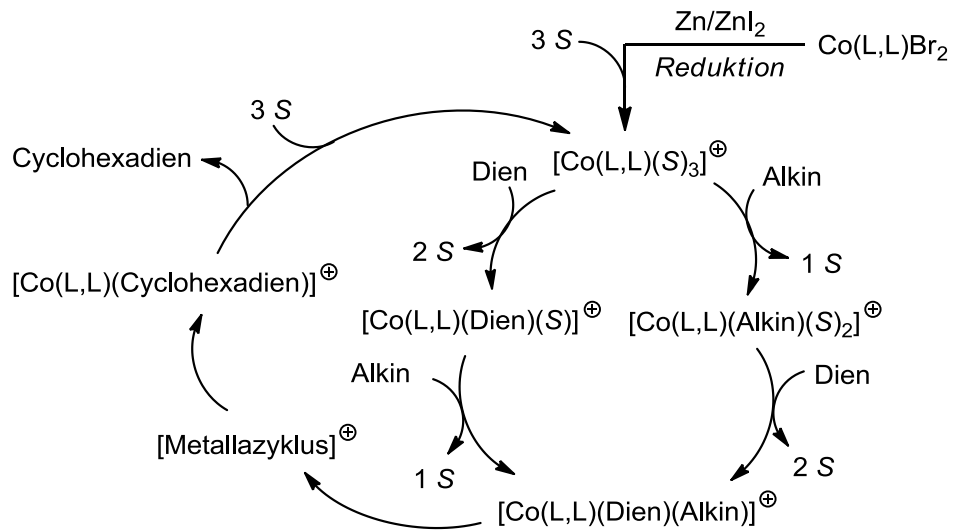
Hilt *et al.* entwickelten eine Serie an Kobalt-Katalysatoren, die sich leicht *in situ* aus Co(L,L)Br_2 (L,L = Diphosphin oder Diimin), Zink und Zinkiodid herstellen lassen und neutrale DAR zwischen Dienen und Alkinen effizient katalysieren.^{224,232} Mit hoher Regioselektivität wird dabei unter Verwendung eines Dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)-Liganden das 1,4-disubstituierte Cyclohexadien **44a** („*Para*“-Produkt) erhalten,

während der Einsatz eines Imin (*N*-Mesityl-2-pyridylmethanimin, **43**)-Liganden das 1,3-disubstituierte Cyclohexadien **44b** („*Meta*“-Produkt) liefert (Schema 14).



Schema 14. Regioselektive Kobalt(I)-katalysierte DAR von Isopren (**42**) und Phenylacetylen (**26**). Durch die Zugabe von Eisenpulver kann bei Verwendung des Imin-Liganden eine konkurrierende [2+2+2]-Cyclotrimerisierung des Alkins unterdrückt werden.^{224,232}

Es zeigte sich, dass die Zugabe von Zinkpulver und Zinkiodid essentiell für die Kobalt-katalysierte DAR von Dienen und Alkinen ist. Dies lässt vermuten, dass der neutrale Komplex Co(L,L)Br₂ *in situ* zu einer Kobalt(I)-Spezies reduziert und das verbleibende Bromid-Anion von der Lewisäure ZnI₂ abstrahiert wird. Der so gebildete ionische Komplex [Co(I)(L,L)]⁺ wurde als katalytisch aktive Spezies von Hilt und Frenking *et al.* vorgeschlagen und ein entsprechender Katalyse-Zyklus postuliert (Schema 15).²³¹ Ausgangspunkt ist der diamagnetische 18 Valenzelektronen (VE)-Komplex [Co(I)(L,L)(S)₃]⁺ der die Solvens-Liganden sequenziell gegen die Diels-Alder-Substrate austauscht, um den Komplex [Co(I)(L,L)(Dien)(Alkin)]⁺ zu bilden, der Vorläufer für die C-C-Bindungsknüpfungen ist. Umfangreiche computerchemische Untersuchungen der Kobalt(I)-vermittelten [4+2]-Cycloaddition von Isopren und Phenylacetylen deuteten darauf hin, dass die beiden neuen C-C-Bindungen in zwei Schritten gebildet werden. Mittels oxidativer Cyclisierung entsteht zunächst ein Metallazyklus, der unter reduktiver Eliminierung das entsprechende Cyclohexa-1,4-dien bildet. Durch Ligandenaustausch mit dem Solvens wird dann das Produkt freigesetzt und der Kobalt-Komplex [Co(L,L)(S)₃]⁺ zurückgebildet. Die Rechnungen zeigten, dass die Bildung des Metallazyklus, d.h. die Bildung der ersten C-C-Bindung, sowohl die Geschwindigkeit als auch die Regioselektivität der Gesamtreaktion bestimmt. Die Regioselektivität wird dabei zum einen vom Abstand der in der ersten Bindungsknüpfung beteiligten C-Atome und zum anderen von den relativen Energien vier möglicher Konformere des Intermediats [Co(I)(L,L)(Isopren)(Ph-acetylen)]⁺ festgelegt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Arbeitsgruppe kamen die theoretischen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass für L,L = Dppe das „*Para*“-Produkt und für L,L = Imin das „*Meta*“-Produkt kinetisch begünstigt ist.²³¹



Schema 15. Postulierter Katalyse-Zyklus der Kobalt(I)-katalysierten [4+2]-Cycloaddition von Dien und Alkin (S = Solvens, L,L = Diphosphin oder Diimin).²³¹

3 Aufgabenstellung und Konzeption

Die Untersuchung reaktiver Intermediate in der homogenen Übergangsmetall-Katalyse ist in Lösung oftmals durch die Einflüsse von Lösungsmitteln und Aggregatbildungen sowie das Vorliegen katalytisch aktiver Spezies in komplexen Gleichgewichten erschwert (Kap. 1 und Kap. 2). Ziel der vorliegenden Dissertation ist daher die Bildung und Untersuchung ionischer intermediärer Palladium- und Kobalt-Komplexe aus Mizoroki-Heck- und Diels-Alder-Reaktionen unter definierten Bedingungen in der Gasphase. Mit der Kombination aus tandem-MS, Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) und der Bestimmung exakter Ionenmassen sollen intrinsische Eigenschaften der Komplex-Ionen und vornehmlich deren Gasphasen-Reaktivitäten gegenüber Modell-Substraten untersucht werden. IMR sollen insbesondere auch dazu dienen, die Kinetik isolierter Teilschritte des entsprechenden Katalyse-Zyklus sowie Substituenteneffekte der Reaktionspartner zu analysieren.

Im ersten Teil der Arbeit wird daher zunächst die Stoßgas-Zuleitung der linearen Ionenfalle (LTQ) eines *Thermo Fisher* Orbitrap XL-Massenspektrometers derart modifiziert, dass Neutralsubstrate zur Durchführung von IMR in die LTQ eingeleitet werden können.

Der zweite und dritte Teil beinhaltet die detaillierte Untersuchung von Katalysator/Substrat-Systemen in Mizoroki-Heck- und Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase.

3.1 Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die lineare Ionenfalle

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde das LTQ-Orbitrap-Massenspektrometer bereits für eine unregelmäßige Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle umgerüstet, wodurch erste Erfahrungen mit Neutralreagenzien in diesem Hybrid-MS gesammelt werden konnten.²³³ Dieser experimentelle Aufbau sollte zunächst umfassend evaluiert und für den qualitativen Nachweis von Mizoroki-Heck-Reaktionsintermediaten herangezogen werden. Um eine Reaktionsverfolgung unter Detektion aller gebildeten Intermediate und des Reaktionsprodukts zu ermöglichen, sollte das Startmaterial nach literaturbeschriebenem Ansatz mit einem Ammonium-charge tag versehen werden.¹³¹ Erste Anwendungen des Versuchsaufbaus im Rahmen der Diplomarbeit zeigten jedoch bereits Einschränkungen auf, die mit der qualitativen Neutralreagenz-Einleitung in die Stoßzelle verbunden sind. So diffundierten nur sehr flüchtige Olefine von der Kollisionszelle in die LTQ und waren dort für mehrstufige IMR- und Stoßexperimente zugänglich. Weiterhin konnten keine Partialdrücke von Neutralreagenz und Hintergrundgas in der Stoßzelle bzw. LTQ abgeschätzt werden, deren Kenntnis jedoch für die exakte Einstellung reproduzierbarer Messbedingungen, die Bestimmung relativer Neutralsubstrat-Affinitäten und nicht zuletzt für kinetische Analysen von IMR unabdingbar ist.

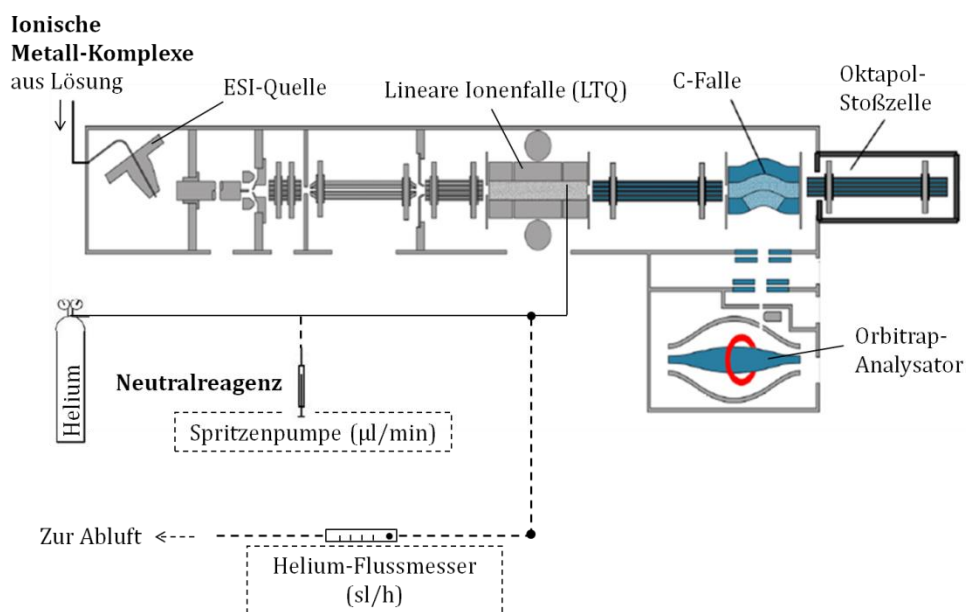


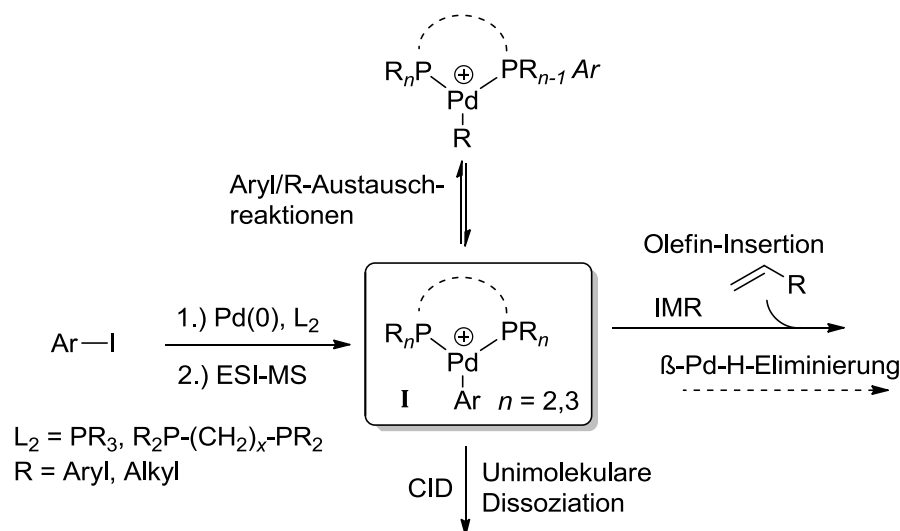
Abbildung 11. Angestrebter Versuchsaufbau zur quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die lineare Ionenfalle eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers. Die Modifikation der LTQ-Stoßgas-Zuleitung erfolgte in Anlehnung an Arbeiten von Gronert,⁷⁸ O'Hair¹⁰⁰ und Blanksby.⁷⁹ Abbildung reproduziert mit freundlicher Genehmigung von *Thermo Fisher*.³²

Aus diesem Grund soll im Rahmen der vorliegenden Dissertation eine Neutralreagenz-Einleitung in die LTQ des Massenspektrometers eingerichtet werden, die die Bestimmung der Neutralreagenz-Konzentration in der LTQ durch Messung von Neutralreagenz- und Hintergrundgas-Flussraten in guter Näherung erlaubt (Abb. 11). Die dazu notwendige

Modifikation der LTQ-Stoßgas-Zuleitung wird in Anlehnung an Arbeiten von Gronert, O'Hair *et al.* und Blanksby *et al.* vorgenommen, die diese zuvor an QIT-MS-,^{55,78} LTQ-MS⁷⁹ und LTQ-FT-ICR-MS-Instrumenten¹⁰⁰ realisierten. Die Genauigkeit der mit diesem Versuchsaufbau durchgeführten kinetischen Analysen soll anhand von IMR mit literaturbekannten Geschwindigkeitskonstanten evaluiert werden.^{55,72,79}

3.2 Anwendung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in Gasphasen-Mizoroki-Heck-Reaktionen

Im zweiten Teil der Arbeit wird der angestrebte Versuchsaufbau für die Durchführung von Mizoroki-Heck-Reaktionen (MHR) in der Gasphase und die Untersuchung einzelner Reaktionsintermediate sowie isolierter Elementarschritte herangezogen. Als Ausgangspunkt der Studie werden ionische Komplexe vom Typ $[\text{Pd}(\text{L},\text{L})(\text{Ar})]^+$ (**I**) verwendet (Schema 16).



Schema 16. Angestrebte Generierung und mögliche Gasphasen-Reaktionen ionischer Pd-Phosphin-Aryl-Komplexe **I**.

Zum einen sind ionische Komplexe vom Typ **I** leicht mittels (+)ESI-MS aus Reaktionslösungen entsprechender Aryliodide, Pd(0)-Komplexe und Phosphine zugänglich,^{141,212,213} und eine breite Variation ein- und zweizähliger Aryl- und Alkyl-Phosphin-Liganden sowie verschieden substituierter Aryliodide erscheint hier möglich. Zum anderen sind Komplexe vom Typ **I** nach dem ionischen MHR-Mechanismus Ausgangspunkt für die Olefin-Koordination und -Insertion, die in vielen MHR die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, sowie über Regio-, Stereo- und Substratselektivität der Reaktion entscheidet (Kap. 2.3). Eine isolierte Untersuchung dieser zentralen Elementarschritte, die in Lösung schwierig ist, soll in der Gasphase durch IMR der ionischen Komplexe **I** mit Olefinen bewerkstelligt werden. Dabei wird insbesondere die Kinetik der IMR in Abhängigkeit verschiedener Aryl- und Phosphin-Liganden analysiert. Eine entsprechende Untersuchung

von β -Pd-H-Eliminierungen aus den ionischen Olefin-Insertionsprodukten ist ebenfalls denkbar.

Weiterhin soll die Chemoselektivität der MHR in der Gasphase untersucht werden. Hierbei steht der literaturbeschriebene Austausch Pd-gebundener Aryl-Liganden mit Phenyl-Resten aus dem Phosphin-Liganden, der sowohl in MHR als auch in Pd-katalysierten Kreuzkupplungen zu unerwünschten Produktmischungen führt, im Fokus der Untersuchung (Schema 10, Seite 39).^{204,210,211,234} Basierend auf CID-Studien ionischer $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ar})]^+$ Komplexe der Arbeitsgruppen von Guo²¹² und Schröder²¹³ werden die Aryl-Migrationen als Teil einer vollständigen Gasphasen-MHR analysiert und das Ausmaß an Ar/Ph-*Scrambling* in Abhängigkeit verschiedener Aryl- bzw. Phosphin-Liganden bestimmt.

Als Modell-Olefin für die Gasphasen-MHR empfiehlt sich 2,3-Dimethylbutadien (DMB), da mit diesem Reagenz ausschließlich das lineare Produkt (*E*)-1-Aryl-2,3-butadien erhalten wird.

3.3 Anwendung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in Kobalt(I)-katalysierten Gasphasen-Diels-Alder-Reaktionen

Die Kombination aus $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$ (L,L = Diphosphin oder Diimin), Zn und ZnI_2 ist als effizienter Katalysator in regioselektiven Diels-Alder-Reaktionen (DAR) unaktivierter Diene und Alkine beschrieben (Kap. 2.4).^{224,232} Mechanistische Untersuchungen dieser Transformationen sind jedoch rar, was sicherlich auch auf die erschwerte Analytik der teils paramagnetischen Kobalt-Komplexe mit Standard-NMR-Methoden zurückzuführen ist. Die für die DAR postulierte *in situ* Reduktion von $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$ zu einer katalytisch aktiven Co(I)-Spezies mittels Zn/ ZnI_2 stützt sich so neben der empirischen Erfahrung insbesondere auf theoretische Untersuchungen.²³¹

Mittels ESI-MS und tandem-MS sollen die aus $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$, Zn und ZnI_2 in Lösung gebildeten Kobalt-Komplexe charakterisiert und das Postulat der *in situ* Reduktion experimentell überprüft werden. Im nächsten Schritt sollen die in Lösung gefundenen Kobalt-Komplexe mittels IMR auf ihre Gasphasen-Reaktivität gegenüber den Substraten Isopren und Phenylacetylen getestet werden, da diese auch für die tiefgehenden Modellrechnungen verwendet wurden.²³¹ Ionische Co(L,L)-Komplexe mit Gasphasen-Affinitäten gegenüber Isopren und Phenylacetylen sollen zudem mit einer Mischung beider Substrate zur Reaktion gebracht werden, um ihre katalytische Aktivität in einer Gasphasen-DAR zu überprüfen. Zwar durchläuft die vorgeschlagene DAR die isobaren Komplex-Ionen $[\text{Co}(\text{I})(\text{L,L})(\text{Dien})-(\text{Alkin})]^+$ und $[\text{Co}(\text{I})(\text{L,L})(\text{Cyclohexadien})]^+$, dennoch erscheint ein Nachweis dieser Transformation aufgrund unterschiedlicher Fragmentierungsmuster beider Komplex-Ionen (Dien- und Alkin-Abspaltung vs. Cyclohexadien-Neutralverlust) möglich. In Analogie zu den von Schwarz *et al.* beschriebenen, M^+ -katalysierten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) Gasphasen-DAR von Butadien und Ethin kann auch die Abspaltung von elementarem Wasserstoff aus dem ionischen Kobalt-Cyclohexadien-Komplex unter Bildung eines $[\text{Co}(\text{I})(\text{L,L})(\text{Aryl})]^+$ -Komplexes auf eine DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen hinweisen.^{96,235}

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Qualitativer Nachweis von Reaktionsintermediaten und Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung

4.1.1 *Qualitative Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle eines LTQ Orbitrap-Massenspektrometers*

Zur Durchführung von IMR in der Gasphase wurde im Rahmen der Diplomarbeit ein Versuchsaufbau entwickelt, der die Einleitung gasförmiger Olefine und Alkine in die Oktapol-Stoßzelle (*Higher Collision Energy Dissociation* (HCD)-Zelle) eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers ermöglichte (Abb. 12).²³³ Dazu wurde ein Edelstahl-Autoklav in die Zuleitung des Stoßgases Stickstoff eingebaut, in dem Neutralreagenzien vorgelegt und im N₂-Strom in das MS-Instrument infundiert werden konnten. Um eine effiziente Verdampfung höher siedender Neutralsubstrate sicherzustellen, wurde der Autoklav in einem Ölbad erhitzt. Erstaunlicherweise zeigte es sich, dass leichtflüchtige Neutralreagenzien (z.B. Isopren, T_s = 34.1°C) entgegen des Vakuumgradienten vom FT- in den LTQ-Bereich des Massenspektrometers diffundierten (roter Pfeil in Abb. 12) und die Produkt-Ionen der IMR mit Isopren auch in der LTQ detektiert und LTQ-CID-Experimenten unterzogen werden konnten.

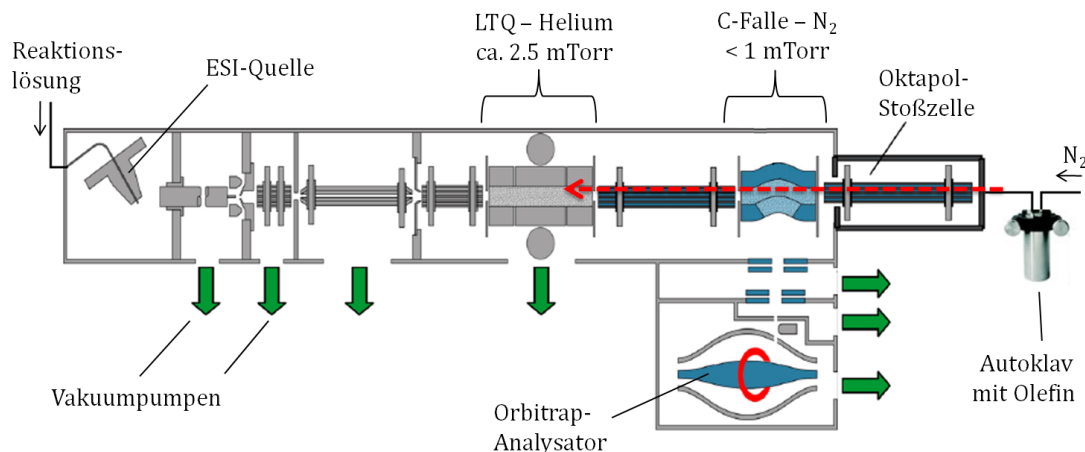


Abbildung 12. Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle eines *Thermo Fisher Orbitrap XL*-Massenspektrometers durch Einbau eines Autoklaven in die Stoßgas-Zuleitung. Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von *Thermo Fisher* reproduziert.³²

Da mit diesem Versuchsaufbau keine N_2 - bzw. Olefin-Flussraten und -Partialdrücke gemessen werden konnten, wurde die Anwesenheit von gasförmigem Isopren in der Stoßzelle bzw. LTQ qualitativ durch die Bildung von $[Ag(\text{Isopren})_n]^+$ (**45**: $n = 1$; **46**: $n = 2$) Addukt-Ionen überprüft (Abb. 13). Die IMR zwischen Ag^+ und Isopren wurde außerdem zur Einstellung reproduzierbarer Reaktionsbedingungen an verschiedenen Messtagen benutzt (Einstellung eines immer gleichen Intensitätsverhältnisses von Ag^+ und **45**, **46**). Die Isopren-Addukt-Ionen **45** und **46** konnten neben der exakten Ionenmasse und guten Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Isotopenmuster auch mittels Isopren-Neutralverlusten unter CID-Bedingungen charakterisiert werden.

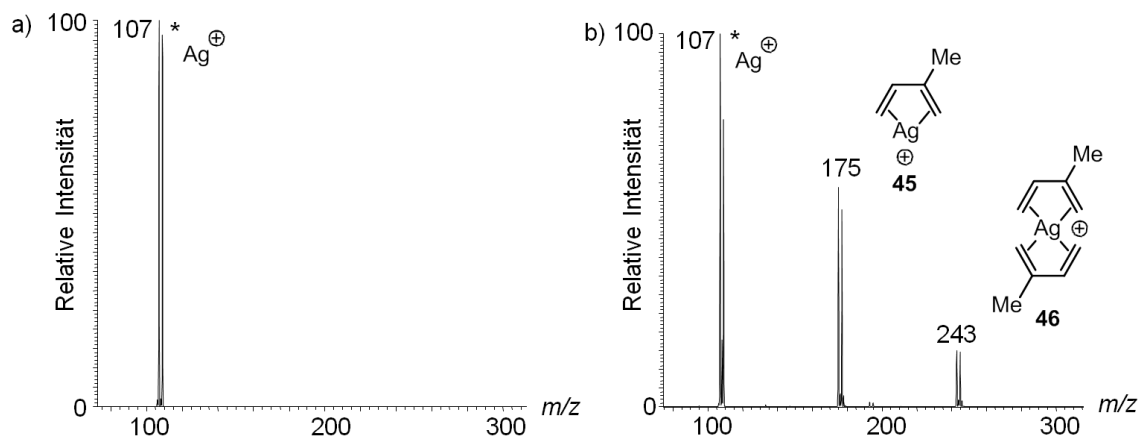
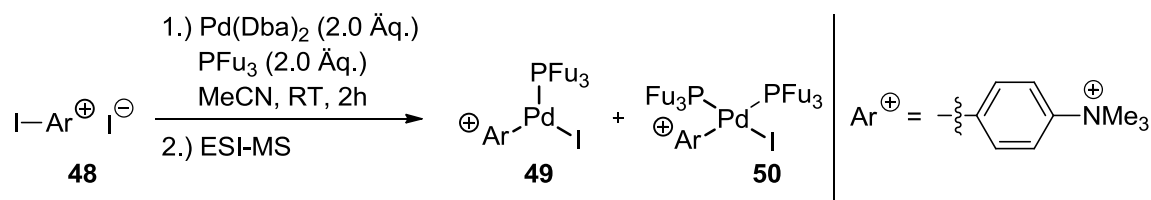


Abbildung 13. IMR zwischen Ag^+ und Isopren zur Einstellung reproduzierbarer Reaktionsbedingungen. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 5 Da in der LTQ selektiert, a) Hintergrundgas Helium, b) Hintergrundgas Helium/Isopren.

4.1.2 Nachweis von Reaktionsintermediaten einer Mizoroki-Heck-Reaktion in der Gasphase

Der Versuchsaufbau aus 4.1.1 konnte erfolgreich in der Mizoroki-Heck-Reaktion (MHR) von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**) und Isopren angewendet werden.²³⁶ Die Ladungsmarkierung des Startmaterials mit einer Trimethylammonium-Funktion ermöglichte dabei die schrittweise Bildung und Charakterisierung von Reaktionsintermediaten und des Kupplungsprodukts in der Gasphase.

Ammoniumiodid **48** wurde durch Methylierung von Iodanilin (**47**) mit Iodmethan nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert.²³⁷ Basierend auf einem Protokoll von Koszinowski *et al.* wurde das ladungsmarkierte Startmaterial **48** mit Pd(Dba)₂ und Tri(2-furyl)phosphin (PFu₃) in Acetonitril zur Reaktion gebracht (Schema 17).¹³¹



Schema 17. Oxidative Addition von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (IAr⁺I, **48**) an Pd(Dba)₂/PFu₃ in Acetonitril und (+)ESI-MS der Reaktionslösung (PFu₃ = Tri(2-furyl)phosphin).

Das (+)ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die ionischen Komplexe Pd(PFu₃)(I)(Ar⁺) (**49**) und Pd(PFu₃)₂(I)(Ar⁺) (**50**), die anhand exakter Ionenmassen und dem Vergleich von experimentell und rechnerisch bestimmtem Isotopenmuster identifiziert werden konnten (Abb. 14).

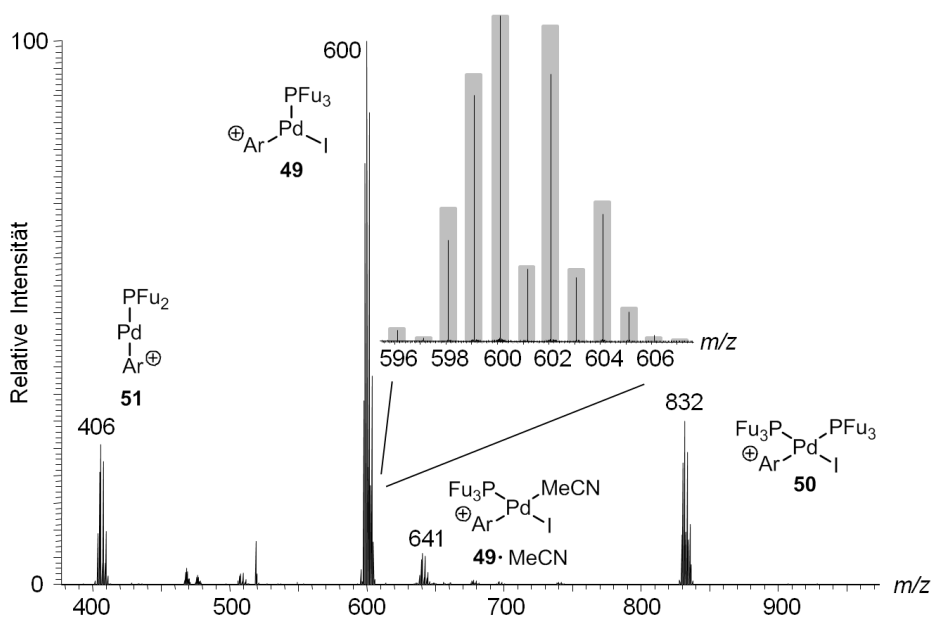


Abbildung 14. (+)ESI-MS einer Reaktionslösung von IAr⁺I (**48**, 1.0 Äq.), Pd(Dba)₂ (2.0 Äq.) und PFu₃ (2.0 Äq.) in Acetonitril bei Raumtemperatur nach 2 h (Vergrößerung: experimentell und rechnerisch bestimmtes Isotopenmuster von **49**).

Beide lassen auf die oxidative Addition von IAr^+I^- (**48**) an $\text{Pd}(0)$ schließen. Die den Komplex-Ionen **49** und **50** zugeordneten Strukturen stehen im Einklang mit ihren CID-Fragmentierungsmustern, die beide die Abspaltung eines PFu_3 -Liganden unter Bildung der Fragment-Ionen $\text{Pd}(\text{I})(\text{Ar}^+)$ (**53**) bzw. **49** aufweisen (Abb. 15a und Abb. I, Anhang A). Komplex-Ion **49** zeigte zudem den Neutralverlust von Fu-I unter Bildung des Komplex-Ions $\text{Pd}(\text{PFu}_2)(\text{Ar}^+)$ (**51**), das unter reduktiver Eliminierung das ionische Phosphin PFu_2Ar^+ (**52**) abspaltet. Das Fragment-Ion **51** trat zudem als ESI-Fragment im *Full Scan*-Massenspektrum auf (*in-source decay*, Abb. 14).

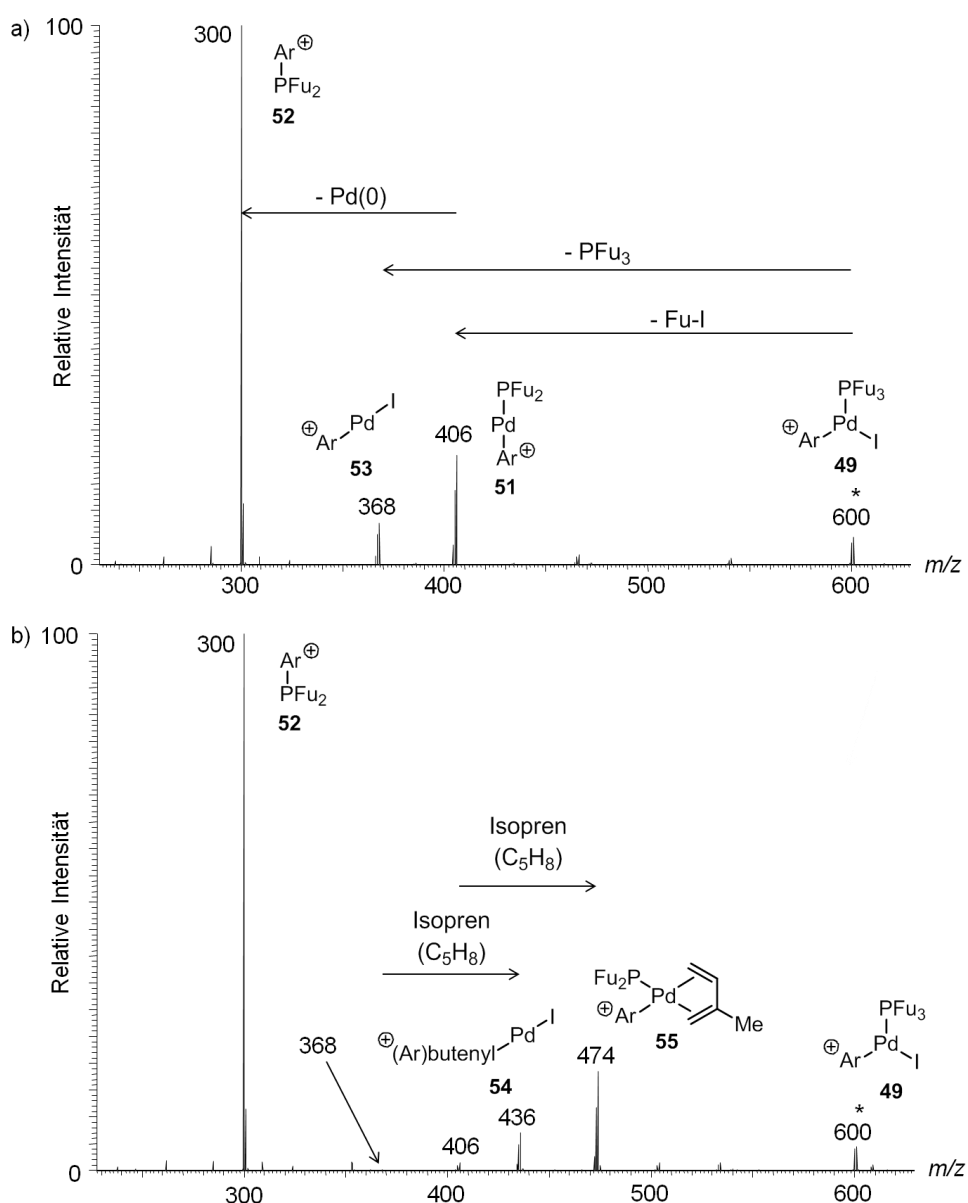


Abbildung 15. LTQ-MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **49** (m/z 600) in Gegenwart von a) Helium, b) Helium/Isopren. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 5 Da selektiert.

Im nächsten Schritt wurden die Pd-Komplex-Ionen **49-51** sowie **53** und **49**·MeCN auf ihre Gasphasen-Reaktivität gegenüber Isopren getestet, da dieses bei Einleitung in die Stoßzelle

auch in die LTQ diffundierte und dort mehrstufige IMR-Experimente mittels tandem-MS ermöglichte (Kap. 4.1.1). Die in der LTQ selektierten Pd-Komplex-Ionen **49**·MeCN und **50** zeigten keine Reaktion mit Isopren, Komplex-Ion **49** dagegen die Bildung eines um 68 Da (C_5H_8) verschobenen Addukt-Ions in geringer Intensität, das sich jedoch nicht für weitere Untersuchungen selektieren ließ. Es ist anzunehmen, dass die Olefin-Addukt-Bildung in diesem Fall im Bereich zwischen LTQ und Orbitrap-Analysator stattfand und eine LTQ-Selektion somit verhinderte. Die durch CID von $Pd(PFu_3)(I)(Ar^+)$ (**49**) gebildeten Fragment-Ionen **51** und **53** gingen dagegen IMR mit Isopren unter Bildung zweier Produkt-Ionen **54** und **55** ein, die sich für weitere Stoßexperimente selektieren ließen (Abb. 15b).

Die CID-Charakterisierung von Isopren-Addukt **55** in einem MS^3 -Produkt-Ionen-Experiment zeigte ausschließlich den Neutralverlust von Isopren, der auf eine π -Koordination des Olefins in diesem Komplex schließen lässt (Abb. II, Anhang A). In einem analogen Stoßexperiment von Komplex-Ion **54** wurde ein Fragment-Ion bei m/z 202 gebildet, welches in seiner exakten Ionenmasse dem MHR-Produkt (Ar^+)isopren (**56**) entspricht (Abb. 16). Eine Rückreaktion zum Vorläufer-Ion **53** unter Isopren-Neutralverlust wurde dabei nicht beobachtet. Dies ist ein starker Beleg dafür, dass es im Verlauf der IMR zwischen Komplex-Ion **53** und Isopren zur Olefin-Insertion am Palladium (Carbopalladierung) unter Bildung eines σ -Pd-Butenyl-Komplexes **54** kommt (vgl. auch Kap. 4.2.1).

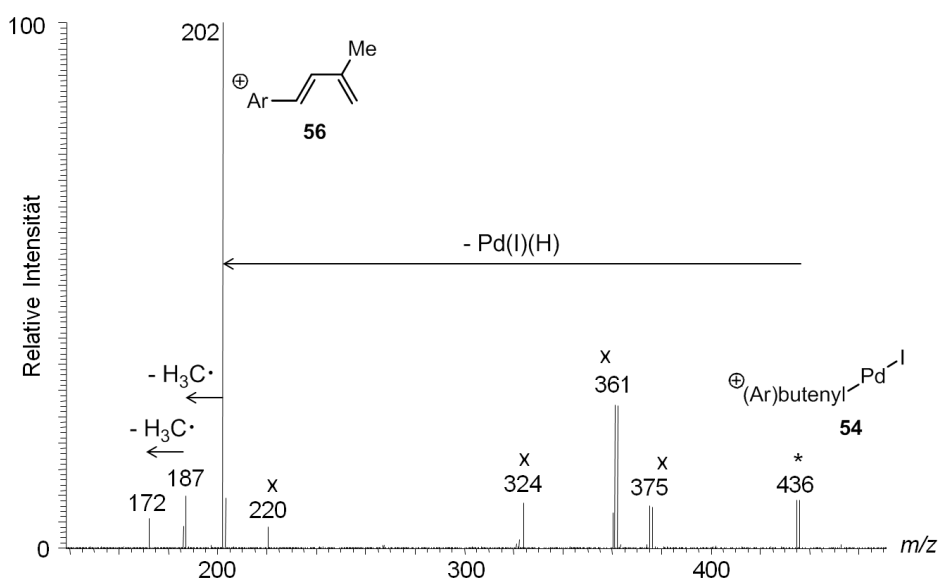


Abbildung 16. MS^3 -Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **54** (m/z 436), in dem das MHR-Produkt **56** (m/z 202) als Haupt-Fragment-Ion gebildet wird. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 5 Da selektiert. Die Identität der mit einem „x“ gekennzeichneten Ionen konnte nicht geklärt werden und ist vermutlich unspezifischen Fragmentierungen bzw. IMR der Produkt-Ionen oder von Isopren mit Verunreinigungen in der LTQ zuzuschreiben.

Über die Regioselektivität der Gasphasen-MHR ließ sich aus den MS-Daten allein keine Aussage treffen, und neben Ion **56** ist prinzipiell auch die Bildung der beiden Konstitutionsisomere **56'** und **56''** denkbar (Abb. 17 und Schema 6, Seite 36). In literaturbeschriebenen MHR von Iodbenzol und Isopren in Lösung dominierte allerdings

das lineare Reaktionsprodukt (analog **56**) das verzweigte Produkt (analog **56'**)²³⁸ und der Bildung von Produkt-Ion **56''** geht eine sterisch gehinderte Olefin-Insertion voraus. Im Folgenden wurde die Strukturzuordnung des MHR-Produkts **56** anhand eines MS⁴-Produkt-Ionen-Experiments und dem Vergleich des darin erhaltenen Fragmentierungsmusters mit dem einer synthetisierten Referenzsubstanz [**56**]I überprüft.

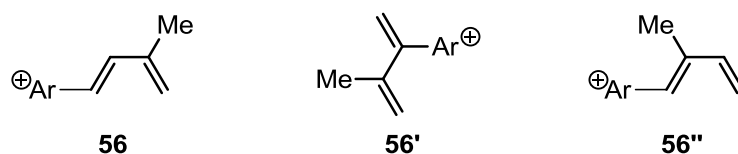


Abbildung 17. Mögliche Produkt-Ionen **56**, **56'** und **56''** der Gasphasen-MHR von Ammonium-Ion **48** und Isopren. Aufgrund der hohen *E*-Stereoselektivität der MHR wurden entsprechende *Z*-Stereoisomere der Ionen **56** und **56''** nicht berücksichtigt.^{157,165}

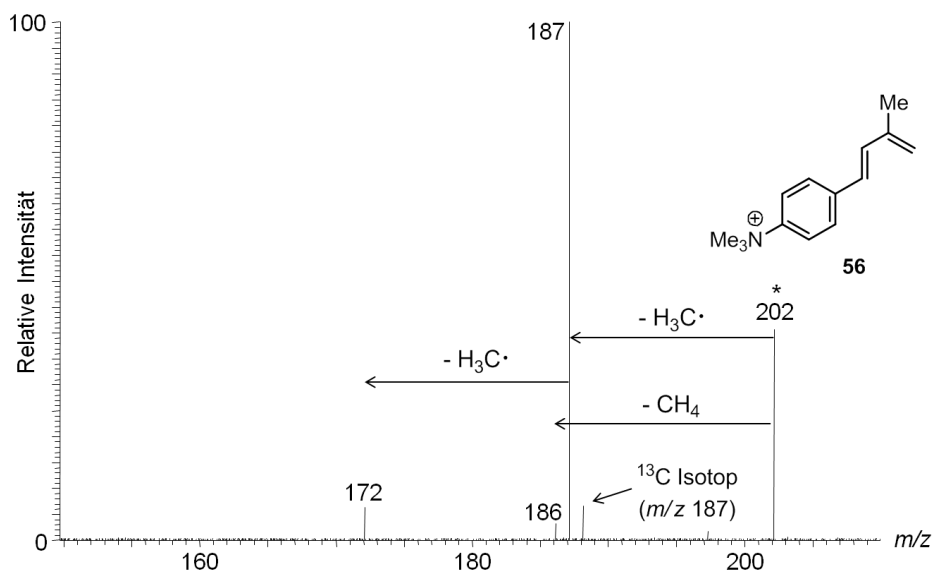
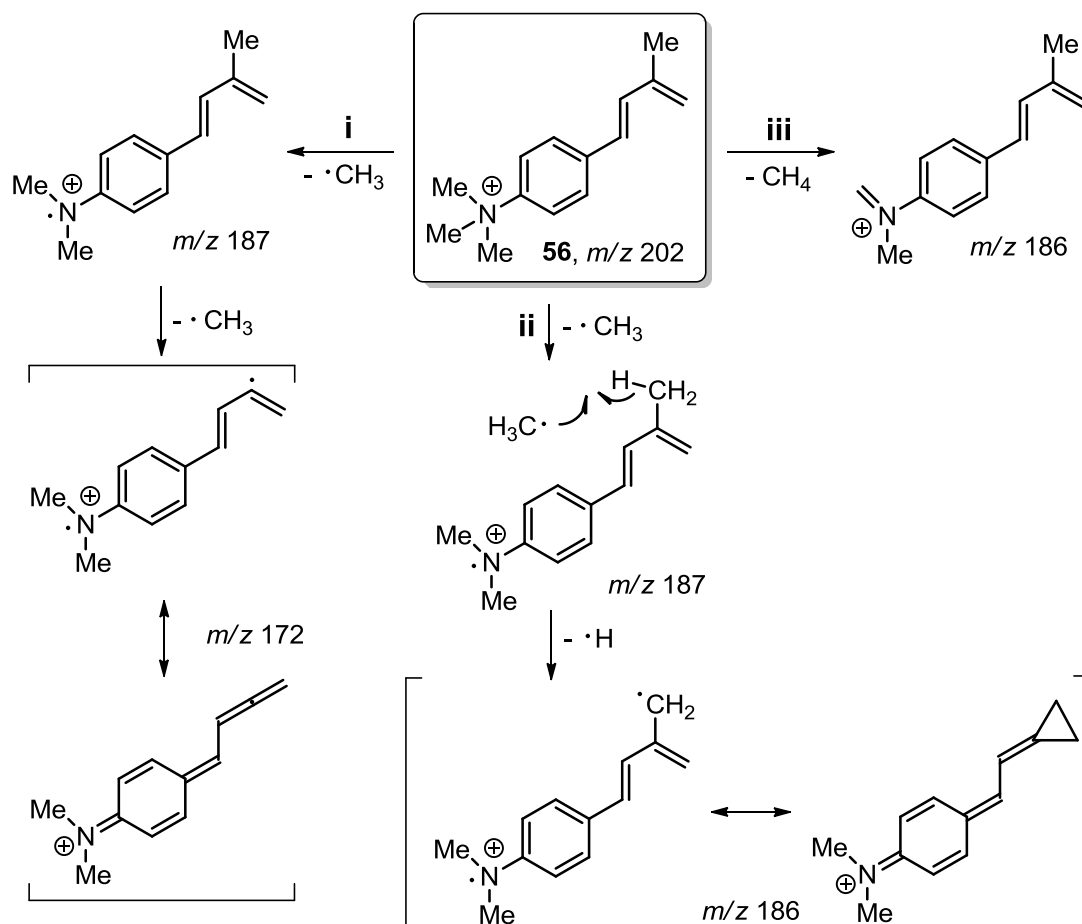


Abbildung 18. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment des Produkt-Ions **56** (*m/z* 202) der Gasphasen-MHR. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

Wie das CID-Spektrum in Abbildung 18 dokumentiert, fragmentierte das Vorläufer-Ion **56** ausschließlich unter Abspaltung zweier Methyl-Radikale und Methan. Dieses bemerkenswerte Fragmentierungsmuster, das den Neutralverlust eines Methylradikals aus einem Vorläufer-Ion mit gerader Anzahl von Valenzelektronen zeigt, steht im Einklang mit dem ausgeprägten π -System von (Ar^+)isopren (**56**), da dieses das Radikal-Kation (*m/z* 187) mittels Delokalisierung der Radikal-Stelle stabilisiert. Mit dem Verlust des zweiten Methyl-Radikals wird in dem Fragment-Ion bei *m/z* 172 die gerade Anzahl an Valenzelektronen wiederhergestellt. CID-Sekundär-Fragmentierungen werden in Quadrupol-Ionenfallen normalerweise nur bei Breitband-Aktivierung^{49,50} oder sehr hohen Anregungsenergien beobachtet (Kap. 2.1.3).^{48,51} Die im vorliegenden CID-Experiment auch bei geringen Stoßenergien beobachtete Sekundär-Fragmentierung ist sicherlich auf den instabilen Charakter des gebildeten Radikal-Kations (*m/z* 187) zurückzuführen. Die Tatsache, dass

neben den Methyl-Radikal- und Methan-Abspaltungen keine weiteren Neutralverluste beobachtet wurden, deckt sich ebenfalls mit der Strukturzuordnung von (Ar⁺)isopren (**56**), da eine Aufspaltung des konjugierten π -Systems unter Niedrigenergie-CID unwahrscheinlich ist (vgl. Kap. 2.1.3).

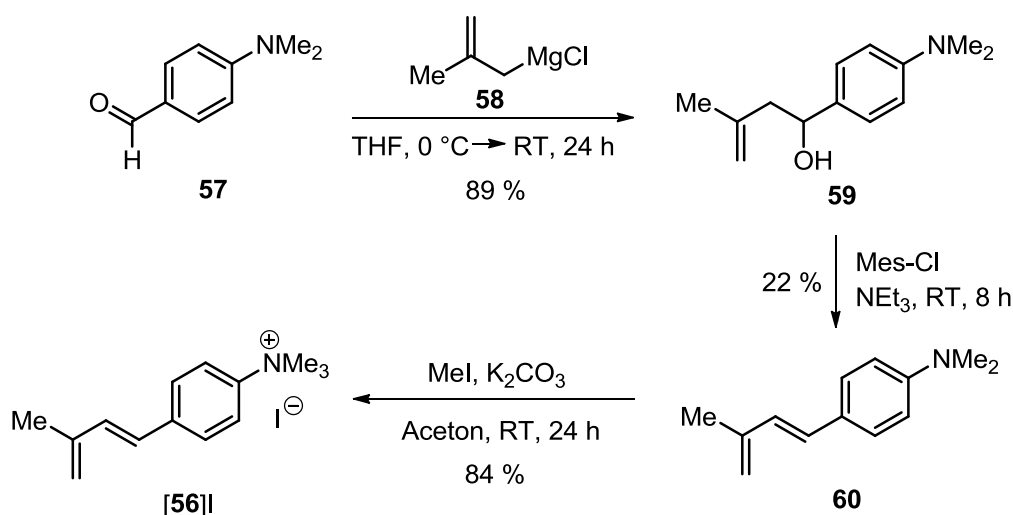
Um aufzuklären, ob die Methylgruppen unter Stoßaktivierung aus der Amino- oder der Isopren-Einheit des Ions **56** eliminiert werden, wurde die MHR mit dem deuterierten Startmaterial (*p*-Iodphenyl)-(trimethyl-d₉)-ammoniumiodid (**48-d₉**) durchgeführt. Das MS⁴-Produkt-Ionen-Spektrum des deuterierten MHR-Produkt-Ions **48-d₉** zeigte die Neutralverluste eines CD₃-Radikals (18 Da) und eines CH₃-Radikals (15 Da, Abb. III, Anhang A). Dieses Fragmentierungsmuster belegt, dass zunächst eine Methylgruppe aus der Ammonium-Gruppe und in anschließender Sekundär-Fragmentierung die Methylgruppe aus der Isopren-Einheit des Ions eliminiert wurde (Schema 18, Reaktionspfad i). Der Neutralverlust von CHD₃ (19 Da) bzw. CH₄ (16 Da) lässt sich ebenfalls durch einen radikalischen Mechanismus, genauer gesagt durch H-Abstraktion aus dem Radikalkation bei *m/z* 187 durch das zuvor abgespaltene Methyl-Radikal erklären (Pfad ii). Der Neutralverlust von CH₄ (Abb. 18) kann nach polarem oder radikalischen Mechanismus auch vollständig aus der Ammonium-Gruppe des Ions **56** erfolgen (Pfad iii). Ein entsprechender Verlust von CD₄ (20 Da), der die Spaltung einer stabileren C-D-Bindung beinhaltet, wurde nicht beobachtet.



Schema 18. Angenommene CID-Fragmentierungsmechanismen von (Ar⁺)isopren (**56**).

Zur Verifizierung der Molekülstruktur des in der Gasphase beobachteten ionischen MHR-Produkts wurde die Referenzsubstanz (*E*)-1-(*p*-Trimethylammoniumiodid-phenyl)-3-methylbuta-1,3-dien, [56]I, synthetisiert, um dessen Fragmentierungsmuster anschließend mit dem des Gasphasen-MHR Produkt-Ions **56** zu vergleichen.

Die Durchführung der MHR von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**) und Isopren in Lösung erwies sich jedoch aufgrund des hohen Dampfdrucks von Isopren und den für die Kupplungsreaktion benötigten hohen Temperaturen als schwierig. Trotz intensivem *Screening* verschiedener Pd-Reagenzien, Phosphin-Liganden, Basen, Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen unter Einsatz verschlossener Reaktionsgefäße und Mikrowellenchemie konnte das gewünschte Produkt nicht sauber isoliert, sondern nur mittels ESI-Reaktionskontrolle neben Startmaterial und protonierter Base identifiziert werden (Abb. IV, Anhang A). Aus diesem Grund wurde die Referenzsubstanz [56]I in drei Stufen *via* Grignard-Reaktion,²³⁹ Wasser-Eliminierung²⁴⁰ und Methylierung²³⁷ aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (**57**) und 2-Methylallylmagnesiumchlorid (**58**) synthetisiert (Schema 19). Mittels NMR-Analytik wurde die *E*-Konfiguration der im Eliminierungsschritt ausgebildeten C-C-Doppelbindung in den Strukturen von **60** und [56]I sichergestellt (Abb. V, Anhang A).



Schema 19. Synthese der Referenzsubstanz [56]I mittels Grignard-Reaktion,²³⁹ Wasser-Eliminierung²⁴⁰ und Methylierung.²³⁷ Die Reaktionsausbeuten wurden nicht optimiert, da für die MS²-Referenzmessung von **56** eine geringe Substanzmenge ausreichte.

Durch (+)ESI-MS von Ammoniumiodid [56]I und die anschließende CID-Charakterisierung von **56** wurde ein Fragmentierungsmuster erhalten, das exakt mit dem des ionischen Produkts **56** der MHR in der Gasphase übereinstimmt und somit dessen Strukturzuordnung stützt (Abb. 19).

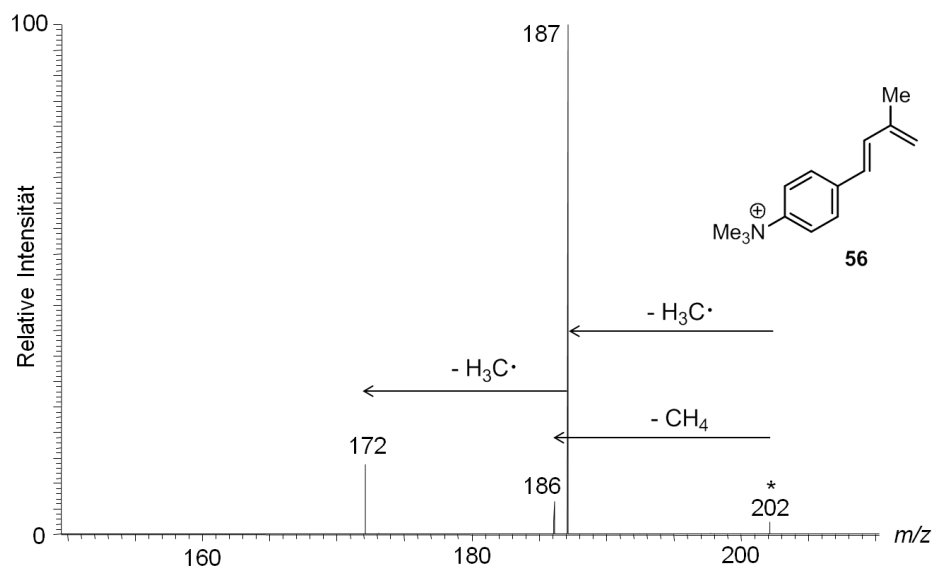


Abbildung 19. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **56** (m/z 202), das als Referenzsubstanz [56] synthetisiert wurde. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

4.1.3 Fazit zur qualitativen Neutralreagenz-Einleitung in die Oktapol-Stoßzelle

Die Neutralreagenz-Einleitung in die N_2 -Zuleitung der Oktapol-Stoßzelle erlaubte die Durchführung der Pd-katalysierten MHR zwischen ladungsmarkiertem Iodbenzol **48** und Isopren mittels IMR und CID in der linearen Ionenfalle. Die nach oxidativer Addition und Olefin-Insertion gebildeten ionischen Reaktionsintermediate sowie das durch β -Pd-H-Eliminierung erhaltene Produkt-Ion konnten in der Gasphase charakterisiert werden. Die Vergleichbarkeit der Reaktivität der gebildeten intermediären Pd-Komplexe mit solchen, die in MHR in Lösung vorliegen, ist vermutlich eher gering, da sich die in der Gasphase gebildeten 12 VE Pd-Komplexe in ihrem stark erhöhten Elektronendefizit am Metall-Zentrum drastisch von den 16 VE Pd-Komplexen des postulierten Katalyse-Zyklus unterscheiden. Dennoch unterstreicht die modellhafte Studie das große Potential der Kombination aus ESI-MS, Ladungsmarkierung des Startmaterials, der Bestimmung exakter Ionenmassen sowie mehrstufiger IMR und tandem-MS zum Studium katalytischer Reaktionen in der Gasphase.²³⁶ Von großem Nutzen ist dabei die Möglichkeit, die Reaktionsfolge in der Gasphase an jeder Stelle stoppen zu können und gebildete Intermediate in ihren intrinsischen Eigenschaften zu analysieren. Im vorliegenden Fall konnte so die Reaktivität der intermediären Pd-Komplex-Ionen gegenüber Isopren getestet und geformte Olefin-Addukte auf das Vorliegen von π -Pd-Isopren-Komplexen oder σ -Pd-Aryl-butenyl-Komplexen überprüft werden.

Die Neutralreagenz-Einleitung in die Stoßzelle des MS-Instruments bringt jedoch einige Nachteile mit sich. So passiert das Stickstoff/Olefin-Gemisch innerhalb des Massenspektrometers einen *open split* Gasflussteiler, in welchem das Olefin kondensieren kann und durch dessen einseitig offene Kapillare das Olefin in geringen Mengen in die Umgebung gelangt. Darüber hinaus gelingt es im vorliegenden Versuchsaufbau trotz Diffusion des

Isoprens in die LTQ nicht, sämtliche IMR-Produkt-Ionen für nachfolgende IMR oder Stoßexperimente zu selektieren. Offenbar bilden sich einige Olefin-Addukte erst während des Transits des entsprechenden Vorläufer-Ions von der LTQ zum Orbitrap-Analysator, so dass diese Addukte detektiert, aber nicht gespeichert werden können. Nicht zuletzt besteht ein großer Nachteil in der unregelmäßigen Einleitung des Olefins, die keine Aussage über die Partialdrücke von Olefin und Hintergrundgas in der Ionenfalle erlaubt. Die Kenntnis der Olefin-Konzentration ist jedoch für die exakte Einstellung reproduzierbarer Messbedingungen sowie für kinetische Studien, d.h. die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer IMR, zwingend erforderlich.

Aus diesen Gründen wurde die Strategie der Neutralreagenz-Einleitung geändert und ein experimenteller Aufbau eingerichtet, der die Einleitung von Neutralsubstanzen in die LTQ erlaubte. Dazu wurde die LTQ-Stoßgas-Zuleitung in Anlehnung an die Arbeiten von Gronert, O'Hair *et al.* und Blanksby *et al.* modifiziert, die diesen Versuchsaufbau zuvor an QIT-MS-,^{55,78} LTQ-MS-⁷⁹ und LTQ-FT-ICR-MS-Instrumenten¹⁰⁰ etablieren konnten.

4.1.4 Realisierung der quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die LTQ

Zur quantifizierbaren Einleitung von Neutralreagenzien in die lineare Ionenfalle des LTQ Orbitrap-Massenspektrometers wurde ein *Swagelok* T-Stück (Edelstahl) in die Zuleitung des LTQ-Stoßgases Helium eingebaut und an dessen drittem Ausgang eine Klemmringverschraubung mit Septum angebracht (Abb. 20). Olefine oder Alkine können so mithilfe einer *Hamilton* Spritze und Spritzenpumpe unter definierter Flussrate in den Heliumstrom injiziert werden. Um die effiziente Verdampfung des Neutralreagenz sicherzustellen, wurde die Edelstahl-Kapillare mit einem elektrischen Heizband versehen, das die Erwärmung des Gasflusses erlaubt (25-140 °C). Die Helium-Flussrate wurde mithilfe eines *Swagelok* Gasflussmessers (25-250 sl/h bei 0.2 bar und Raumtemperatur; sl = Standardliter) bestimmt. Um zu vermeiden, dass Neutralreagenzien über den vom Hersteller eingebauten *open split* Gasflussteiler in die Umgebung gelangen oder darin kondensieren (Kap. 2.2.1.1), wurde dieser durch eine *fused-silica* Restriktionskapillare ersetzt (Innendurchmesser 0.2 mm, Länge 25 cm), die einen kleinen Teil der Helium/Neutralreagenz-Mischung in die LTQ abführt, während der Großteil der Gasmischung durch die Edelstahlkapillare (Innendurchmesser 3.2 mm) in einen Abzug geleitet wird. Der Gasdruck in der LTQ wird dann mit einem Dosierventil hinter der Helium-Quelle manuell auf den Standardwert von ca. 2.5 mTorr^{79,241} eingestellt. Der experimentelle Aufbau wurde zusätzlich mit einer Vakuumpumpe versehen, um das Kapillarsystem evakuieren zu können und so Artefakte im Massenspektrum nach Wechsel des Neutralreagenz zu vermeiden (Abb. 20).

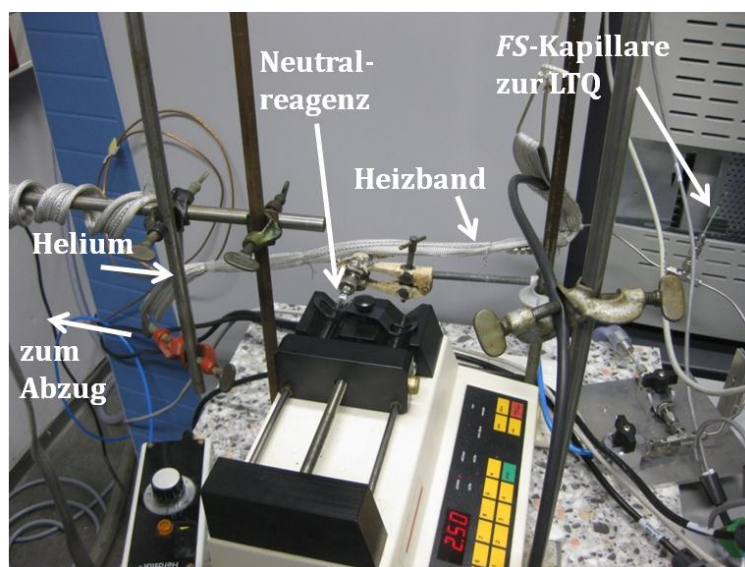
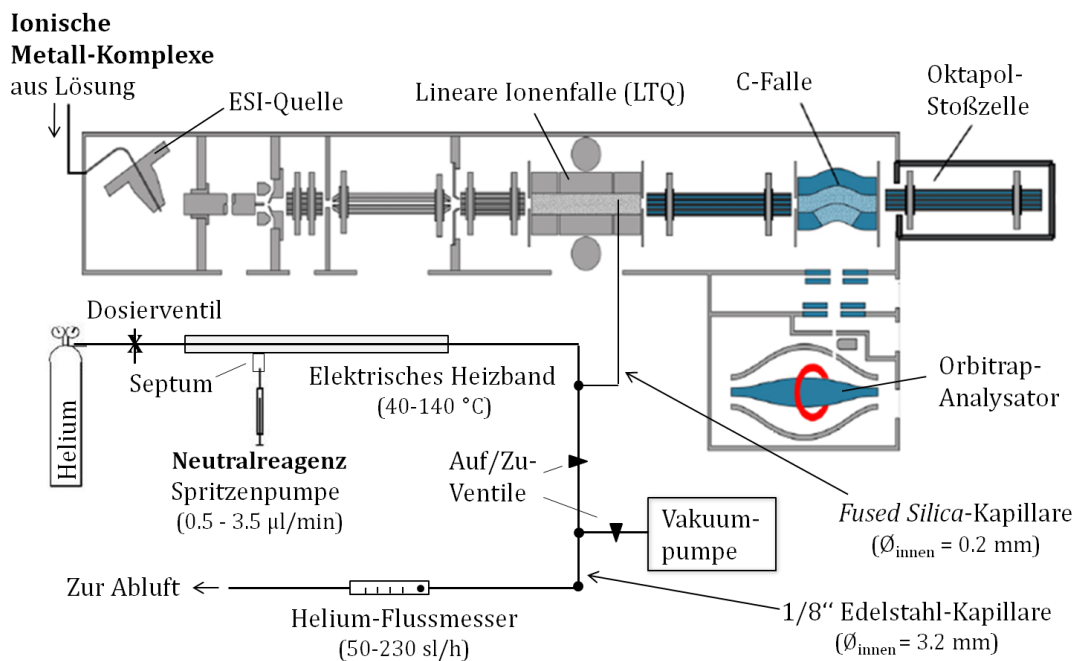
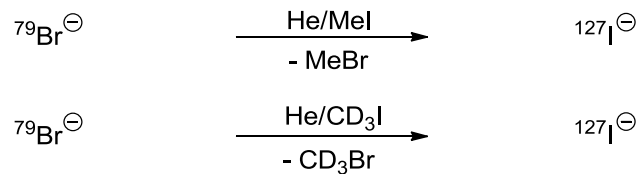


Abbildung 20. Modifizierte Stoßgas-Zuleitung eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers, die eine quantifizierbare Einleitung von Neutralreagenzien in die LTQ erlaubt, *oben*: schematisch, *unten*: Bild (FS = fused silica).^{78,79,100} Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von *Thermo Fisher* reproduziert.³²

4.1.5 Evaluation des Versuchsaufbaus mittels S_N2 -Testreaktionen

Der instrumentelle Versuchsaufbau wurde anhand der nukleophilen Substitution von Bromid-Anionen an Iodmethan bzw. Iodmethan-d₃ getestet (Schema 20) und durch Vergleich der für die IMR erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturwerten evaluiert. Dazu wurde eine Silberbromid-Lösung in die ESI-Quelle infundiert und die in die Gasphase transferierten Bromid-Anionen monoisotopisch (⁷⁹Br⁻) in der LTQ selektiert. Iodmethan bzw. Iodmethan-d₃ wurde kontinuierlich in den Heliumstrom injiziert und mit dem Bromid-Anion bei verschiedenen Aktivierungszeiten zur Reaktion gebracht.

Erwartungsgemäß nahm die Intensität des Produkt-Ions $^{127}\text{I}^{\ominus}$ mit längeren Reaktionszeiten zu (Abb. 21).



Schema 20. IMR von $^{79}\text{Br}^{\ominus}$ und Mel bzw. CD_3I .

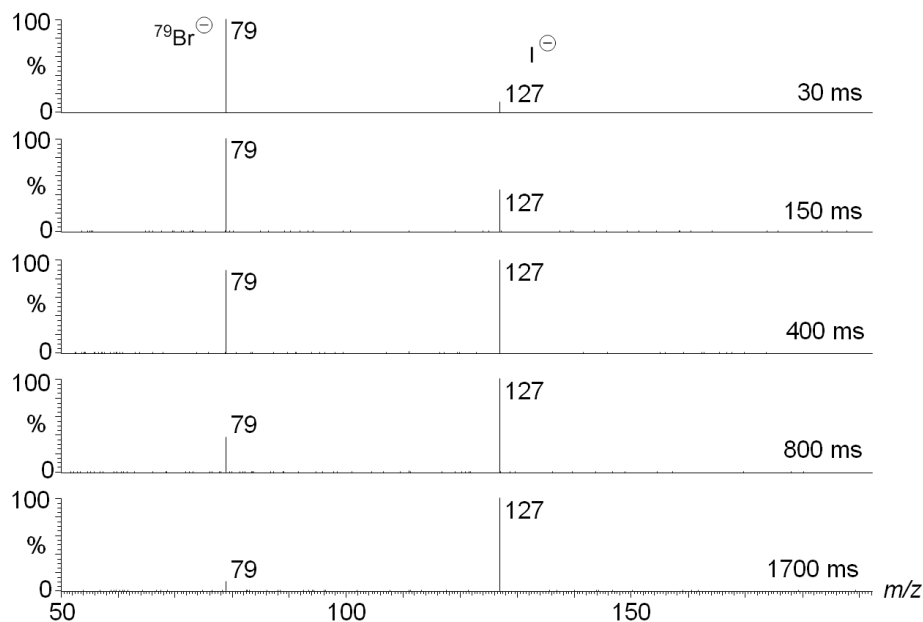


Abbildung 21. IMR von $^{79}\text{Br}^{\ominus}$ und CD_3I bei verschiedenen Reaktionszeiten (etwa 10^{12} Moleküle CD_3I vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

Der Druck in der LTQ wird vom Hersteller auf 2.5 mTorr geschätzt und das Volumen der Ionenfalle mit 13.5 cm^3 angegeben.^{41,241} Gemäß Gleichung 11 (Kap. 2.2.1.1) lässt sich der Partialdruck von CD_3I unter Einsetzen der gewählten Flussraten von CD_3I und Helium damit näherungsweise zu

$$\begin{aligned}
 P_{\text{Iodmethan-d}_3} &= 2.5 \text{ mTorr} \cdot \frac{3.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}}{0.16 \text{ mol/min}} \cdot \sqrt{\frac{144.96 \text{ g/mol}}{4.00 \text{ g/mol}}} \\
 &= 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

ermitteln. Für das IMR-Experiment wurde die Anzahl gespeicherter Ionen in der LTQ auf $\leq 10^4$ Ionen begrenzt. Folglich liegt das Neutralreagenz in der Ionenfalle gegenüber den gespeicherten Ionen in einem Überschuss der Größenordnung $\geq 10^8$ vor, so dass bimolekulare IMR einer Kinetik *pseudo*-erster Ordnung folgen (Gl. 12-15, Seite 27). Gemäß Gleichung 15 kann die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung k' durch

Auftragung der logarithmierten relativen Intensität des Vorläufer-Ions als Funktion der Reaktionszeit erhalten werden (Abb. 22).

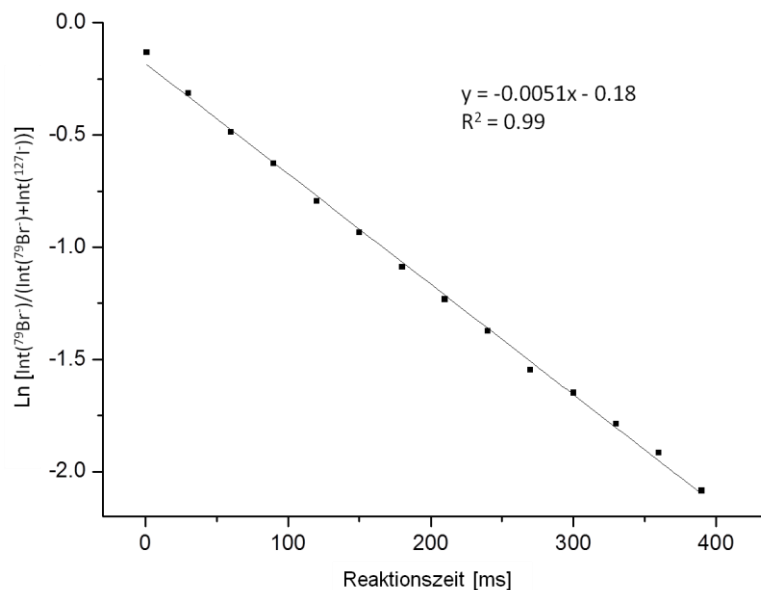


Abbildung 22. IMR von ⁷⁹Br⁻ und Iodmethan-d3. Logarithmierte relative Intensität von ⁷⁹Br⁻ als Funktion der Reaktionszeit.

Nach Gleichung 13 (Seite 27) berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k dann zu

$$k = \frac{0.0051 \text{ ms}^{-1}}{1.1 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}} = 4.9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}.$$

In Tabelle 1 sind die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k der IMR von ⁷⁹Br⁻ und MeI bzw. CD₃I sowie die Standardabweichungen dargestellt. Die ermittelten k -Werte sind das Ergebnis mindestens fünf unabhängiger Messungen, die an verschiedenen Messtagen bei unterschiedlichen Flussraten von Neutralreagenz und Helium durchgeführt wurden.

Tabelle 1. Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k der IMR von ⁷⁹Br⁻ und MeI bzw. CD₃I mit Literaturwerten. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

	k_{exp} [10 ⁻¹¹ ·cm ³ s ⁻¹ Molekül ⁻¹]	k_{Lit} [10 ⁻¹¹ ·cm ³ s ⁻¹ Molekül ⁻¹]
⁷⁹ Br ⁻ + MeI → ¹²⁷ I ⁻ + MeBr	4.5 (± 0.5)	3.0 (± 0.4) ^{a, 79} 2.7 ^{b, 55} 2.89 (± 0.09) ^{c, 72}
⁷⁹ Br ⁻ + CD ₃ I → ¹²⁷ I ⁻ + CD ₃ Br	5.2 (± 0.3)	3.78 (± 0.08) ^{c, 72}

^a modifiziertes *Thermo Fisher* LTQ-MS

^b modifiziertes *Finnigan* (heute *Thermo Fisher*) QIT-MS, Standardabweichung < 10%

^c *Flowing Afterglow*-Instrument

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten liegen in derselben Größenordnung wie die von Blanksby,⁷⁹ O'Hair⁵⁵ und Gronert⁷² in modifizierten LTQ- bzw. QIT- oder Driftzellen (*Flowing Afterglow*)-Massenspektrometern bestimmten k-Werte. Die systematische Abweichung der experimentellen Werte von den Literaturwerten um etwa denselben Faktor in die gleiche Richtung ist sicherlich auf die Benutzung verschiedener MS-Instrumente zurückzuführen. So können beispielsweise die Drücke in der Ionenfalle variieren (*vide infra*) und Unterschiede in den Ionenoptiken zu geringfügig unterschiedlichen Temperaturen der in die Falle eingebrachten Ionen führen. Durch Einführung eines Korrekturfaktors ist aber ein Vergleich experimentell bestimmter Geschwindigkeitskonstanten mit den k-Werten aus der Literatur möglich.

Der absolute Fehler der mit diesem Versuchsaufbau bestimmten Geschwindigkeitskonstanten beträgt konservativen Schätzungen zufolge $\pm 20\text{-}30\%$.^{11,55} Die größte Unsicherheit liegt dabei in der Abschätzung des Drucks innerhalb der Ionenfalle, da eine Druckmessung nur in der LTQ- bzw. QIT-umgebenden Vakuumkammer erfolgt (Größenordnung 10^{-5} Torr) und der Druck in der Ionenfalle selbst aufgrund der Stoßgas-Einleitung um zwei Größenordnungen höher liegt (10^{-3} Torr).^{41,78,241} Schätzungen von Gronert zufolge liegt der Fehler der berechneten Neutralreagenz-Konzentration (Gl. 11, Seite 26) daher bei $\pm 20\%$. Die Einstellung des gewünschten Helium/Neutralreagenz-Konzentrationsverhältnisses ist nur abhängig von der Genauigkeit der Spritzenpumpe und dem Gasflussmesser und unterliegt einem deutlich geringeren Fehler ($\pm 5\%$).⁷⁸

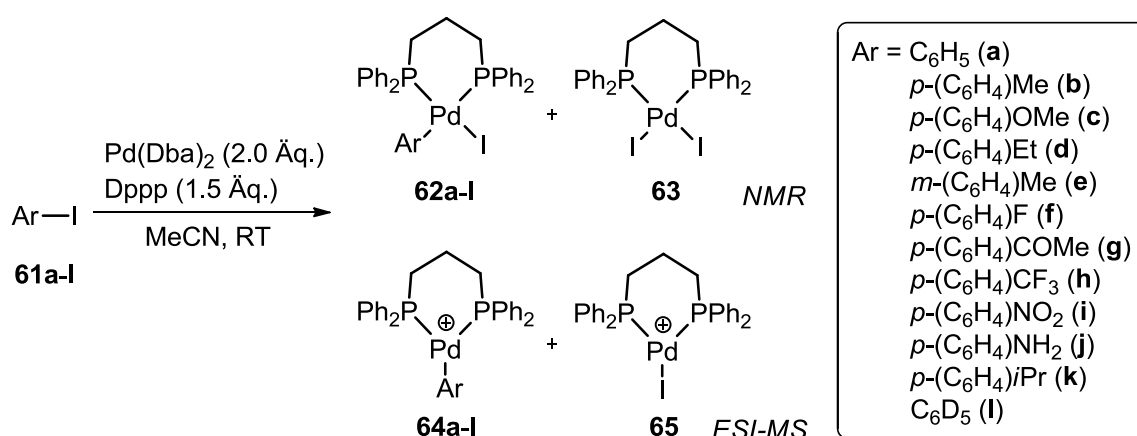
Der relative Fehler kinetischer Messungen liegt gewiss unter $\pm 20\%$, da sich systematische Fehler am selben MS-Instrument ausgleichen. Die sichere Differenzierung der ähnlichen Kinetik beider Testreaktionen, die sich nur durch einen sekundären Isotopeneffekt unterscheidet, ist mit dem vorliegen Versuchsaufbau dennoch schwierig. Wie vielzählige Literaturbeispiele belegen, gelingt die kinetische Unterscheidung zweier IMR aber, sobald sich die eingesetzten Reaktionspartner geringfügig, etwa in einem Substituenten, unterscheiden. So kann die Geschwindigkeitskonstante einer IMR zwischen Neutralreagenz und ionischer Organometallverbindung bei leichter Variation der Ligandensphäre um bis zu drei Größenordnungen variieren.¹⁰² In der Literatur finden sich Geschwindigkeitskonstanten für IMR zwischen ionischen Organometallverbindungen und Neutralreagenzien im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-13} $\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{Molekül}^{-1}$.^{55,91,102}

4.2 Mechanistische Studien zu Mizoroki-Heck-Reaktionen in der Gasphase

4.2.1 Aryl/Phenyl-Austausch in gasförmigen Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen

Mit dem modifizierten Instrumentarium sollten zunächst intramolekulare Aryl/Phenyl-Austauschreaktionen in Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen untersucht werden.

Um Zugang zu gasförmigen Komplex-Ionen des Typs $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (Dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) zu erhalten, wurden die Aryliodide **61a-l** mit $\text{Pd}(\text{Dba})_2$ und Dppp in Acetonitril zur Reaktion gebracht (Schema 21).¹³¹ Nach 0.5-4 h konnten die Komplexe $\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})(\text{I})$ (**62**) und $\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{I})_2$ (**63**) mittels ^{31}P NMR als Produkte einer oxidativen Addition nachgewiesen werden (Abb. I, Anhang B). Die Bildung von Komplex **62** als Intermediat des postulierten neutralen MHR-Katalyse-Zyklus unter diesen Reaktionsbedingungen steht im Einklang mit der Literatur (Kap. 2.3).^{173,174,242} Ebenso zeigte die Reaktionskontrolle mittels (+)ESI-MS die oxidative Addition der Aryliodide **61** an $\text{Pd}(0)$ durch Detektion der Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64a-l**) und $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{I})]^+$ (**65**) an, die durch Iodid-Abspaltung im ESI-Prozess gebildet wurden (*in-source decay*, Abb. 23a). Die ionischen Komplexe **64** und **65** konnten anhand der exakten Ionenmassen, dem Vergleich von experimentell und rechnerisch bestimmtem Isotopenmuster und indikativen Fragment-Ionen aus MS^2 - und MS^3 -Produkt-Ionen-Experimenten charakterisiert werden (Abb. II und III, Anhang B). Die in den CID-Experimenten von **64** beobachteten Neutralverluste von C_2H_4 und C_3H_6 stammen aus der Fragmentierung des Dppp -Liganden. Die auftretenden Fragment-Ionen PPh_4^+ und PPh_3Ar^+ sind das Ergebnis reduktiver Eliminierungen und wurden ebenfalls von Guo *et al.* und Schröder *et al.* in CID-Studien ionischer $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ar})]^+$ Komplexe beschrieben.^{212,213}



Schema 21. Oxidative Addition der Aryliodide **61a-l** an $\text{Pd}(0)$ und Überführung der Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64a-l**) und $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{I})]^+$ (**65**) in die Gasphase mittels ESI-MS.

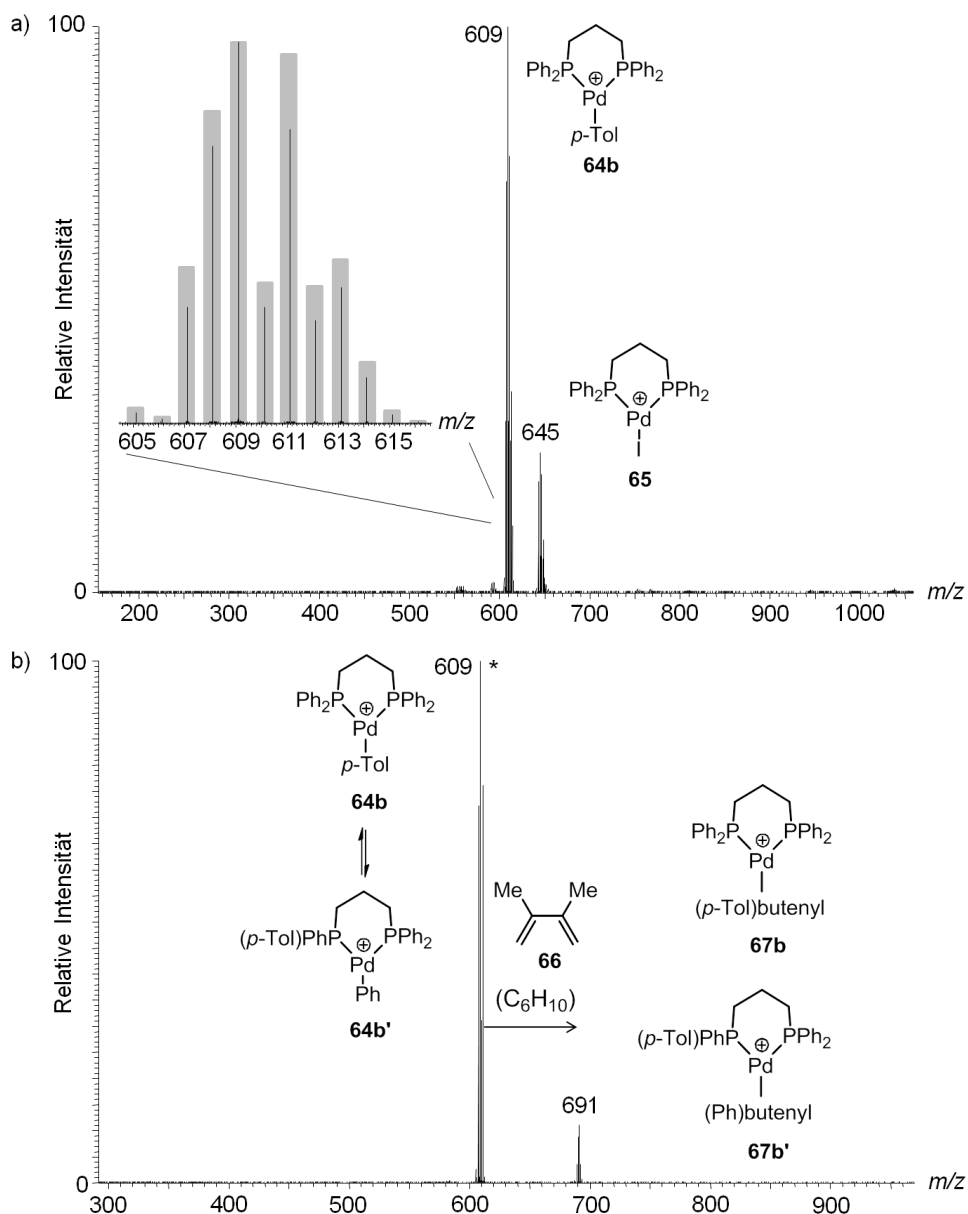


Abbildung 23. a) (+)ESI-MS einer Reaktionslösung aus *p*-Iodtoluol (**61b**, 1.0 Äq.), Pd(Dba)₂ (2.0 Äq.) und Dppp (1.5 Äq.) in Acetonitril bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre (Vergrößerung: experimentell und rechnerisch bestimmtes Isotopenmuster von **64b**), b) Arylmigration während der Speicherung von Komplex-Ion **64b** in der LTQ und anschließende IMR von **64b/64b'** (*m/z* 609) mit DMB (**66**). Das Vorläufer-Ion wurde in einem Massenbereich von 8 Da selektiert und ist mit einem Stern gekennzeichnet (Reaktionszeit 30 ms, etwa 10¹² Moleküle DMB vs. 10⁴ Ionen in der LTQ).

Zur Durchführung der MHR in der Gasphase wurden die Komplex-Ionen [Pd(Dppp)(Ar)]⁺ (**64a-l**) in der Ionenfalle selektiert und mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB, **66**) zur Reaktion gebracht. Die IMR aller Komplex-Ionen **64** mit DMB lieferten ausschließlich die Produkt-Ionen **67** mit einer charakteristischen Massenverschiebung von 82 Da (DMB, C₆H₁₀, Abb. 23b). Die Fragmentierungsmuster bei Stoßanregung von **67/67'** zeigten ausschließlich die Neutralverluste der MHR-Produkte **68** und **69** unter Bildung der Hydridkomplexe **70** und **71b-l** (Abb. 24 und Abb. IV, Anhang B). Die Tatsache, dass keine DMB-Abspaltungen beobachtet wurden, ist ein starker Beleg dafür, dass es sich bei den Produkt-Ionen der IMR ausschließlich um σ-Pd-Alkyl-Komplexe handelt, die durch Carbopalladierung mit DMB

gebildet wurden. Die alternative Bildung von π -DMB-Pd-Aggregaten während der IMR und eine erst durch Stoßaktivierung initiierte Carbopalladierung kann ausgeschlossen werden, da die Erhöhung der inneren Energie unter CID-Bedingungen langsam und schrittweise erfolgt (*slow heating*, vgl. Kap. 2.1.3) und daher neben einer Carbopalladierung sicherlich die Abspaltung des Olefin-Liganden im CID-Spektrum zu beobachten wäre. Diese Annahme bestätigt sich in der IMR zwischen $[\text{Pd}(\text{Depe})(\text{Ar})]^+$ (**72**) und DMB (Kap. 4.2.2), deren Produkt-Ionen unter Stoßaktivierung sowohl das MHR-Produkt als auch DMB abspalten und insofern eine Mischung aus π -DMB-Pd-Aggregaten und σ -Aryl-butenyl-Pd-Komplexen darstellen.

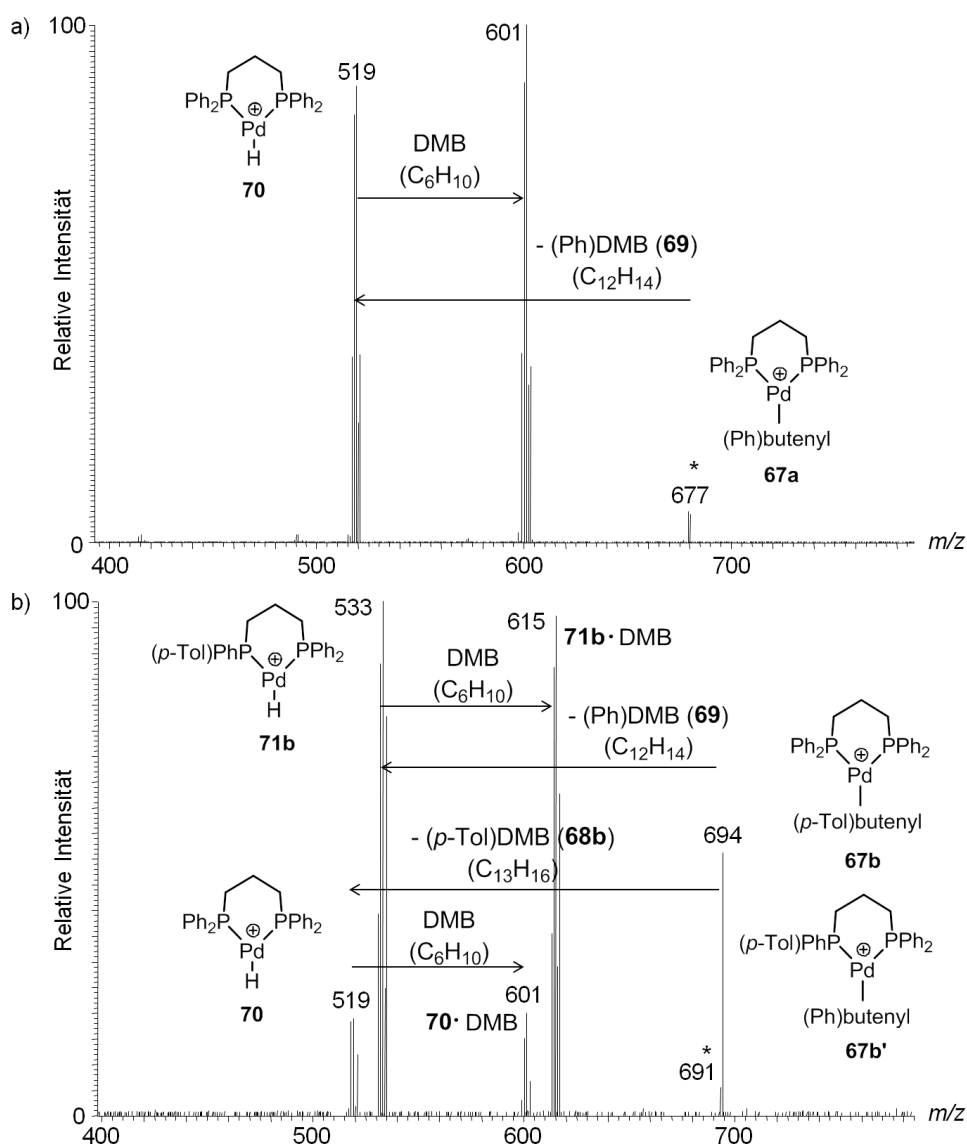
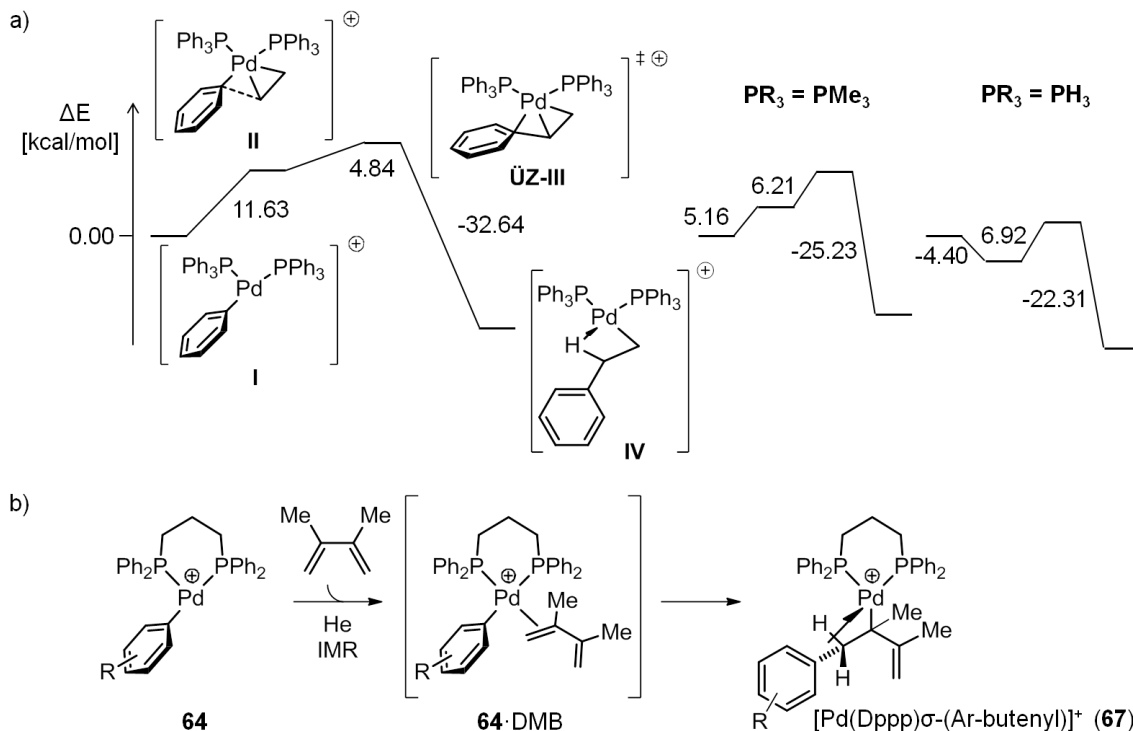


Abbildung 24. β -Pd-H-Eliminierung initiiert durch a) CID von Komplex-Ion **67a** (m/z 677) und b) CID der Komplex-Ionen **67b/67b'** (m/z 691). Die gebildeten ionischen Hydrid-Komplexe **70** (m/z 519) und **71b** (m/z 533) gehen erneute IMR mit DMB ein. Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.²⁴³

DFT-Studien der Carbopalladierung ionischer $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{Ph})]^+$ Komplexe ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{PH}_3$) mit Ethen zeigten, dass die für die Olefin-Insertion nötige Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom koordinierten Phosphin-Liganden im Bereich 11-17 kcal/mol liegt (Schema 22a). Bei Additionsreaktionen zwischen isolierten Ionen und Neutralteilchen in der Gasphase muss bedacht werden, dass die bei dem reaktiven Stoß frei werdende Assoziationsenthalpie erst nach und nach durch vielfaches Stoßen mit dem Hintergrundgas an die Umgebung abgegeben werden kann und zunächst zu einer Erhöhung der inneren Energie des gebildeten Addukt-Ions führt. Schätzungen zufolge liegt die minimale Assoziationsenthalpie für Additions-IMR in Quadrupol-Ionenfallen im Bereich 25 kcal/mol.^{11,102,244,245} Es ist anzunehmen, dass die Aktivierungsenergie für die Carbopalladierung von DMB und $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) etwa in derselben Größenordnung wie die für die Ethen-Insertion berechneten Werte liegt, und die frei werdende Assoziationsenthalpie des reaktiven Stoßes ausreichend ist, um diese zu überwinden. Dies stützt die oben getroffene Aussage, dass es sich bei den Produkt-Ionen der IMR zwischen $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) und DMB um $[\text{Pd}(\text{Dppp})\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**67**) Komplex-Ionen handelt. Entsprechend der gerechneten Struktur **IV** ist eine agostische Wechselwirkung der C-H-Bindung mit dem Pd-Zentrum in Komplex-Ion **67** wahrscheinlich, die die freie Koordinationsstelle blockiert und eine weitere Addukt-Bildung mit DMB verhindert (Schema 22b).



Schema 22. a) Berechnete freie Energien [kcal/mol] der Ethen-Insertion in die Pd- C_{Ph} -Bindung der ionischen Komplexe $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{Ph})]^+$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{PH}_3$) in DMSO.²⁴⁶ b) IMR von $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) mit DMB und Bildung eines $\sigma\text{-(Aryl-butenyl)}$ -Pd-Komplex-Ions **67** durch DMB-Insertion in die Pd- C_{Ar} -Bindung von $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**).

Die Identität der unter Stoßaktivierung von **67/67'** gebildeten Hydrid-Komplexe **70** und **71** konnte durch MS⁴-Produkt-Ionen-Experimente dieser Ionen bestätigt werden, die die Abspaltung von PPh₂H bzw. PPhArH zeigten (Abb. V, Anhang B). Wie aus Abbildung 24 (Seite 65) ersichtlich, gehen die gebildeten Hydrid-Komplexe umgehend erneute IMR mit DMB ein, das während des gesamten Experiments in der Ionenfalle zugegen ist. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen mechanistischer Studien der MHR in Lösung überein, in denen ebenfalls eine erneute Olefin-Insertion in die Pd-H-Bindung des Hydrid-Komplexes in Abwesenheit einer Base beobachtet wurde.^{169,184} Bei den in der Gasphase entstandenen Produkt-Ionen lässt sich nicht eindeutig klären, ob es sich um [Pd(Dppp)(H)(DMB)]⁺ oder [Pd(Dppp)σ-(H-butenyl)]⁺ Komplex-Ionen handelt, da aus beiden unter Stoßaktivierung DMB freigesetzt werden kann (Abb. VI, Anhang B).

Während der aus der Carbopalladierung resultierende Komplex [Pd(Dppp)σ-(Ph-butenyl)]⁺ (**67a**) unter CID ausschließlich den Hydrid-Komplex **70** bildet, weisen die Stoßspektren der Komplexe **67b-1/67'b-1** einen zusätzlichen Hydrid-Komplex **71b-1** mit entsprechendem DMB-Addukt auf (Abb. 24, Seite 65). Dabei entspricht die *m/z*-Differenz beider Hydrid-Komplexe (bzw. beider Neutralverluste) formal genau der Massendifferenz zwischen einem Phenyl- und einem Aryl-Rest. Die Bildung der beiden Hydrid-Komplexe **70** und **71b-1** in den CID-Spektren von **67b-1/67'b-1** lässt sich nur durch den Austausch des Aryl-Liganden mit einer Phenyl-Gruppe des Phosphin-Liganden erklären. Ein solches Ar/Ph-*Scrambling* muss nach dem Transfer des [Pd(Dppp)(Ar)]⁺ (**64**) Komplex-Ions von der Lösung in die Gasphase stattfinden, da mittels ¹H{³¹P}, ³¹P{¹H}, NOESY, TOCSY und ¹H-³¹P-HMQC NMR-Analytik sichergestellt wurde, dass es in der Reaktionslösung zu keinem Ar/Ph-Austausch kommt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit einer NMR-Studie von Novak *et al.*, in der in einer verdünnten CDCl₃-Lösung von Pd(Dppp)(*p*-Tolyl)(I) (**62b**) bei Raumtemperatur ebenfalls kein Tolyl/Phenyl-Austausch beobachtet wurde.²⁰⁷ Insofern handelt es sich bei dem vorliegenden Ar/Ph-*Scrambling* um ein reines Gasphasen-Phänomen und, da die in der Ionenfalle gespeicherten Komplex-Ionen im Vakuum isoliert vorliegen, einen *intramolekularen* Prozess.

In Analogie zu den NMR-Studien^{202-205,207,208,210} gelöster Pd-Phosphin-Komplexe nimmt das Ausmaß an Ar/Ph-*Scrambling* in der Gasphase mit steigender Elektronendichte des Aryl-Liganden zu, wie der Vergleich der CID-Spektren von **67/67'** nahelegt (Abb. IV, Anhang B). Während jedoch in der kondensierten Phase Komplexe mit deaktivierten Aryl-Liganden (*para*-Substituenten -F, -CF₃) auch bei längerer Reaktionszeit oder höherer Temperatur wenig oder keinen Ar/Ph-Austausch zeigten,²⁰⁷ lässt sich dieser in der Gasphase auch bei Komplex-Ionen mit elektronenziehenden Aryl-Substituenten (*para*-Substituenten -COMe, -CF₃, -NO₂, Komplexe **64g-i**) beobachten. Die größere Ar/Ph-*Scrambling*-Effizienz im vorliegenden Experiment lässt sich auf mehrere mögliche Ursachen zurückführen: i) In der Gasphase liegen keine Lösungsmittel-Moleküle und Gegenionen vor, welche die Aryl-Migration und Bildung eines intermediären Phosphonium-Ions (*vide infra* und Kap. 2.3.1) durch Komplexierung bzw. Coulomb-Anziehung in der Lösung erschweren. ii) Im vorliegenden Experiment verläuft das Ar/Ph-*Scrambling* aufgrund des chelatisierenden

Dppp-Liganden *intramolekular*, während in der NMR-Studie die Migration deaktivierter Aryl-Liganden nur in Komplexen mit einzähligen Phosphin-Liganden untersucht wurde, in denen das *Scrambling* vermutlich *intermolekular* abläuft und daher mit einer ungünstigeren Entropie einhergeht.²⁰⁷ iii) Zudem muss die um ein bis zwei Größenordnungen höhere Empfindlichkeit der MS gegenüber der NMR-Spektroskopie berücksichtigt werden, da Komplexe mit migrierten deaktivierten Aryl-Liganden in Lösung möglicherweise in sehr geringer Konzentration unterhalb der NMR-Nachweisgrenze vorliegen.

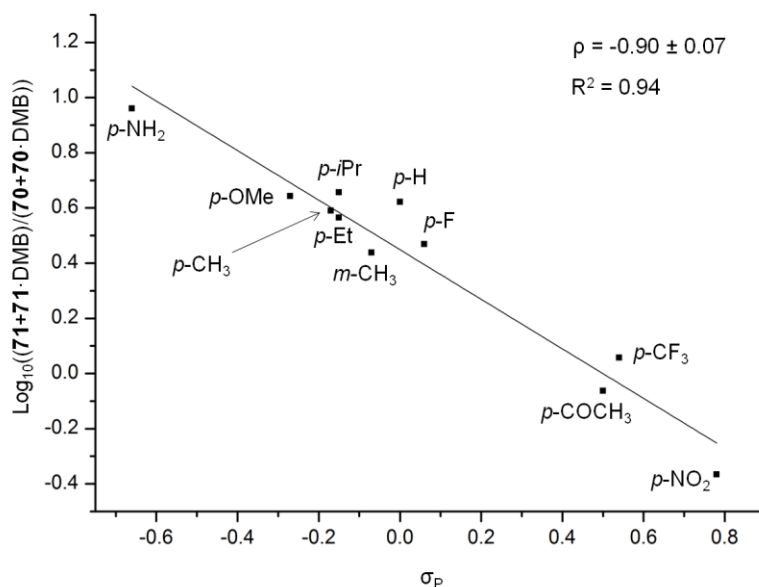
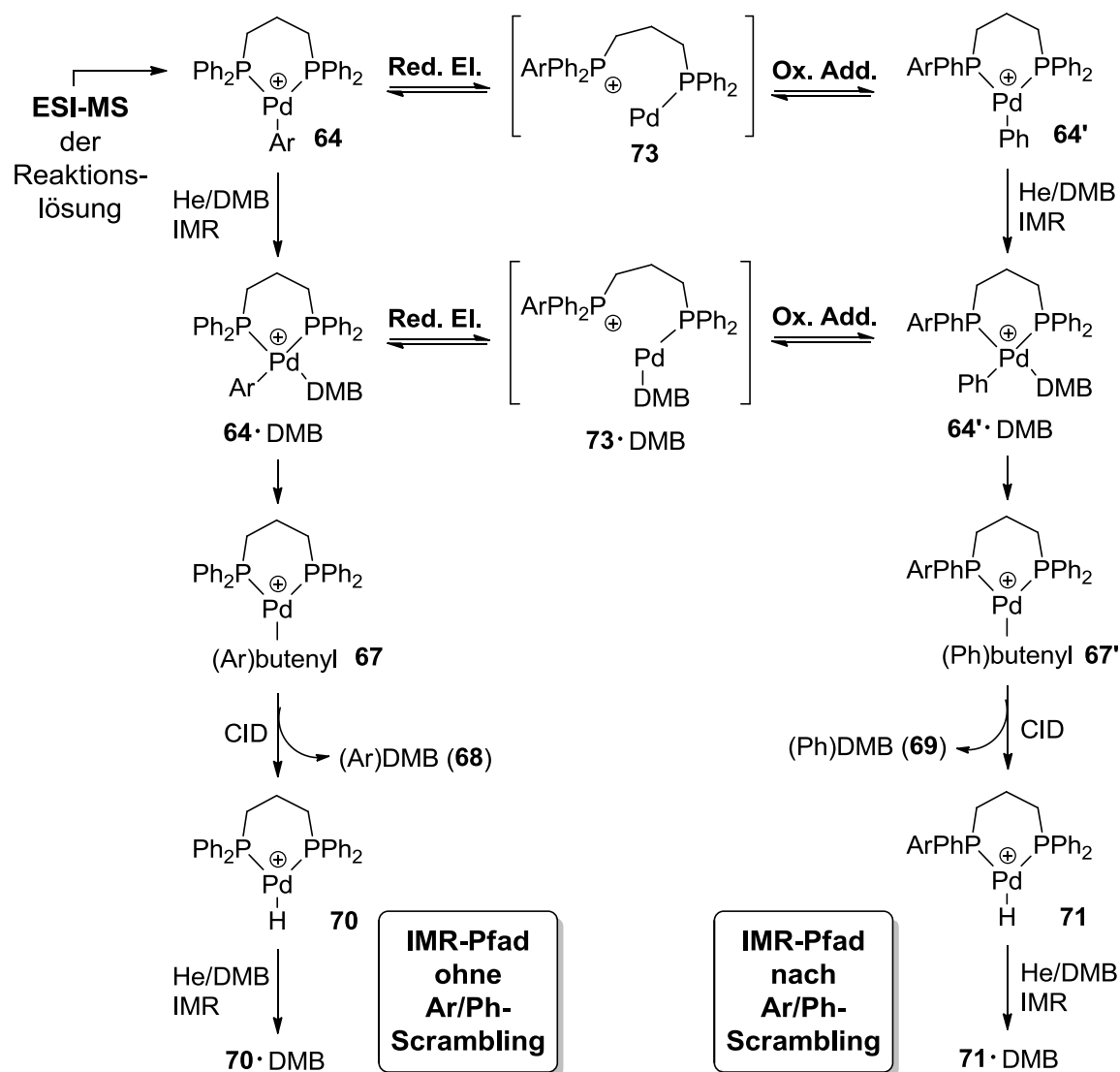


Abbildung 25. Log₁₀-Plot des Intensitäts-Quotienten (71+71·DMB)/(70+70·DMB) als Funktion des Hammett-Parameters σ_p (Reaktionszeit der IMR mit DMB: 100 ms).^{247,248} Für den Messpunkt *p*-H wurde das Ausmaß an Ar/Ph-*Scrambling* in [Pd(Dppp)(C₆D₅)]⁺ (**64I**) bestimmt.²⁴³

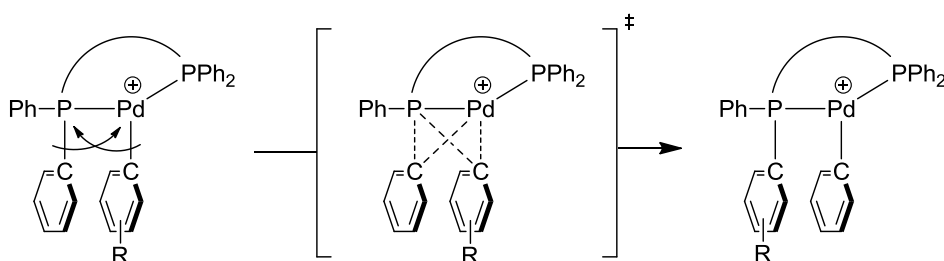
Um Rückschlüsse auf den Mechanismus des Ar/Ph-Austauschs zu ziehen, wurde das Ausmaß an Ar/Ph-*Scrambling* anhand der Signalintensitäten der im CID-Experiment von **67/67'** gebildeten Produkt-Ionen quantifiziert. Dabei wurde angenommen, dass die Bildung von [Pd(Dppp) σ -(Ar-butenyl)]⁺ (**67**) und [Pd(Dppp-Ar) σ -(Ph-butenyl)]⁺ (**67'**) durch DMB-Insertion mit gleicher oder sehr ähnlicher Geschwindigkeit abläuft, so dass die Quantifizierung des Ar/Ph-*Scramblings* davon nicht nennenswert beeinflusst wird. Im nächsten Schritt wurde der Logarithmus des Intensitäts-Quotienten (71+71·DMB)/(70+70·DMB) als Funktion des Hammett-Parameters σ_p der entsprechenden Aryl-Liganden aufgetragen (Abb. 25).^{247,248} Lineare freie Enthalpie-Beziehungen wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen auf ionische Systeme in der Gasphase angewendet.^{90,192,249-251} Die negative Steigung der Geradenanpassung ($\rho = -0.90$) in Abbildung 25 verdeutlicht, dass die positive Ladungsdichte in der Umgebung des Aryl-Rests im Verlauf der Ar/Ph-Austauschreaktion zunächst erhöht und die Reaktion von elektronenreichen Aryl-Liganden begünstigt wird. Dieses Ergebnis stützt den von Chenard,²⁰⁴ Novak²⁰⁷ und Grushin²⁰⁸ postulierten Ar/Ph-*Scrambling*-Mechanismus, der die Bildung eines intermediären Phosphonium-Ions vorsieht. Im vorliegenden Fall sind zwei Phosphonium-Ionen (**73** und

73·DMB) als Intermediate in der Ar/Ph-Austauschreaktion denkbar (Schema 23). Die Komplex-Ionen **64** können nach dem ESI-Transfer von der Reaktionslösung in die Gasphase unter reversibler Ar/Ph-Migration *via* Phosphonium-Ion **73** zu Komplex-Ion **64'** reagieren, sofern die aus dem ESI-Prozess und der Speicherung in der LTQ geringfügig erhöhte innere Energie der Ionen **64** dafür ausreichend ist.^{44,45,252,253} Alternativ können die Komplex-Ionen **64** erst das Olefin als π -Liganden addieren und anschließend einen Ar/Ph-Austausch über Phosphonium-Ion **73·DMB** unter Bildung der Komplex-Ionen **64'·DMB** eingehen. Die um die Assoziationsenthalpie^{78,245} erhöhte innere Energie der Ionen **64·DMB** sowie die Stabilisierung des Pd-Kerns in Phosphonium-Ion **73·DMB** durch einen zusätzlichen DMB-Liganden sprechen für diesen *Scrambling*-Mechanismus. Im Anschluss reagieren die π -Pd-DMB-Komplexe unter Carbopalladierung zu den σ -Pd-Aryl-butenyl-Komplexen **67** und **67'**, die unter CID-Bedingungen die MHR-Produkte (Ar)DMB (**68**) und (Ph)DMB (**69**) abspalten. Die gebildeten Hydrid-Komplexe **70** und **71** gehen erneute IMR mit DMB zu **70·DMB** und **71·DMB** ein.



Schema 23. Mittels IMR und CID initiierte MHR in der Gasphase und angenommener Ar/Ph-*Scrambling*-Mechanismus über die intermediären Phosphonium-Ionen **73** und **73·DMB** im Einklang mit der beobachteten linearen freien Enthalpie-Beziehung.^{204,207,208,243}

Ein alternativer Mechanismus für den intramolekularen Ar/Ph-Austausch in Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen wurde von Schröder *et al.* zur Erklärung der Fragmentierung ionischer $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_D)]^+$ (**35**, $\text{Ph}_D = \text{C}_6\text{D}_5$) Komplexe vorgeschlagen und beinhaltet die gleichzeitige Bindungsspaltung und -knüpfung von Pd-C- und C-P-Bindungen in einer σ -Bindungsmetathese (Reaktionspfad b in Schema 12, Seite 40).²¹³ Auf den vorliegenden Fall übertragen steht eine simultane Migration der Aromaten, in deren Verlauf die positive Ladungsdichte in der Umgebung des Aryl-Liganden erniedrigt wird (Schema 24), jedoch im Widerspruch zum ermittelten Hammett-Plot. Ferner ist für den Ar/Ph-Austausch ein zweischrittiger Mechanismus (oxidative Addition/reduktive Eliminierung) unter Bildung eines Pd(IV)-Intermediats denkbar (analog zu Reaktionspfad c in Schema 12, Seite 40). Dieser verlangt allerdings eine freie Koordinationsstelle am Pd-Zentrum, die nach DMB-Addition nicht mehr gegeben ist.



Schema 24. Alternativer Mechanismus des intramolekularen Ar/Ph-Austauschs mittels σ -Bindungsmetathese im Widerspruch zum ermittelten Hammett-Plot.²¹³

Es wurde beobachtet, dass das Ausmaß an Ar/Ph-*Scrambling* für manche Pd-Aryl-Phosphin-Komplexe bei längeren Reaktionszeiten der IMR von **64/64'** mit DMB variiert (Abb. VII, Anhang B). Die Hammett-Auftragung wird davon jedoch nicht entscheidend beeinflusst ($\rho = -0.79$ bei einer Reaktionszeit von 200 ms, Abb. VIII, Anhang B).

Bei Verwendung einzähniger Triphenylphosphin-Liganden in Anlehnung an die Arbeiten von Guo²¹² und Schröder²¹³ konnten nach oxidativer Addition die beiden Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ar})]^+$ (**74**) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{Ar})]^+$ (**75**) ($\text{Ar} = p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)Me}$ (**b**), $p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)CF}_3$ (**h**)) im ESI-MS Spektrum beobachtet werden, von denen nur letzterer mit DMB in der Gasphase reagierte. Auch hier wurden zwei ionische Hydrid-Komplexe im CID-Experiment des jeweiligen IMR-Produkts beobachtet, was auf einen vorausgegangenen intramolekularen Ar/Ph-Austausch hindeutet. Eine Quantifizierung des Ausmaßes an Ar/Ph-*Scrambling* war hier jedoch aufgrund zu komplexer Fragmentierungsmuster, in denen die Neutralverluste der MHR-Produkte nur eine untergeordnete Rolle spielten, nicht möglich (Abb. IX, Anhang B).

4.2.2 Kinetische und Substituenteneffekt-Analyse der Olefin-Insertion und β -Pd-H-Eliminierung

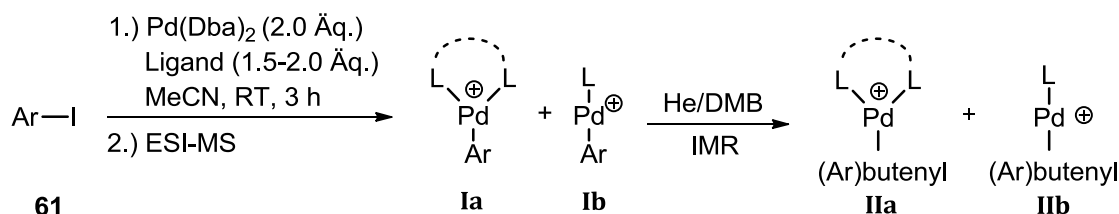
Das beobachtete Ar/Ph-*Scrambling* in $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{Ar})]^+$ (**75**) Komplex-Ionen (Kap. 4.2.1) unterbindet zwar nicht die Möglichkeit einer kinetischen Analyse von Olefin-Insertionen, erschwert jedoch deren Auswertung, da das Olefin sowohl in die Pd-C_{Ar}- als auch in die Pd-C_{Ph}-Bindung der Komplex-Ionen **64/64'** bzw. **75/75'** insertiert und erhaltene Geschwindigkeitskonstanten nicht auf eindeutige Vorläufer- und Produkt-Ionen bezogen werden können. Aus diesem Grund sollte ein ionischer Pd-Phosphin-Aryl-Komplex gefunden werden, der bei Speicherung in der Ionenfalle keine Aryl/Phenyl-Austauschreaktionen zeigt.

Da experimentelle und theoretische Studien belegen, dass Pd-Aryl-(Alkyl)phosphin-Komplexe eine geringere Tendenz zu Aryl/Alkyl-Austauschreaktionen aufweisen und Alkyl-Migrationen nur irreversibel vom Pd- zum P-Atom stattfinden,^{206,211,254} wurden im nächsten Schritt Alkyl-Phosphin-Liganden eingesetzt. Mit einem 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (Depe)-Liganden wurde tatsächlich kein Aryl/Ethyl-Austausch beobachtet. Jedoch zeigte das Fragmentierungsmuster des Olefin-Insertionsprodukts $[\text{Pd}(\text{Depe})\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**76**, Ar = *p*-(C₆H₄)NO₂) neben der Abspaltung des MHR-Produkts (**68i**) und mehrfacher Ethen-Abspaltung aus dem Depe-Liganden den Neutralverlust von DMB in geringer Intensität, was auf eine nicht vollständig abgelaufene Olefin-Insertion hindeutet (Abb. X, Anhang B).

Darüber hinaus wurden Tri-*n*-butylphosphin- und Triethylphosphit-Liganden getestet, bei deren Verwendung allerdings keine Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{P}(n\text{Bu})_3)_n(\text{Ar})]^+$ bzw. $[\text{Pd}(\text{P}(\text{OEt})_3)_n(\text{Ar})]^+$ (Ar = *p*-(C₆H₄)Me, *n* = 1, 2) aus oxidativer Addition mittels (+)ESI-MS detektiert werden konnten.

Mit Tricyclohexylphosphin (PCy₃) wurde schließlich ein Ligand gefunden, mit dem verschiedene $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77**) Komplex-Ionen erzeugt werden konnten, die kein Ar/Cy-*Scrambling* zeigten und eine vollständige DMB-Insertion zu den Produkt-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**78**) eingingen, die unter Stoßaktivierung den Hydrid-Komplex $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**) bildeten.

Die beobachteten Reaktivitäten der getesteten Pd-Phosphin-Komplexe in der oxidativen Addition mit Aryliodiden und anschließender DMB-Insertion sind in Schema 25 und Tabelle 2 zusammengefasst.



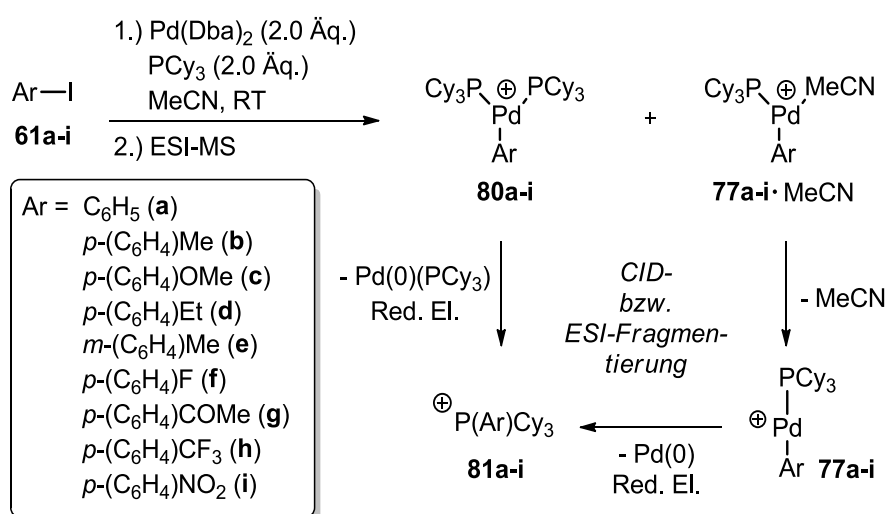
Schema 25. Screening ein- und zweizähliger Phosphin-Liganden in der oxidativen Addition der Aryliodide **61** an Pd(0) und in der Carbopalladierung der gebildeten Pd-Aryl-Komplex-Ionen **Ia** und **Ib** mit DMB (siehe auch Tab. 2).

Tabelle 2. Beobachtete (\checkmark) bzw. nicht gebildete (X) Komplex-Ionen **I** und **II** in dem in Schema 10 dargestellten Liganden-Screening (Ar/Ph = intramolekulares Ar/Ph-Scrambling).

Ligand (L,L bzw. L)	Oxidative Addition		DMB-Insertion	
	Ia	Ib	IIa	IIb
Dppp	\checkmark	---	\checkmark (Ar/Ph)	---
PPh ₃	\checkmark	\checkmark	X	\checkmark (Ar/Ph)
Depe	\checkmark	---	\checkmark (unvollständig)	---
P(<i>n</i> Bu) ₃	X	X	---	---
P(OEt) ₃	X	X	---	---
PCy ₃	\checkmark	\checkmark	X	\checkmark (kein Ar/Ph)

4.2.2.1 Olefin-Insertion: Reaktionskinetik und Substituenteneffekte

Die Aryliodide **61a-i** wurden mit Pd(Dba)₂ und PCy₃ in Acetonitril zur Reaktion gebracht. (Schema 26). Mittels ESI-MS konnten die ionischen Produkte der oxidativen Addition [Pd(PCy₃)_n(Ar)]⁺ (**77**: *n* = 1, **80**: *n* = 2) und [Pd(PCy₃)(Ar)(MeCN)]⁺ (**77**·MeCN) nach 2.5-4 h detektiert werden (Abb. 26, Seite 73).



Schema 26. Oxidative Addition der Aryliodide **61** an Pd(0) und Überführung der Komplex-Ionen **80** und **77**·MeCN in die Gasphase mittels ESI-MS. Die Ionen [Pd(PCy₃)(Ar)]⁺ (**77**) und P(Ar)Cy₃⁺ (**81**) stellen CID- und ESI-Fragmente von **80** und **77**·MeCN dar.

Ausgehend von den Ergebnissen in Kapitel 4.2.1 und dem für die vorliegenden Reaktionsbedingungen vorgeschlagenen neutralen MHR-Katalyse-Zyklus (Kap. 2.3)^{173,174,242} bilden sich die Komplex-Ionen **80** und **77**·MeCN dabei vermutlich aus den in Lösung vorliegenden Komplexen Pd(PCy₃)₂(Ar)(I) und Pd(PCy₃)(MeCN)(Ar)(I) durch Iodid-Verlust im ESI-Prozess (*in-source decay*). Die im (+)ESI-Full Scan-Massenspektrum beobachteten Ionen [Pd(PCy₃)(Ar)]⁺ (**77**) und P(Ar)Cy₃⁺ (**81**) treten dann vermutlich durch Fragmentierung in der ESI-Quelle auf, da beide zugleich CID-Fragmente der Komplex-Ionen **80** und

77·MeCN sind (Schema 26, Abb. XI und XII, Anhang B). Das CID-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77**) kennzeichnet sich durch eine intensive Fragmentierung des PCy_3 -Liganden, die die Neutralverluste von Cyclohexen (C_6H_{10}) und Cyclohexan (C_6H_{12}) beinhaltet, sowie das durch reduktive Eliminierung gebildete Phosphonium-Ion **81** (Abb. XIII, Anhang B). Letzteres fragmentiert bei Stoßaktivierung unter dreifacher, sukzessiver Abspaltung von Cyclohexen (Abb. XIV, Anhang B).

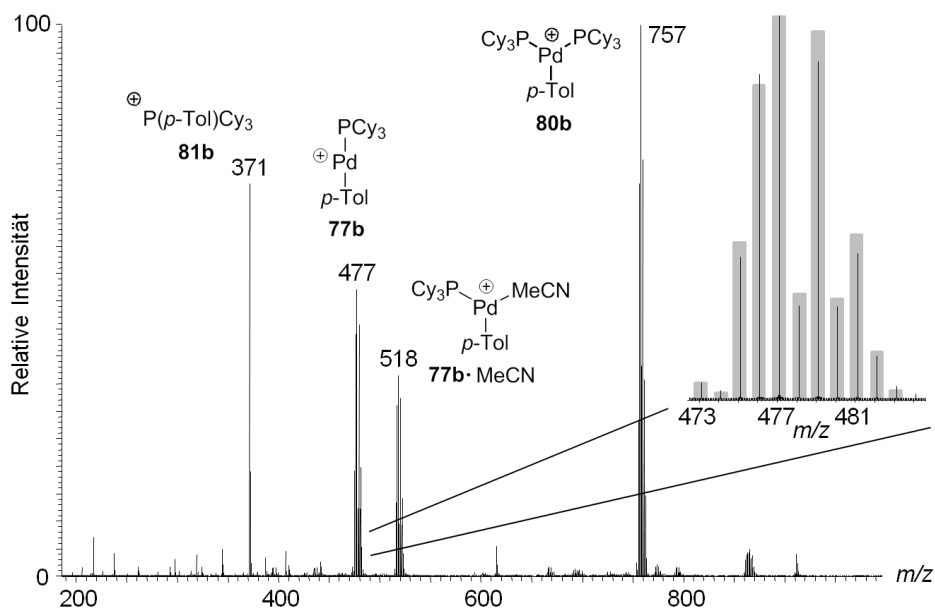
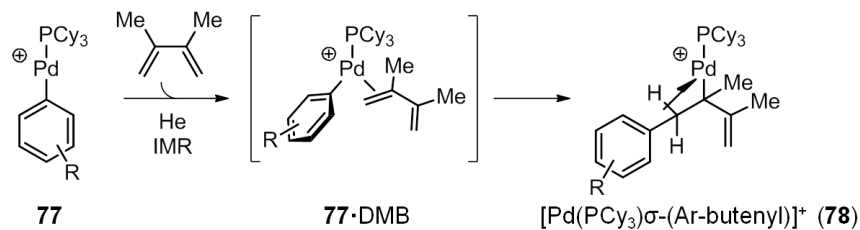


Abbildung 26. (+)ESI-MS einer Reaktionslösung aus *p*-Iodtoluol (**61b**, 1.0 Äq.), $\text{Pd}(\text{Dba})_2$ (2.0 Äq.) und PCy_3 (2.0 Äq.) in Acetonitril bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre (Vergrößerung: experimentell und rechnerisch bestimmtes Isotopenmuster von **77b**).

Im Gegensatz zu den Komplex-Ionen **77**·MeCN und **80** reagierten die in der LTQ selektierten Komplex-Ionen **77** mit DMB unter Bildung um 82 Da (C_6H_{10}) verschobener Addukt-Ionen **78** und geringfügiger Fragmentierung zu $\text{P}(\text{Ar})\text{Cy}_3^+$ (**81**) (Abb. 27). Unter CID-Bedingungen fragmentierten die Produkt-Ionen **78** ausschließlich zu dem ionischen Hydrid-Komplex **79**, der in weitere Sekundärfragmente zerfällt. Ein Neutralverlust von DMB wurde nicht beobachtet (Abb. 29, Seite 76). Gemäß der Fragmentierung der IMR-Produkt-Ionen **78** und den Überlegungen aus Kap. 4.2.1 ist anzunehmen, dass die IMR zwischen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77**) und DMB zur Olefin-Insertion und Bildung der ionischen σ -Komplexe $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma(\text{Arbutenyl})]^+$ (**78**) führt (Schema 27). Analog zu den bereits erwähnten DFT-Rechnungen für die Reaktion sterisch ungehinderter $\text{Pd}-\text{PH}_3$ -Komplexe mit Ethen ist dabei zu erwarten, dass die anfangs stattfindende Addukt-Bildung ($77 + \text{DMB} \rightarrow 77\cdot\text{DMB}$) mit einem Energiegewinn verbunden ist (vgl. Schema 22a, Seite 66).²⁴⁶ Neben der in Schema 27 eingezeichneten agostischen Wechselwirkung der C-H-Bindung des Alkenyl-Liganden sind weitere stabilisierende agostische Wechselwirkungen seitens der Cyclohexyl-Reste des Phosphin-Liganden in den Komplex-Ionen **77**, **77**·DMB und **78** denkbar.



Schema 27. IMR der Komplex-Ionen **77** mit DMB. Der CID-Charakterisierung der IMR-Produkt-Ionen und theoretischen Studien von Hall *et al.*²⁴⁶ zufolge ist anzunehmen, dass es bei der IMR zur Olefin-Insertion und zur Bildung der ionischen σ -Komplexe **78** kommt.

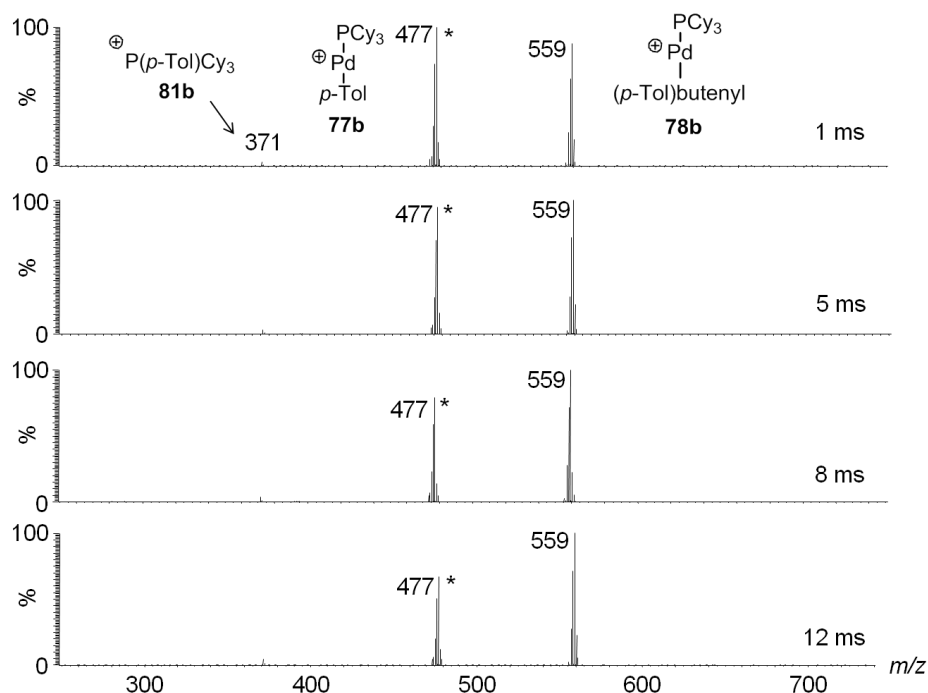


Abbildung 27. IMR zwischen Pd-Komplex-Ion **77b** und DMB bei verschiedenen Reaktionszeiten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Olefin-Insertion. Das Vorläufer-Ion wurde jeweils mit einem Stern markiert (selektierter Massenbereich 8 Da, etwa 10^{11} Moleküle DMB vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

Zur kinetischen Analyse des Olefin-Insertionsschritts wurden Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung der IMR zwischen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{Ar})]^+$ (**77**) und DMB bei den Reaktionszeiten 0.03-20 ms bestimmt und mittels Division durch die LTQ-DMB-Konzentration in Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung überführt (vgl. Kap. 4.1.5; Abb. XV, Anhang B). Die in geringer Intensität beobachteten Fragment-Ionen $\text{P}(\text{Ar})\text{Cy}_3^+$ (**81**) der Vorläufer-Ionen **77** wurden zu deren Intensität addiert, um unterschiedlich starke Fragmentierungen der verschiedenen Pd-Aryl-Komplexe **77** auszugleichen. Tabelle 3 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k , die jeweils Mittelwert vier unabhängiger Messungen bei verschiedenen Flussraten von Olefin und Helium sind. Die Standardabweichungen als Maß für die Präzision und Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen liegen im vorliegenden Fall etwas höher ($\leq 20\%$, Ausnahme Ar = Ph: 32%) als bei den $\text{S}_{\text{N}}2$ -Testreaktionen ($\leq 11\%$, Kap. 4.1.5) und zwischen publizierten Standardabweichungen von O'Hair *et al.* ($\leq 10\%$)⁵⁵ und Blanksby *et al.* ($\leq 100\%$).⁷⁹ Die im vor-

liegenden Experiment ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen alle in der Größenordnung $10^{-9}\cdot\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{Molekül}^{-1}$ und stimmen größtenteils bei einem angenommenen absoluten Fehler der Methode von $\pm 20\text{-}30\%$ ^{11,55} innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeit der betrachteten DMB-Insertion unempfindlich gegenüber elektronischen Effekten des Aryl-Liganden ist. In der Auftragung der logarithmierten k -Werte als Funktion des Hammett-Parameters σ_p zeigt sich dies in einer nicht-linearen Abhängigkeit der IMR-Rate von der Elektronendichte des Aryl-Liganden (Abb. 28).

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k der IMR von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77a-i**) mit DMB. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte aus vier unabhängigen Messungen bei verschiedenen Flussraten von Olefin und Helium. Der angegebene Fehler stellt die Standardabweichung dar.

Ar	k [$10^{-9}\cdot\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{Molekül}^{-1}$]
C_6H_5 (a)	3.1 ± 1.0
<i>p</i> -(C_6H_4)Me (b)	1.8 ± 0.2
<i>p</i> -(C_6H_4)OMe (c)	1.5 ± 0.1
<i>p</i> -(C_6H_4)Et (d)	2.2 ± 0.1
<i>m</i> -(C_6H_4)Me (e)	1.9 ± 0.2
<i>p</i> -(C_6H_4)F (f)	1.5 ± 0.2
<i>p</i> -(C_6H_4)COMe (g)	2.0 ± 0.4
<i>p</i> -(C_6H_4)CF ₃ (h)	1.6 ± 0.3
<i>p</i> -(C_6H_4)NO ₂ (i)	2.0 ± 0.2

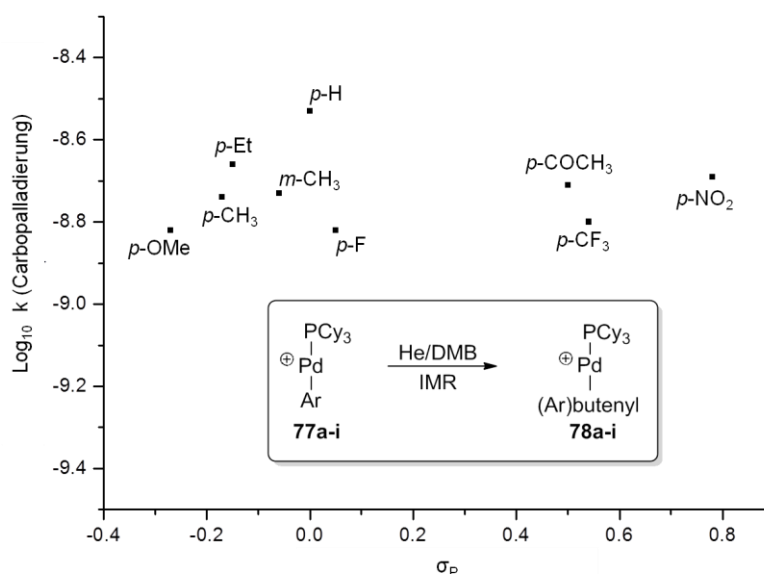


Abbildung 28. Log₁₀-Plot der Geschwindigkeitskonstanten des DMB-Insertionsschritts als Funktion des Hammett-Parameters σ_p .^{247,248}

4.2.2.2 β -Pd-H-Eliminierung: Substituenteneffekte

Die Stoßaktivierung der IMR-Produkt-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**78**) lieferte für alle verwendeten Aryl-Liganden komplexe Fragmentierungsmuster mit gleichen Fragment-Ionen unterschiedlicher Intensität (Abb. 29 und Abb. XVI, Anhang B). Darin kann das Fragment-Ion bei m/z 387 dem Hydrid-Komplex $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**) zugeordnet werden, der nach Abspaltung des MHR-Produkts (Ar)DMB (**68**) gebildet wird.

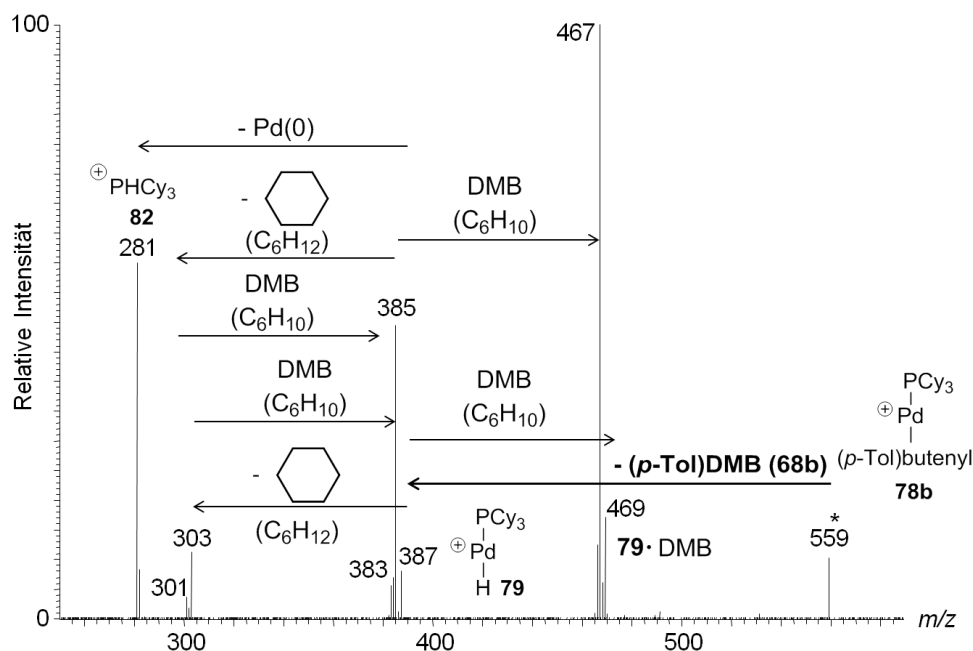
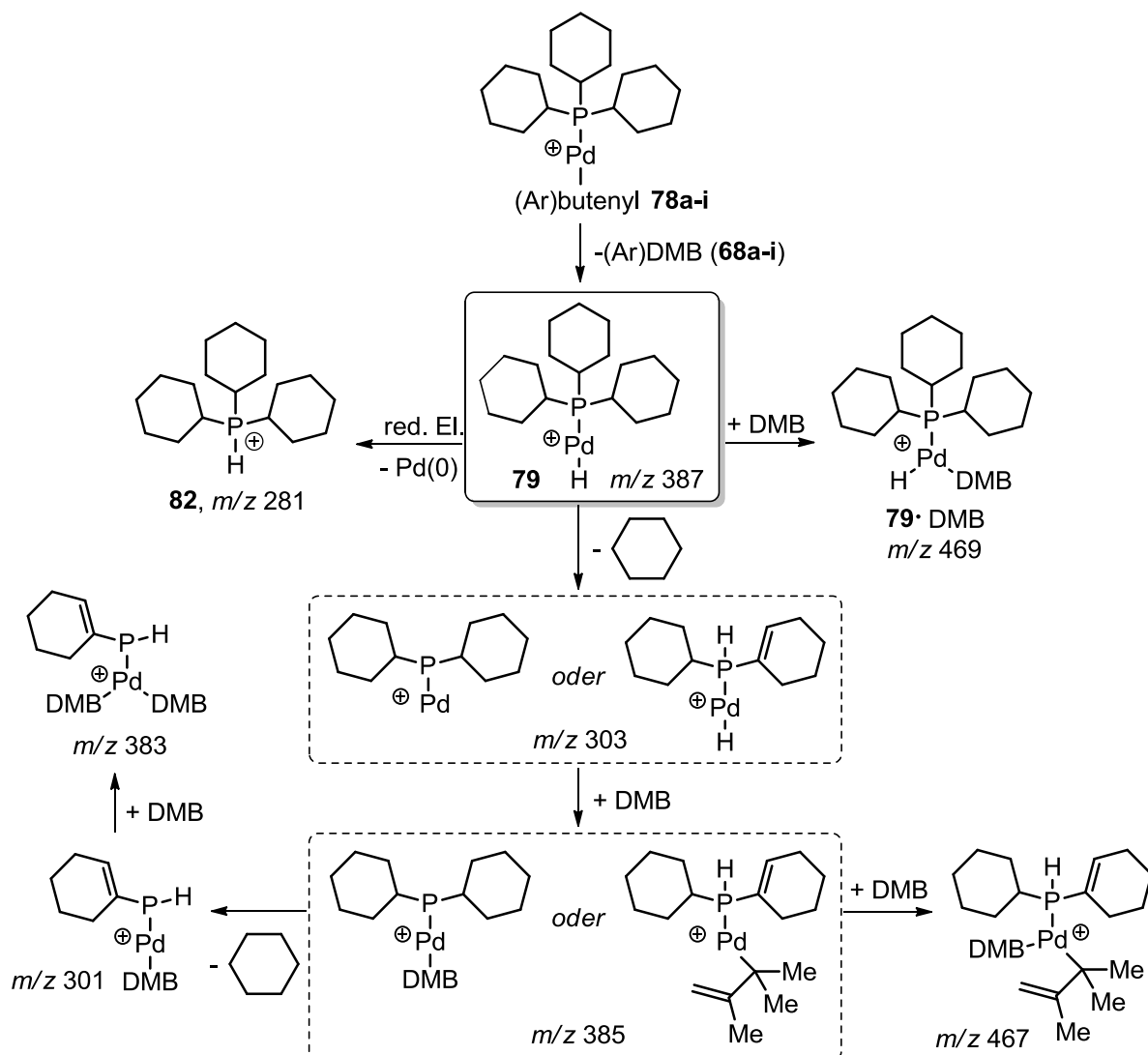


Abbildung 29. CID-initiierte β -Pd-H-Eliminierung aus Komplex-Ion **78b** in einem MS^3 -Produkt-Ionen-Experiment und angenommene Sekundär-Fragmentierung von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**) in Anwesenheit von DMB. Das Vorläufer-Ion wurde monoisotopisch selektiert und ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Basierend auf den MS^4 -Produkt-Ionen-Experimenten der Fragment-Ionen bei m/z 281, 385 und 467 (Abb. XVII-XIX, Anhang B), sowie den beobachteten Fragmentierungsmustern von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_3(\text{Ar})]^+$ (**77**) und $\text{P}(\text{Ar})\text{Cy}_3$ (**81**) lässt sich das Auftreten der übrigen Fragment-Ionen durch nachfolgende Fragmentierungen aus dem Hydrid-Komplex **79** erklären (Schema 28). CID-Sekundär-Fragmentierungen werden in Quadrupol-Ionenfallen üblicherweise nur bei Breitband-Aktivierung^{49,50} oder sehr hohen Anregungsenergien beobachtet (Kap. 2.1.3).^{48,51} Die im vorliegenden CID-Experiment auch bei geringen Stoßenergien beobachtete Sekundär-Fragmentierung ist sicherlich auf den instabilen Charakter des gebildeten Primär-Fragment-Ions $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**) zurückzuführen. Aufgrund geringer Liganden-Stabilisierung und einem damit verbundenen Elektronendefizit am Pd-Zentrum weist der ionische 12 VE-Komplex ein hohes Bestreben zur stabilisierenden Addukt-Bildung mit DMB bzw. zur Fragmentierung zu stabileren Fragment-Ionen auf.

So können die Ionen **79**·DMB (m/z 469) und **82** (m/z 281) auf eine erneute IMR von Hydrid-Komplex **79** mit DMB bzw. die reduktive Eliminierung von Pd(0) aus **79** zurückgeführt werden (Schema 28). Die CID-Charakterisierung von PHCy_3^+ (**82**) (Abb. XVII, Anhang B)

zeigte zwei aufeinanderfolgende Cyclohexen-Neutralverluste analog dem Fragmentierungsmuster von $P(p\text{-Tol})\text{Cy}_3$ (**81b**, Abb. XIV, Anhang B). Weiterhin ist die Bildung des Fragment-Ions bei m/z 303 durch Cyclohexan-Abspaltung aus Hydrid-Komplex **79** plausibel, da C_6H_{12} -Neutralverluste auch in den CID-Experimenten der Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77**) beobachtet wurden (Abb. XIII, Anhang B). Die denkbaren Strukturen des Fragment-Ions bei m/z 303 verfügen über eine noch geringere Liganden-Stabilisierung als Hydrid-Komplex **79**, was die Addukt-Bildung mit DMB zu dem Komplex-Ion bei m/z 385 begünstigt. Aus diesem bilden sich dann die übrigen Fragment-Ionen durch Reaktion mit DMB (m/z 467), Cyclohexen-Neutralverlust (m/z 301) bzw. Cyclohexen-Neutralverlust und Reaktion mit DMB (m/z 383) im Einklang mit MS^4 -Produkt-Ionen-Experimenten der Ionen bei m/z 385 und m/z 467 (Abb. XVIII und XIX, Anhang B).



Schema 28. Angenommene stoßinduzierte Fragmentierung der Komplex-Ionen **79** basierend auf CID-Charakterisierungen von **79** sowie den Fragment-Ionen bei m/z 281, m/z 385 und m/z 467. Die dargestellten Strukturen sind experimentell nicht belegt und dienen lediglich der Illustration des vorgeschlagenen Fragmentierungspfads.

Vorausgesetzt, dass sämtliche CID-Fragmente von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**78**) dem gleichen Fragmentierungskanal, d.h. der Eliminierung des MHR-Produkts und Bildung des Hydrid-Komplexes $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**), entstammen, gibt das Intensitätsverhältnis von Vorläufer-Ion zu Fragment-Ionen (im Folgenden V/F) das Ausmaß wieder, zu dem die β -Eliminierung stattgefunden hat. Um den Einfluss elektronischer Effekte des Aryl-Liganden auf die β -Eliminierung zu analysieren, wurden die CID-Experimente von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ar-butenyl)}]^+$ (**78a-i**) unter exakt gleichen experimentellen Bedingungen (bzgl. Stoßenergie, Reaktionszeiten für Selektion und Stoßanregung, DMB-Konzentration in der LTQ) durchgeführt. Der qualitative Vergleich der CID-Spektren zeigt, dass die gebildeten Hydrid-Komplexe **79** in den MS^3 -Produkt-Ionen-Spektren von **78g-i** verglichen mit den übrigen Stoßspektren eine verminderte Intensität ($\leq 3\%$) und intensivere Sekundär-Fragmentierung aufweisen (Abb. XVIf-h, Anhang B). Dies deutet darauf hin, dass die Abspaltung des MHR-Produkts aus den Pd-Aryl-Komplexen mit EWG **78g-i** mit einem größeren Energiegewinn einhergeht, der sich in einer erhöhten inneren Energie der in diesen CID-Experimenten gebildeten Hydrid-Komplexen **79** niederschlägt und so in einer verstärkten Sekundär-Fragmentierung dieser Ionen resultiert. Da die Pd-H-Eliminierung identische Produkt-Ionen bildet, ergibt sich für die Pd-Aryl-Komplexe mit EWG dann ein höherer Energiegewinn bei der Produkt-Abspaltung, wenn diese energetisch höher liegen als jene Pd-Aryl-Komplexe mit elektronenreichen Aryl-Liganden. Dies ist in Anbetracht des Elektronendefizits in den Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ar})]^+$ (**77**) wahrscheinlich, da Aryl-Liganden mit EWG zu einer weiteren Destabilisierung der Komplex-Ionen führen.

Bei der Quantifizierung der V/F-Werte sind insbesondere zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen. Zum einen zeigten Vorversuche, dass bei jeder verwendeten Kollisionsenergie manche Vorläufer- oder Fragment-Ionen in so geringer Intensität auftraten ($\leq 2\%$), dass deren schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis eine Quantifizierung erschwerte. Zum anderen muss bedacht werden, dass die effektiven Anregungsenergien für Vorläufer-Ionen unterschiedlicher Größe trotz Verwendung gleicher CID-Energien geringfügig variieren. Dies ist eine direkte Folge aus der Stoßaktivierung mittels *slow heating* (Kap. 2.1.3), da verschieden große Moleküle eine unterschiedliche Anzahl an Freiheitsgraden besitzen, auf die Energie verteilt werden kann. Bei Anregung im gleichen Zeitfenster bedarf daher das Brechen energetisch gleicher Bindungen in einem größeren Molekül einer höheren Stoßenergie. Für CID-Experimente, bei denen verschiedene Vorläufer-Ionen mit gleicher Kollisionsenergie aktiviert werden, lassen sich nach Crowe und Brodbelt die effektiven Energien in Abhängigkeit der Anzahl an Freiheitsgraden N in den entsprechenden Vorläufer-Ionen abschätzen (Gl. 19, n : Anzahl der Atome im Vorläufer-Ion).^{255,256}

$$\frac{E_{\text{Komplex}}}{E_{\text{Ref}}} = \frac{N_{\text{Ref}}}{N_{\text{Komplex}}} \quad \text{mit } N = 3n - 6 \quad (\text{Gl. 19})$$

Die Kollisionsenergie in *Thermo Fisher* Quadrupol-Ionenfallen beinhaltet mit der *Normalized Collision Energy* (NCE) bereits einen Korrekturfaktor, der den unterschiedlich großen effektiven CID-Energien von Molekülen mit unterschiedlicher Atomanzahl entgegenwirkt (Gl. 20).²⁵⁷⁻²⁵⁹

$$\frac{E_{Komplex}}{E_{Ref}} = \frac{0.000044 \cdot (m/z_{Komplex}) + 0.0081}{0.000044 \cdot (m/z_{Ref}) + 0.0081} \quad (\text{Gl. 20})$$

Eine exakte Verrechnung beider Ansätze ist allerdings schwierig, da der erste auf der Anzahl an Freiheitsgeraden und der zweite auf dem m/z -Verhältnis der Vorläufer-Ionen basiert. Führt man die Korrektur exemplarisch für die Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ph-butenyl)}]^+$ (**78a**) und $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(}p\text{-Tol-butenyl)}]^+$ (**78b**) aus, berechnet sich das Verhältnis $E_{p\text{-Tol}}/E_{\text{Ph}}$ zu 0.97 (Gl. 19) bzw. 1.02 (Gl. 20). Dies legt nahe, dass die verwendeten NCE den Unterschied in effektiven Energien nicht vollständig kompensieren, den hieraus erwachsenen Fehler aber verkleinern. Zum absoluten Fehler des Experiments addieren sich weiterhin systematische Fehler (Olefin- und Helium-Partialdruck in der LTQ, vgl. Kap. 4.1.4), die sich trotz gleicher experimenteller Parameter nicht vollständig ausgleichen.

Zur Bestimmung des V/F-Wertes wurde im entsprechenden CID-Spektrum der Quotient der Intensität des Vorläufer-Ions und der Summe der Fragment-Ionen bei m/z 281, 301, 303, 383, 385, 387, 467 und 469 gebildet (Schema 28, Seite 77). Die V/F-Quotienten sind jeweils der Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen, deren relativer Fehler (Standardabweichung) sich als gering erwies.

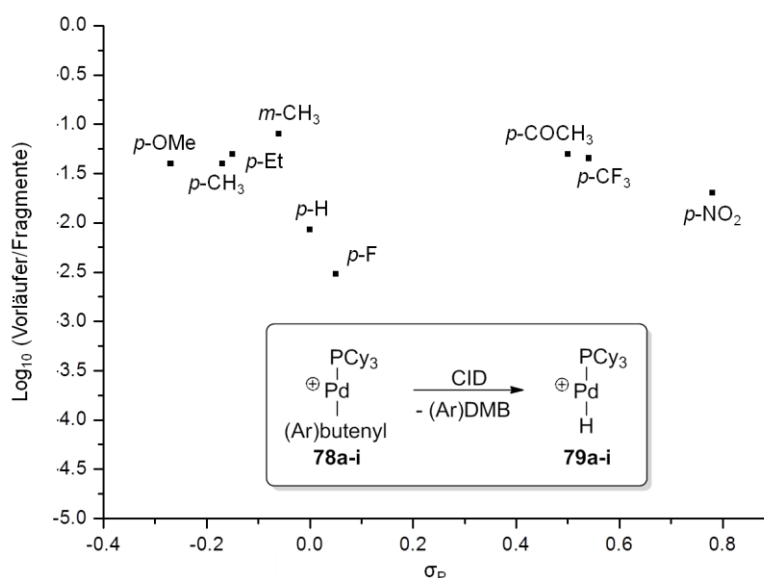


Abbildung 30. \log_{10} -Plot des V/F-Quotienten als Funktion des Hammett-Parameters σ_p .^{247,248}

Die Auftragung der logarithmierten V/F-Werte als Funktion des Hammett-Parameters σ_p zeigt, dass das Ausmaß der β -Eliminierung nach keinem eindeutigen Trend von den elektronischen Eigenschaften des Aryl-Liganden abhängt (Abb. 30). Für die Ionen **78b-e** und

78g-h wurden gleiche V/F-Quotienten bzw. Werte in der gleichen Größenordnung gefunden, die sicherlich innerhalb des absoluten Fehlers des Experiments (*vide supra*) übereinstimmen. Die V/F-Werte der Komplex-Ionen **78a**, **78f** und **78i** (*p*-H, *p*-F und *p*-NO₂ in Abb. 30) sind weniger aussagekräftig, da diese aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses der Vorläufer-Ionen gewiss mit einem bedeutend größeren Fehler versehen sind (Abb. XVIa, XVIe und XVIIh, Anhang B).

4.2.2.3 Fazit zur DMB-Insertion und β -Pd-H-Eliminierung in der Gasphase

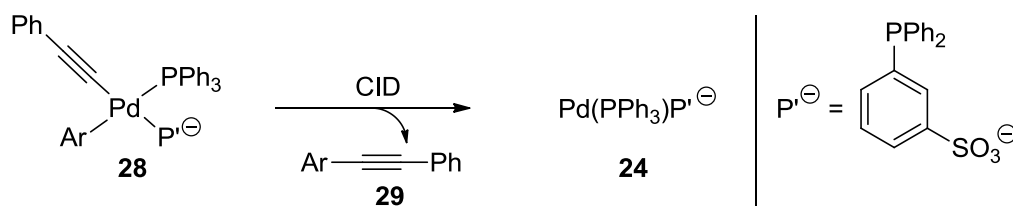
Das Katalysatorsystem Pd(0)/PCy₃ erlaubte die unabhängige Untersuchung der Elementarschritte Olefin-Insertion und β -Eliminierung als Teil der MHR *para*-substituierter Iodbenzole mit DMB unter Vermeidung von Aryl/Alkyl-Austauschreaktionen.

Die Carbopalladierung, d.h. die IMR zwischen [Pd(PCy₃)(Ar)]⁺ (**77**) und DMB zu [Pd(PCy₃) σ -(Ar-butenyl)]⁺ (**78**) Komplex-Ionen, lief ohne Aktivierungsenergie in der *quasi*-thermischen Umgebung der LTQ ab. Der Pd-H-Eliminierungsschritt dagegen bedurfte der Zufuhr von Stoßenergie. Beide Beobachtungen stehen im Gegensatz zu vielen MHR in Lösung, in denen die Carbopalladierung als langsamer und geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen wird und in denen die aus der Olefin-Insertion gewonnenen σ -Pd-Alkyl-Komplexe üblicherweise nicht isoliert werden können, da diese, sofern sie β -H-Atome aufweisen, umgehend durch Pd-H-Eliminierung zu einem Pd-Hydrid-Komplex und dem MHR-Produkt abreagieren.^{157,165} Die umgekehrte Reaktivität des vorliegenden Gasphasen-Experiments lässt sich unter Betrachtung der im Experiment gebildeten 12 VE-Komplexe [Pd(PCy₃)(Ar)]⁺ (**77**), [Pd(PCy₃) σ -(Ar-butenyl)]⁺ (**78**) und [Pd(PCy₃)(H)]⁺ (**79**) verstehen, die sich in ihrem großen Elektronendefizit am jeweiligen Pd-Zentrum drastisch von den entsprechenden 16 VE-Komplexen des postulierten ionischen Katalyse-Zyklus in Lösung unterscheiden (Schema 6, Seite 36). So haben die Komplex-Ionen [Pd(PCy₃)(Ar)]⁺ (**77**) ein großes Bestreben zur Reaktion mit DMB, da diese zu einer zusätzlichen Liganden-Stabilisierung führt. Zudem ist die sterische Hinderung für einen Olefin-Angriff in den 12 VE-Komplexen **77** geringer als in den entsprechenden 16 VE-Komplexen in Lösung, die jeweils über zwei weitere Liganden verfügen. Dass die Pd-H-Eliminierung in der Gasphase der Energiezufuhr bedarf, ist vermutlich auf den instabilen Charakter von Komplex-Ion [Pd(PCy₃)(H)]⁺ (**79**) zurückzuführen, der durch die beobachtete Sekundär-Fragmentierung und die Tatsache, dass sich dieses Ion nicht in der Gasphase selektieren ließ, belegt ist. Grund für den instabilen Charakter ist sicherlich eine noch geringere Liganden-Stabilisierung des Pd-Zentrums verglichen mit den Komplex-Ionen [Pd(PCy₃) σ -(Ar-butenyl)]⁺ (**78**).

Die experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass im untersuchten System sowohl die Geschwindigkeit der Carbopalladierung als auch das Ausmaß der β -Eliminierung weitgehend unempfindlich gegenüber elektronischen Effekten des Aryl-Liganden ist. Um wirkliche Rückschlüsse auf die Mechanismen der beiden durchgeführten Elementarschritte ziehen zu können, sind jedoch weitere Studien nötig, die eine Untersuchung der elektronischen Effekte des Olefins beinhalten. Darüber hinaus ist die Analyse sterischer

Einflüsse unter Verwendung *ortho*-, *meta*- oder di-substituierter Aryl-Liganden und sterisch anspruchsvoller Olefine interessant. DFT-Rechnungen zu den Strukturen und Energien der Komplex-Ionen $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Ph})]^+$ (**77a**), **77a**-DMB, $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)\sigma\text{-(Ph-butenyl)}]^+$ (**78a**), $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})(\text{Ph-DMB})]^+$ (**83a**) und $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{H})]^+$ (**79**) werden z. Zt. von Dipl.-Chem. Joseph Held (Arbeitsgruppe Prof. Michael Dolg, Universität zu Köln) angefertigt.

Eine analoge CID-initiierte reduktive Eliminierung in der Gasphase wurde von McIndoe *et al.* untersucht (Schema 29 und Schema 8a, Seite 38). Dabei wurde das Ausmaß der Reaktion anhand der Signalintensitäten der Komplex-Ionen **28** und **24** bestimmt und es zeigte sich, dass Aryl-Liganden mit EDG die Eliminierung begünstigen. Zwar ist der beobachtete, geringe elektronische Einfluss des Aryl-Liganden (Hammett-Plot mit $\rho = -0.5$) angesichts der in Kap. 4.2.2.2 erwähnten Fehler des Experiments mit gewisser Vorsicht zu betrachten, zumal in dieser Studie keine normalisierten Stoßenergien (analog der NCE) verwendet wurden und insofern keine Kompensation der geringfügig verschiedenen effektiven Stoßenergien stattfand. Nichtsdestotrotz verdeutlicht auch diese Studie, dass das Ausmaß einer CID-Eliminierung in Abhängigkeit elektronischer Effekte des Aryl-Liganden im Vorläufer-Komplex-Ion untersucht werden kann.

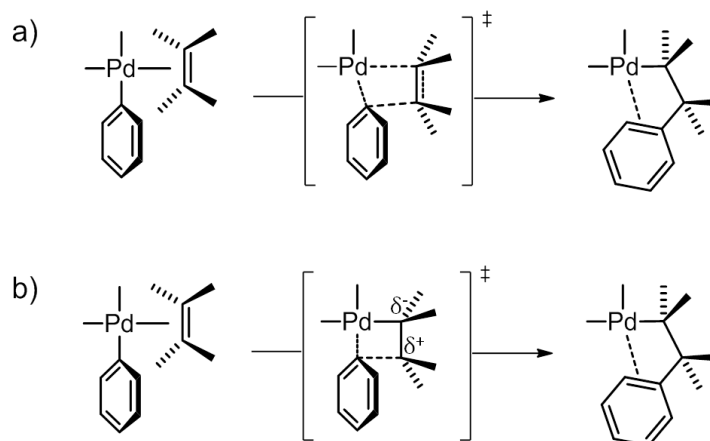


Schema 29. CID-initiierte reduktive Eliminierung von Aryl-Phenylacetylen **29** aus Komplex-Ion **28** in der Gasphase (vgl. Schema 8a, Seite 38).¹⁹²

Ein direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse zwischen β -Eliminierung und reduktiver Eliminierung in der Gasphase ist aufgrund der unterschiedlichen Eliminierungsmechanismen schwierig. Übertragen auf mechanistische Studien in Lösung decken sich die experimentellen Befunde mit der Annahme, dass es sich bei der β -Eliminierung um einen konzertierten Prozess handelt, der einen viergliedrigen Übergangszustand mit geringer Ladungstrennung durchläuft.¹⁵⁷ Diese Annahme stützt sich auf theoretische Untersuchungen, denen zufolge die β -Pd-H-Eliminierung als *syn*-Prozess von einem σ -Pd-Komplex mit starker agostischer Wechselwirkung zwischen C_β -H-Bindung und Pd-Zentrum ausgeht.^{167,260}

Für die Carbopalladierung wurde ebenfalls ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen, der einen viergliedrigen Übergangszustand mit geringer Ladungstrennung beinhaltet (Schema 30a).^{157,260,261} Daneben gibt es experimentelle Ergebnisse, die für einen Übergangszustand mit positiver Ladungskonzentration am Olefin sprechen (Schema 30b).¹⁶⁸ Im Einklang mit diesen Ergebnissen fanden Van Leeuwen *et al.* einen Hammett-Plot mit negativer Steigung ($\rho = -1.5$) für die MHR *para*-substituierter Iodbenzole mit Styrol, in denen die Olefin-Insertion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen wurde.¹⁹⁵ Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sprechen für eine geringe

Ladungstrennung im Übergangszustand der DMB-Insertion an die Pd-Komplex-Ionen **77** (entsprechend Schema 30a).

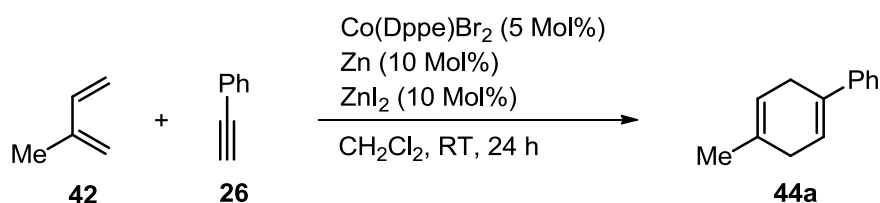


Schema 30. Carbopalladierung mit einem viergliedrigen Übergangszustand mit a) geringer Ladungstrennung¹⁵⁷ und b) positiver Ladungskonzentration am Olefin.¹⁶⁸

4.3 Mechanistische Studien Kobalt(I)-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase

4.3.1 Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$, Zn, ZnI_2

Mit dem von Hilt *et al.* entwickelten Kobalt-Katalysatorsystem aus $\text{Co}(\text{L,L})\text{Br}_2$ (L,L = Diphosphin oder Diimin), Zink und Zinkiodid lassen sich neutrale DAR zwischen Dienen und Alkinen effizient katalysieren (Kap. 2.4). Bei Verwendung des Dppe-Liganden wird dabei das 1,4-substituierte Cyclohexadien **44a** („Para“-Produkt) mit hoher Regioselektivität erhalten (Schema 31).²³²



Schema 31. Kobalt(I)-katalysierte DAR von Isopren (**42**) und Phenylacetylen (**26**). Bei Verwendung des Dppe-Liganden wird das 1,4-substituierte Cyclohexadien **44a** („Para“-Produkt) in hoher Regioselektivität gebildet (vgl. Kap. 2.4).²³²

4.3.1.1 Charakterisierung der Kobalt-Dppe-Komplexe in Reaktionslösung

Als Ausgangspunkt der Studie wurde eine 10^{-5} M Lösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ in Acetonitril mittels (+)ESI-MS analysiert. Das entsprechende *Full Scan*-Massenspektrum zeigte das Komplex-Ion $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(\text{Br})]^+$ (**84**) als Basis-Ion neben weiteren $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexen mit einem zusätzlichen Solvens- oder Dppe-Liganden (**84**·MeCN und **85**, Abb. 31a). Komplex-Ion **84** wurde anhand der exakten Ionenmasse identifiziert, sowie dem Vergleich von rechnerisch und experimentell bestimmtem Isotopenmuster, das die Anwesenheit eines Brom-Atoms im Komplex belegte. Die CID-Charakterisierung von **84** zeigte Neutralverluste von Ethen, Bromwasserstoff, Phenylbromid und $\text{Co}(\text{Br})(\text{Ph})$, die auf die Fragmentierung bzw. Abspaltung des Dppe- und Bromid-Liganden zurückzuführen sind und mit der zugeordneten Struktur des Vorläufer-Ions konform gehen (Abb. I, Anhang C). Die CID-Fragment-Ionen bei m/z 293, 321, 352 und 428 traten ebenfalls als ESI-Fragmente im (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum auf (*in-source decay*).

Zur Untersuchung der postulierten *in situ* Reduktion von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ zu einer $\text{Co}(\text{I})$ -Spezies (Kap. 2.4) wurde $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ mit Zink und Zinkiodid in THF nach dem etablierten Protokoll von Hilt *et al.* zur Reaktion gebracht (Schema 32, Seite 85).^{224,262} Das (+)ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung nach 2 h zeigte ein Signal bei m/z 457, das dem $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex-Ion $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) anhand der exakten Ionenmasse zugeordnet werden konnte (Abb. 31b). Das Isotopenmuster des Ions bestätigte zudem, dass dieses kein Br- oder Zn-Atom enthält und stimmte mit der berechneten Isotopenverteilung von **86** überein. Die in MS^2 - und MS^3 -Produkt-Ionen-Experimenten von Komplex-Ion **86** beobachteten Fragment-Ionen, die u. a. durch die Neutralverluste von Ethen und Benzol gebildet werden,

können der Fragmentierung des Dppe-Liganden zugeordnet werden (Abb. IIa, Anhang C). Neben $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) traten $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})_2]^+$ (**87**), oxidierte Co(I)-Spezies, der ionische Zn-Komplex **88** und ESI-Fragmente (Ionen bei m/z 429, 321) im (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum auf.

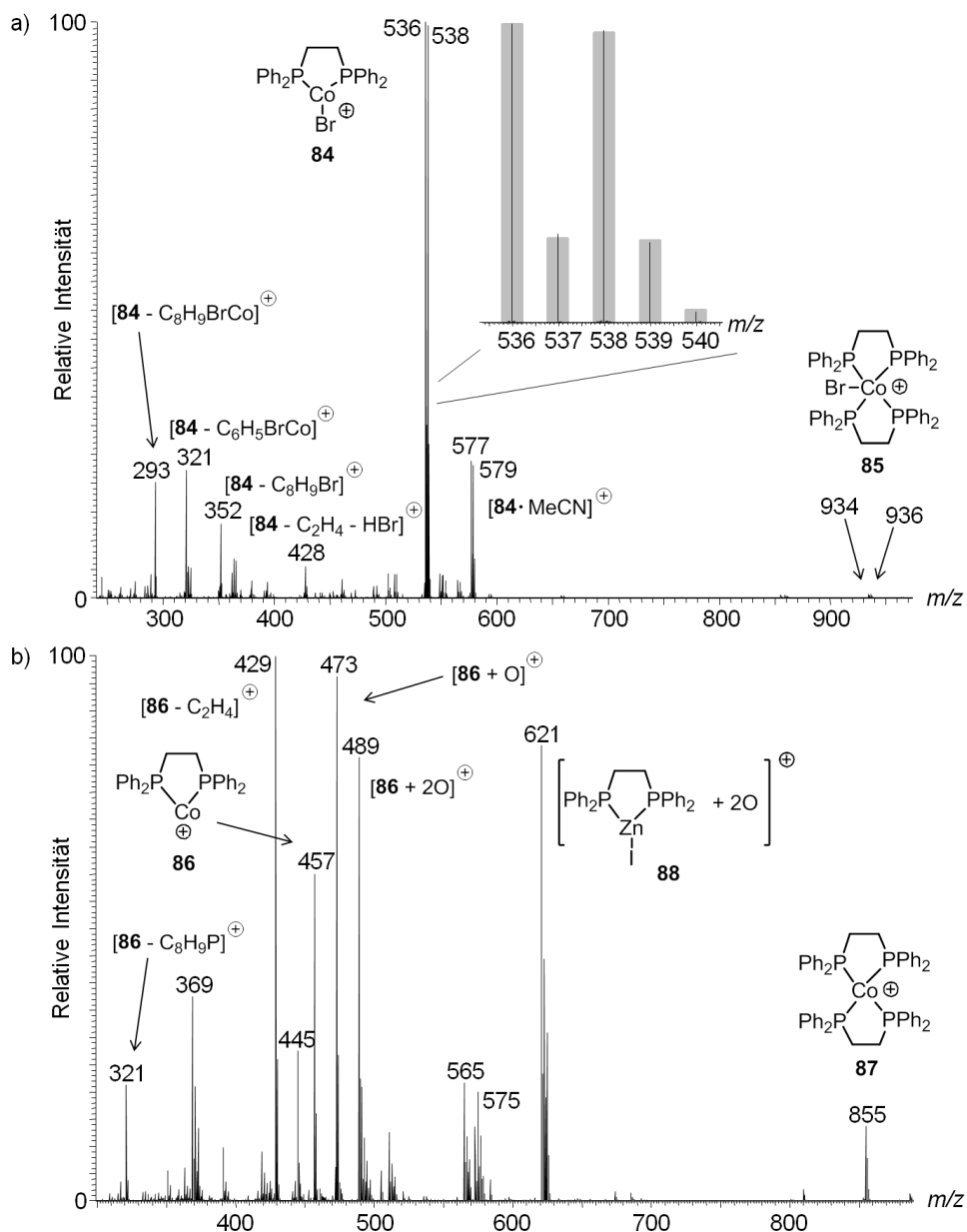
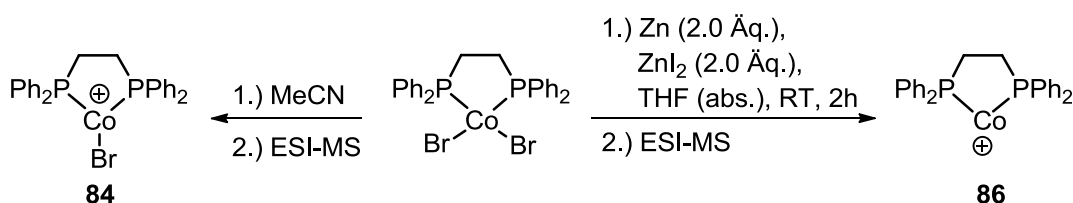


Abbildung 31. a) (+)ESI-MS einer Lösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ in Acetonitril (Vergrößerung: experimentell und rechnerisch bestimmtes Isotopenmuster von **84**), b) (+)ESI-MS einer Reaktionslösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$, Zn (2.0 Äq.) und ZnI_2 (2.0 Äq.) in THF unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur nach 2 h.^{224,262}

Interessanterweise wurde im (+)ESI-MS-Spektrum der Lösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ in Acetonitril bei Verwendung hoher Sprayspannungen (5.5 kV) ebenfalls ein Ion bei m/z 457 detektiert, das in exakter Ionenmasse, Isotopenmuster und CID-Fragmentierung mit dem aus Zn/ ZnI_2 -Reduktion erhaltenen übereinstimmt (Abb. IIb, Anhang C). Die Oxidation²⁶³⁻²⁶⁶ bzw. Reduktion^{263,267,268} polarer und unpolarer Analyten im ESI-Prozess wurde vielfach

beschrieben und begründet sich darin, dass die ESI-Quelle in ihrem Aufbau weitestgehend dem einer elektrochemischen Zelle entspricht.²⁶ So sind im Positiv-Ionen-Modus Oxidationen an der Grenzfläche zwischen Spraykapillare und Analytlösung sowie Reduktionen an der Probeneintrittsblende des Massenspektrometers, etwa durch Abscheidung eines metallischen Films durch Reduktion von Metall-Kationen, möglich (Abb. 1, Seite 16). Der im vorliegenden Fall beobachteten Reduktion einer Co(II)-Spezies zu dem Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**, m/z 457) muss dagegen ein anderer Mechanismus zugrunde liegen. Denkbar wäre eine Einelektronen-Reduktion zweifach geladener $[\text{Co(II)(Dppe)}]^{2+}$ Komplex-Ionen, die nach Dissoziation beider Bromid-Anionen in der Spraylösung in geringer Konzentration vorliegen können. Einelektronen-Reduktionen bei (+)ESI-MS wurden nach aktuellem Kenntnisstand bisher nur von Schalley *et al.* bei quartären 4,4'-Bipyridiniumsalzen (Viologenen) beobachtet.²⁶⁹



Schema 32. (+)ESI-MS-Analytik von Co(Dppe)Br_2 und *in situ* Reduktion mit Zn/ZnI_2 zu Co(I) -Komplex-Ion **86**.^{224,262}

4.3.1.2 Gasphasen-Reaktivität der Co-Dppe-Komplexe **84** und **86** gegenüber Isopren und Phenylacetylen

Im nächsten Schritt wurde die Gasphasen-Reaktivität der ionischen Co(II)- und Co(I)-Komplexe **84**, **86** und **87** gegenüber den nicht-aktivierten Diels-Alder-Substraten Isopren und Phenylacetylen untersucht. Dazu wurden die monoisotopisch selektierten Komplex-Ionen $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**), $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) und $[\text{Co(I)(Dppe)}_2]^+$ (**87**) mit den Neutralreagenzien in der LTQ zur Reaktion gebracht. Letzterer reagierte mit keinem der Substrate bei Reaktionszeiten bis zu 10 s. $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) reagierte mit beiden Substraten unter Addukt-Bildung zu $[\text{Co(I)(Dppe)}(\text{Isopren})]^+$ (**90**) bzw. $[\text{Co(I)(Dppe)}(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**91**). Komplex-Ion $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) zeigte ein entsprechendes Isopren-Addukt $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})(\text{Isopren})]^+$ (**89**), jedoch keine Reaktion mit Phenylacetylen bei Reaktionszeiten bis zu 10 s (Abb. III, Anhang C). Unter Stoßaktivierung fragmentierten die Addukt-Ionen unter Substrat-Abspaltung und Rückbildung des jeweiligen Co-Komplex-Ions. In den Abbildungen 32 und 33a (Seite 88) sind die relativen Intensitäten der Vorläufer-Ionen **84** und **86** als Funktion der Reaktionszeit der IMR mit Isopren und Phenylacetylen dargestellt. Die IMR-Experimente zeigten, dass das Co(I)-Komplex-Ion **86** bei ausreichend langer Reaktionszeit (150-300 ms) fast vollständig zum Olefin- bzw. Alkin-Addukt umgesetzt wurde, während nur etwa ein Viertel der Ionenpopulation von Co(II)-Komplex **84** mit Isopren reagierte. Die logarithmierte

Darstellung der relativen Vorläufer-Ion-Intensität zeigte hier ab 200 ms eine Reaktionsgeschwindigkeit von etwa null, was auf gleich schnelle Hin- und Rückreaktionen und das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen Vorläufer-Ion **84** und Addukt-Ion **89** hindeutet (Abb. IVa, Anhang C).

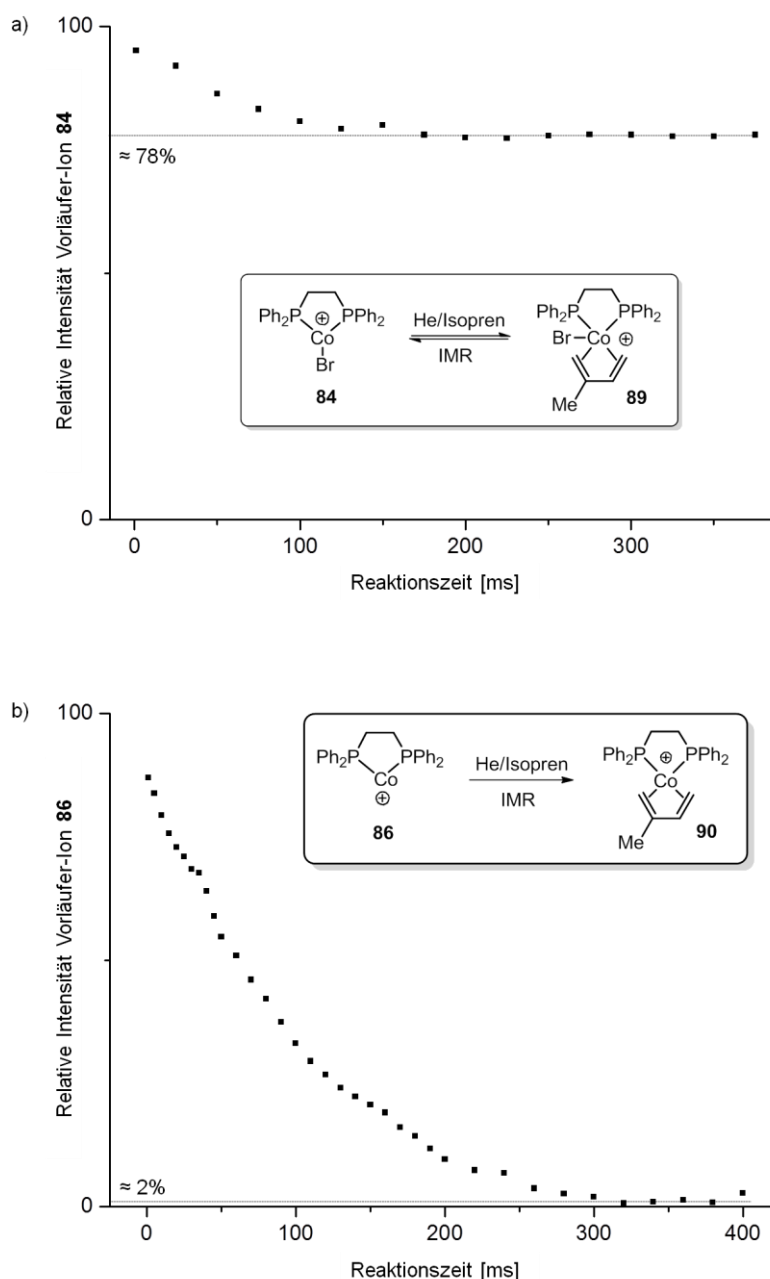


Abbildung 32. IMR von Isopren mit a) $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) und b) $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**). Die relative Intensität des Vorläufer-Ions **84** bzw. **86** wurde als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen.

Bei Reaktionszeiten bis 125 ms zeigten alle drei IMR lineares Verhalten in der logarithmierten Auftragung der relativen Vorläufer-Ion-Intensitäten als Funktion der Reaktionszeit. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung lagen für die IMR der Co(I)-Komplex-Ionen um eine bzw. zwei Größenordnungen höher als der für die IMR von Co(II)-Komplex-Ion mit Isopren ermittelte k -Wert (Tab. 4).

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten k der IMR von $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) und $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit Isopren und Phenylacetylen (Reaktionszeiten ≤ 125 ms). Die dargestellten Werte sind Mittelwerte aus mindestens zwei unabhängigen Messungen bei verschiedenen Flussraten von jeweiligem Neutralreagenz und Helium. Der angegebene Fehler stellt die Standardabweichung dar.

IMR	k [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Molekül}^{-1}$]
$[\text{Co(II)(Dppe)(Br)}]^+$ (84) + Isopren	0.3 ± 0.2
$[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (86) + Isopren	8.9 ± 1.0
$[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (86) + Ph-acetylen	12.6 ± 1.7

Die experimentell gefundene stärkere Substrat-Affinität von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) im Vergleich zu $[\text{Co(II)(Dppe)(Br)}]^+$ (**84**) steht im Einklang mit theoretischen Untersuchungen von Dr. Martin Schwarzer (Arbeitsgruppe Prof. Gernot Frenking, Philipps-Universität Marburg), die zu bedeutend niedrigeren Bildungsenthalpien für $[\text{Co(I)(Dppe)}(\text{Substrat})]^+$ gegenüber $[\text{Co(II)(Dppe)(Br)}(\text{Substrat})]^+$ gelangten (Abb. V, Tab. I, Anhang C). Grund dafür sind neben elektronischen Eigenschaften sicherlich auch die größeren und ungünstigen sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Dppe-, Isopren- und Bromid-Liganden im Co(II)-Addukt-Komplex **89**. Die signifikant geringere Reaktionsgeschwindigkeit der IMR des Co(II)-Komplex-Ions **84** mit Isopren ist sicherlich ebenfalls auf die Anwesenheit des zusätzlichen Bromid-Liganden in **84** zurückzuführen, der einen Substratangriff durch sterische Abschirmung des Co(II)-Zentrums erschwert.

In den IMR des Co(I)-Komplex-Ions **86** mit Isopren und Phenylacetylen wurde das Vorläufer-Ion bei Reaktionszeiten von 300 ms bzw. 150 ms jeweils fast komplett zu den Substrat-Addukten **90** und **91** umgesetzt. Auch hier ist die Einstellung eines Gleichgewichts, das nahezu vollständig auf Seiten der Produkt-Ionen liegt, denkbar. Die Auswertung der logarithmierten Darstellungen dieser IMR ab 300 ms bzw. 150 ms ist allerdings aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses des Vorläufer-Ions **86** bei diesen Reaktionszeiten schwierig. In der IMR von Komplex-Ion **86** mit Isopren äußert sich dies in einer breiten Streuung der Datenpunkte im logarithmierten Plot ab 300 ms (Abb. IVb, Anhang C). In der IMR zwischen Komplex-Ion **86** und Phenylacetylen lassen sich die erhaltenen Datenpunkte in der logarithmierten Darstellung ab 150 ms mit einer zweiten Geradenanpassung beschreiben, deren Steigung etwa noch ein Sechstel des ersten linearen Fits beträgt (Abb. 33b). Ein solcher logarithmierter Plot kann auf das Vorliegen zweier Isomere des Vorläufer-Ions hindeuten, die unterschiedlich schnell mit dem Neutralreagenz reagieren. Allerdings dürften diese Isomere nicht miteinander im Gleichgewicht stehen, was im vorliegenden Fall unwahrscheinlich ist, da alle Konformationsisomere von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) ineinander überführbar sein sollten. Nach einem Vorschlag von O'Hair und Khairallah *et al.*¹⁰² wurde das Vorliegen eines Gleichgewichts bzw. das Vorhandensein zweier Isomere durch Re-Selektion des Vorläufer-Ions **86** nach 200 ms überprüft, wiewohl eine saubere Re-Selektion des Vorläufer-Ions **86** aufgrund dessen geringer Intensität von etwa 1% schwierig war. Die auf diese Weise erhaltenen Datenpunkte zeigen in der logarithmierten Darstellung lineares Verhalten mit einer Geradensteigung, die sich deutlich von den beiden vor Re-Selektion ermittelten Geradenanpassungen unterscheidet

(Abb. 33b). Somit deutet das Re-Selektions-Experiment weder auf das Vorliegen eines Gleichgewichts noch auf das Vorhandensein zweier Isomere hin.

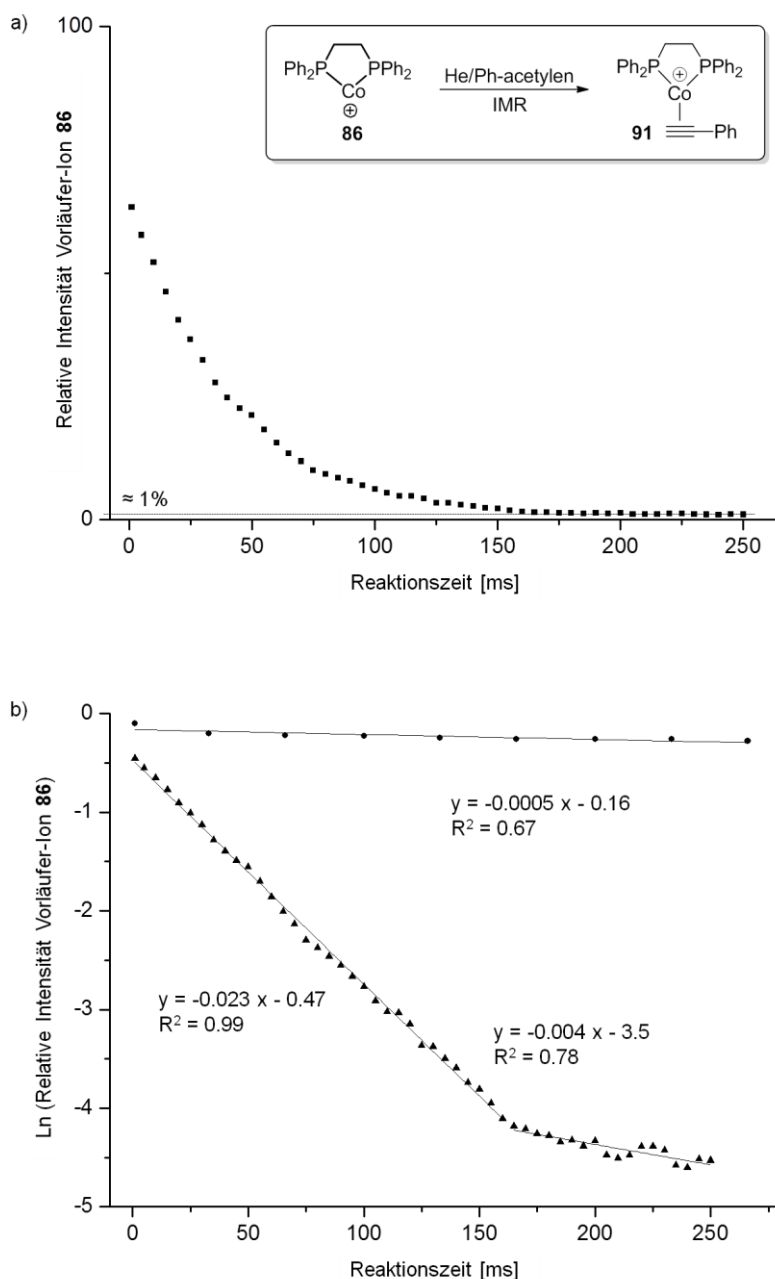


Abbildung 33. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) mit Phenylacetylen. a) Relative Vorläufer-Ion-Intensität als Funktion der Reaktionszeit, b) Ln-Plot der relativen Vorläufer-Ion-Intensität vor (\blacktriangle) und nach (\bullet) Re-Selektion des Vorläufer-Ions nach 200 ms.

4.3.1.3 Kobalt(I)-vermittelte DAR in der Gasphase

Im Anschluss wurden IMR der Co-Komplex-Ionen **84** und **86** mit einem Substratgemisch untersucht. Dazu wurde eine äquimolare Mischung von Isopren und Phenylacetylen in die Helium-Zuleitung injiziert. Aufgrund unterschiedlich schneller Effusion von Isopren und

Phenylacetylen in die LTQ ist das Verhältnis beider Substratkonzentrationen in der Ionenfalle jedoch sicherlich nur ungefähr 1:1. Die IMR des monoisotopisch selektierten Komplex-Ions $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) mit dem Substratgemisch lieferte wie erwartet ausschließlich das Addukt-Ion $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})(\text{Isopren})]^+$ (**89**, Reaktionszeiten bis zu 10 s, Abb. 34a).

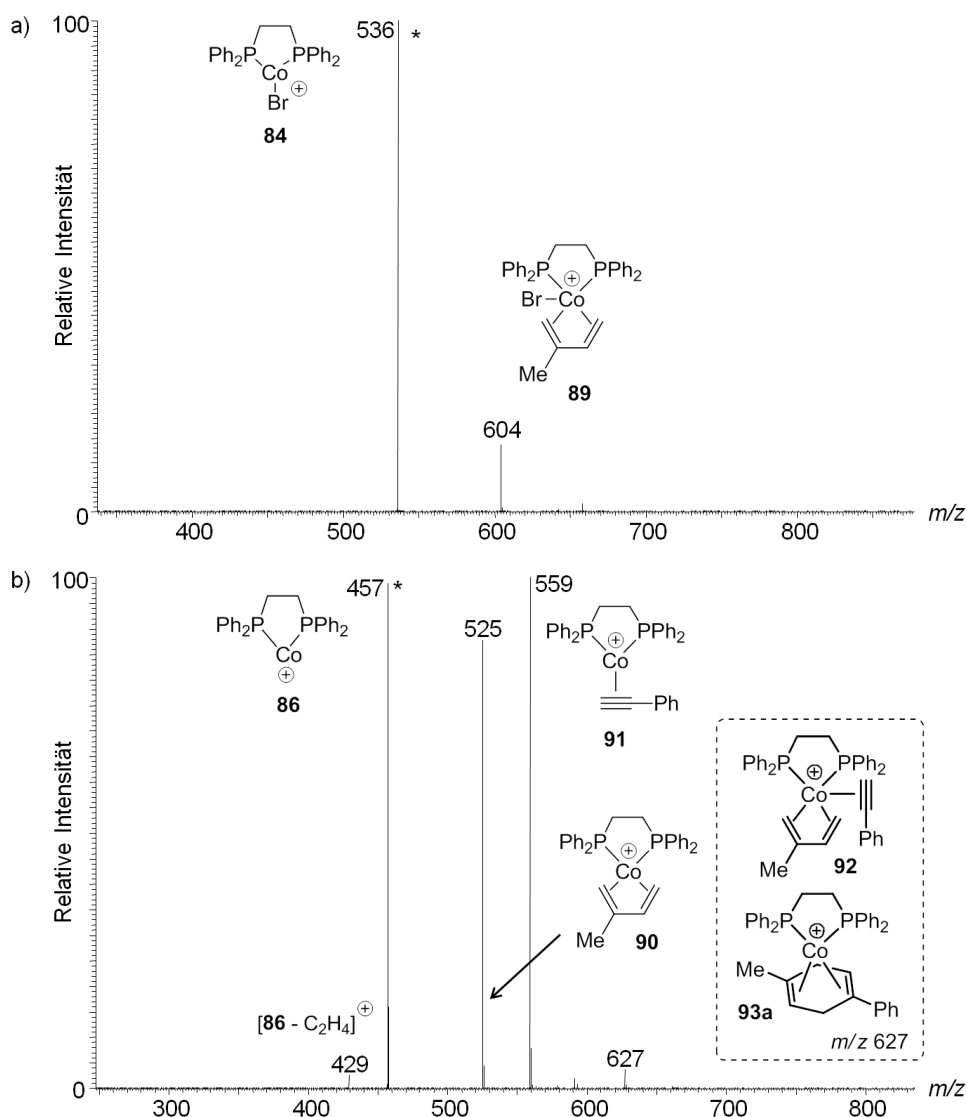
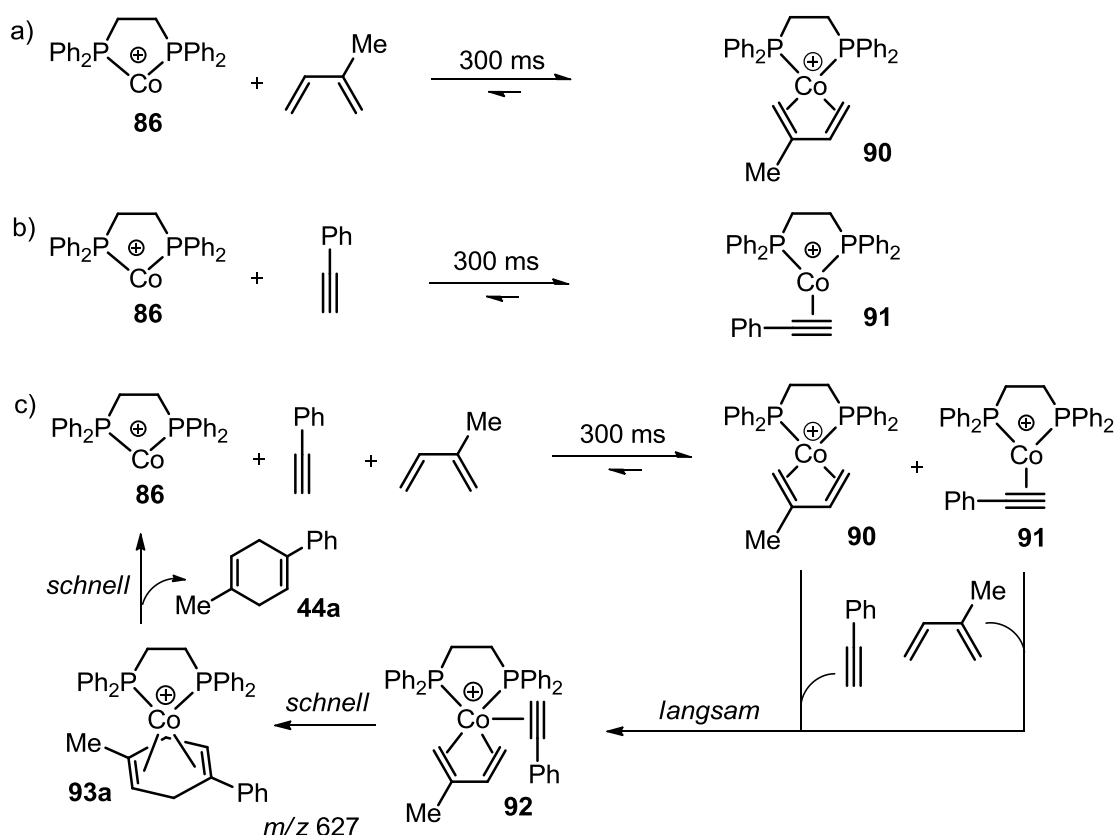


Abbildung 34. IMR einer Mischung von Isopren und Phenylacetylen (etwa 1:1) mit a) $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) und b) $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**). Die Vorläufer-Ionen wurden monoisotopisch selektiert und sind mit einem Stern gekennzeichnet (Reaktionszeit 300 ms, jeweils etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ). Die Bildung eines entsprechenden „meta“-Komplexes $[\text{Co(I)(Dppe)}(1\text{-Methyl-3-Phenylcyclohexa-1,4-dien})]^+$ (**93b**, m/z 627) ist ebenfalls denkbar.

Dagegen bildete sich in der IMR von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit beiden Neutralreagenzien neben den zuvor bereits detektierten Addukt-Ionen $[\text{Co(I)(Dppe)}(\text{Isopren})]^+$ (**90**) und $[\text{Co(I)(Dppe)}(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**91**) ein weiteres Produkt-Ion (m/z 627) in geringer Intensität, das aufgrund seiner exakten Ionenmasse der Addition *beider* Substrate an den Co(I)-Komplex **86** entspricht (Abb. 34b). Unter Stoßanregung fragmentierten die Addukt-Ionen **90** und **91** unter Verlust des Olefin- bzw. Alkin-Liganden, wobei das auf diese Weise

zurückgebildete Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) jeweils mit dem anderen Substrat eine erneute IMR einging (Abb. VI, Anhang C; vgl. auch IMR der Fragment-Ionen **70** und **71** mit DMB in Kap. 4.2.1).

Während Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit den *einzelnen* Substraten bei einer Reaktionszeit von 300 ms nahezu vollständig zum jeweiligen Addukt-Ion **90** bzw. **91** reagierte (Schema 33a-b, Abb. 32b, Seite 86 und Abb. 33a, Seite 88), konnte in der IMR mit dem Substratgemisch bei gleicher Reaktionszeit ein intensives Signal des Vorläufer-Ions **86** im Massenspektrum beobachtet werden. In Anbetracht des großen Substrat-Überschusses (etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen gegenüber 10^4 Ionen $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$) deutet die hohe Signalintensität auf die kontinuierliche Rückbildung von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) während des IMR-Experiments hin. Da die Olefin- und Alkin-Addukte **90** und **91** unter *quasi*-thermischen IMR-Bedingungen, d.h. ohne Stoßaktivierung der Ionen, keine Substrat-Abspaltung zeigten, muss die Rückbildung von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) aus dem Produkt-Ion bei m/z 627 *in einem Schritt* unter gleichzeitiger Abspaltung von Isopren und Phenylacetylen erfolgen. Dies setzt voraus, dass der Abspaltung eine Reaktion der beiden Substrate vorausgeht und ist ein starker Hinweis auf den Ablauf einer Gasphasen-DAR innerhalb des Ions bei m/z 627 im Sinne einer Transformation eines Komplex-Ions $[\text{Co(I)(Dppe)}\text{(Isopren)(Ph-acetylen)}]^+$ (**92**) nach $[\text{Co(I)(Dppe)}\text{(Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93**, Schema 33c).



Schema 33. IMR von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit a) Isopren, b) Phenylacetylen, c) Isopren/Phenylacetylen (etwa 1:1) bei 300 ms und angenommener Mechanismus zur Erklärung der beobachteten Signalintensitäten in Abb. 34b. Die Bildung des entsprechenden „meta“-Produkts 1-Methyl-3-Phenylcyclohexa-1,4-dien (**44b**) in der DAR ist ebenfalls denkbar.

Unmittelbar nach der Substrat-Addition ist die innere Energie der Addukt-Ionen **90**, **91** und **92** um die Assoziationsenthalpie (im Bereich 25 kcal/mol,^{11,102,244,245} vgl. Kap. 4.2.1) erhöht und für das weitere Schicksal der Ionen sind zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen können die Ionen durch vielfache Stöße mit dem Hintergrundgas Helium abkühlen (Stoßthermalisierung), zum anderen kann die überschüssige Energie für eine weitere Reaktion aufgewendet werden.¹⁰² Im Falle der Addukt-Ionen **90** und **91** ist die nachfolgende Addukt-Bildung bimolekular und die Stoßthermalisierung ist aufgrund des großen Überschusses an Helium gegenüber Isopren/Phenylacetylen (etwa 10^{14} Atome Helium vs. etwa 10^{11} Moleküle Neutralreagenz) wahrscheinlicher. Die Transformationen **92** → **93** und **93** → **86** verlaufen dagegen unimolekular, so dass eine Weiterreaktion ohne erneuten reaktiven Stoß erfolgt und vermutlich vor der Thermalisierung mit Helium abläuft (Schema 33c). Entsprechend ist anzunehmen, dass die bimolekulare Addukt-Bildung von **92** langsamer als die unimolekularen Reaktionen **92** → **93** und **93** → **86** verläuft, was die hohen Signalintensitäten der Ionen **86**, **90** und **91** und die geringe Intensität des Ions bei m/z 627 erklärt (Abb. 34b, Seite 89).

Mittels Selektion des durch IMR gebildeten Isopren-Addukts **90** und weitere IMR mit Phenylacetylen wurde das Addukt-Ion bei m/z 627 in ausreichend hoher Intensität erhalten, welches dann für ein nachfolgendes CID-Experiment isoliert werden konnte. Die MS⁴-Produkt-Ionen-Spektren bei verschiedenen Kollisionsenergien sind in Abbildung 35 gezeigt. Das Vorläufer-Ion bei m/z 627 fragmentierte ab einer Kollisionsenergie von NCE = 13 (NCE = *Normalized Collision Energy*) zu den Produkt-Ionen **86**, **90** und **91**. In allen drei CID-Spektren (Abb. 35b-d) wies das Komplex-Ion [Co(I)(Dppe)]⁺ (**86**) die größte Intensität unter den drei Produkt-Ionen auf, deren Bildung prinzipiell auf zwei Wegen möglich ist. Unter Voraussetzung von Sekundär-Fragmentierungen kann das Auftreten der Produkt-Ionen **86**, **90** und **91** durch sequentielle Abspaltung von Isopren und Phenyl-acetylen erklärt werden (Schema 34, gestrichelte Pfeile). Allerdings spricht die Tatsache, dass die Anregung von Vorläufer-Ionen in Quadrupol-Ionenfallen resonant erfolgt und somit Sekundär-Fragmentierungen üblicherweise nur bei Breitband-Aktivierung^{49,50} oder sehr hohen CID-Energien^{48,51} auftreten (Kap. 2.1.3), gegen eine schrittweise Eliminierung von Isopren und Phenylacetylen. Insbesondere aufgrund der Verwendung geringer CID-Energien nahe der Fragmentierungs-Schwellenenergie (NCE = 13, Abb. 35b) ist eine sekundäre Substrat-Abspaltung aus den Ionen **90** und **91** unwahrscheinlich. Hinzu kommt, dass die unter sehr hohen CID-Energien auftretenden Sekundärfragment-Ionen normalerweise in kleinerer Intensität vorliegen als das primär gebildete Fragment-Ion (vgl. z.B. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(II)(Dppe)(⁷⁹Br)]⁺ (**84**), Primärfragment bei m/z 508, Abb. I, Anhang C). Im vorliegenden Fall dominiert jedoch das Produkt-Ion **86** die Ionen **90** und **91** bei allen verwendeten CID-Energien.

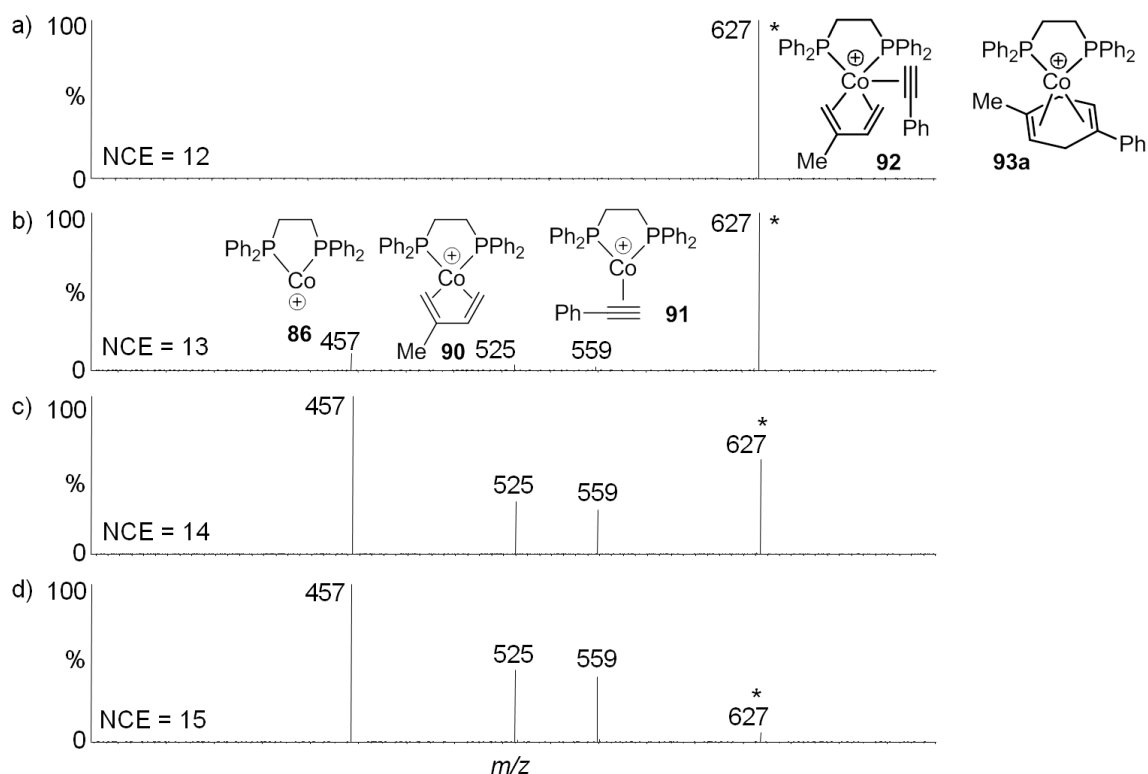
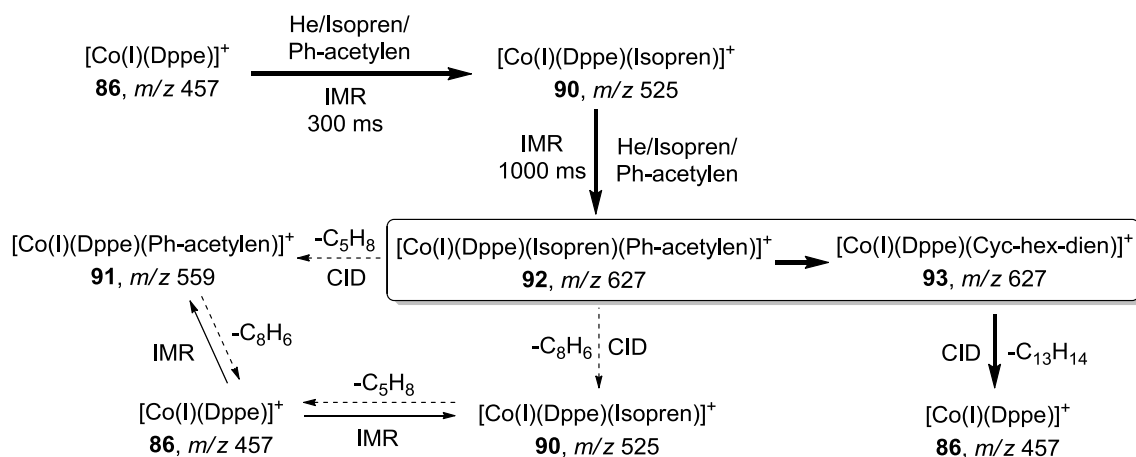


Abbildung 35. Energieaufgelöstes CID-Experiment des IMR-Produkt Ions bei m/z 627 (NCE = *Normalized Collision Energy*). Das Vorläufer-Ion wurde monoisotopisch selektiert und ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Sinnvoller ist aus diesen Gründen der gemeinsame Neutralverlust beider Substrate (170 Da) aus einem Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)(Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93**, m/z 627), der mit dem Verlust des Diels-Alder-Produkts, einem Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien (**44**, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$), übereinstimmt. Das hierdurch gebildete Komplex-Ion **86** reagiert anschließend in erneuten IMR mit den Substraten zu den Addukt-Ionen **90** und **91** (Schema 34, durchgezogene Pfeile).



Schema 34. IMR von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit Isopren und Phenylacetylen und anschließendes CID-Experiment des Komplex-Ions bei m/z 627 (Cyc-hex-dien = Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien).²⁴⁵

Die erneute IMR von **86** mit den Neutralreagenzien, die in analoger Weise in den CID-Experimenten der Addukt-Ionen **90** und **91** (Abb. VI, Anhang C) sowie in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 mit DMB beobachtet wurde, konnte in einem Kontrollexperiment durch Re-Selektion des CID-Produkt-Ions **86** bestätigt werden (Abb. VII, Anhang C). Die kleinen Unterschiede im Intensitätsverhältnis **90/91** in den IMR- bzw. CID-Spektren sind dabei auf geringfügige Schwankungen des Neutralreagenz-Konzentrationsverhältnisses in der LTQ zurückzuführen, das nur annähernd 1:1 beträgt.

Sowohl die Ergebnisse der IMR von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit dem Substratgemisch als auch die beobachteten Fragmentierungen im CID-Experiment des Produkt-Ions bei m/z 627 deuten stark auf die Transformation eines Addukt-Komplexes $[\text{Co(I)(Dppe)(Isopren)(Ph-acetylen)}]^+$ (**92**) in $[\text{Co(I)(Dppe)(Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93**) und damit auf den Ablauf einer DAR in der Koordinationssphäre von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) hin. Für den ebenfalls denkbaren Ablauf einer Retro-DAR unter Bildung eines zu **92** und **93** isobaren Komplex-Ions $[\text{Co(I)(Dppe)(Propin)(2-Phenyl-1,3-Butadien)}]^+$ wurden keine experimentellen Hinweise gefunden. Auch eine Abspaltung von H_2 aus $[\text{Co(I)(Dppe)(Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93**) unter Bildung eines Komplex-Ions $[\text{Co(I)(Dppe)(Methyl-Biphenyl)}]^+$, die Schwarz *et al.* in der M^+ -vermittelten Gasphasen-[4+2]-Cycloaddition von Butadien und Acetylen ($\text{M} = \text{Fe, Co, Mn, Cr}$) beschrieben, wurde nicht beobachtet.^{96,235}

Zur Überprüfung der experimentellen Daten und der daraus getroffenen Annahmen wurden die relativen elektronischen Energien (ΔE) und freien Energien ($\Delta G_{298\text{K}}$) der isobaren Komplex-Ionen $[\text{Co(I)(Dppe)(Isoprene)(Ph-acetylen)}]^+$ (**92**), $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-4-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93a**) und $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-3-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93b**) von Dr. Martin Schwarzer berechnet (Abb. 36, Schema 35 und Abb. VIII, Tab. I, Anhang C).

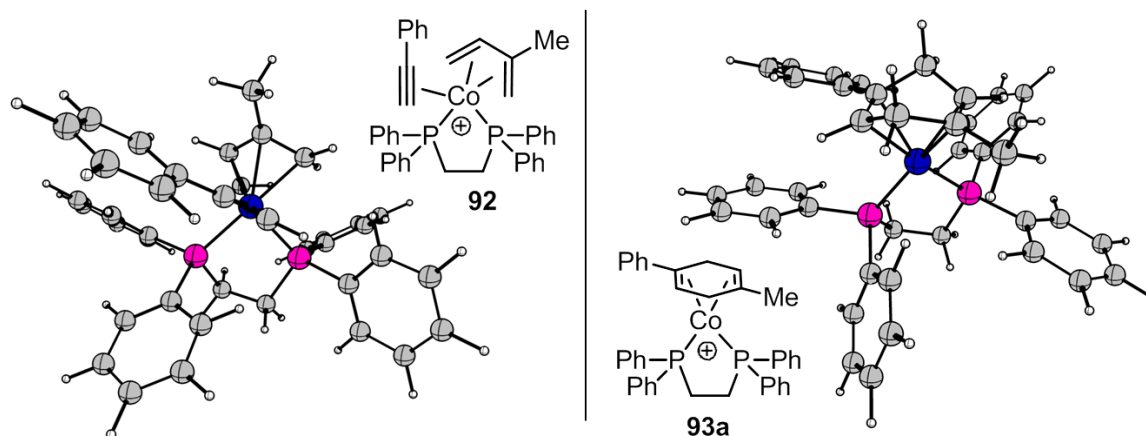
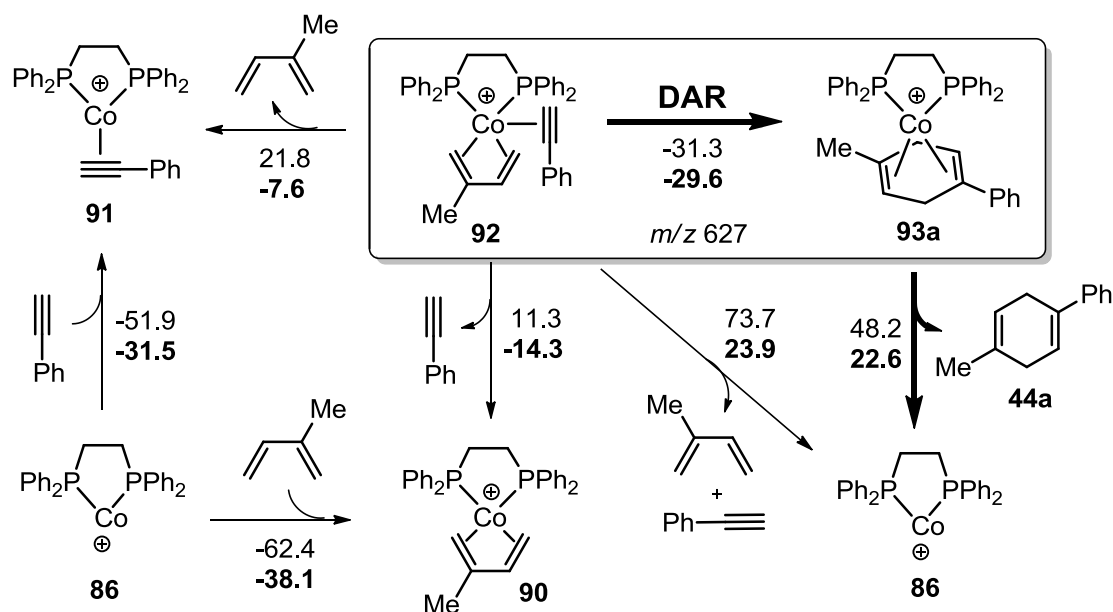


Abbildung 36. Berechnete Strukturen der Co(I)-Komplex-Ionen **92** (links) und **93a** (rechts, Kobalt-Atome in blau, Phosphor-Atome in pink).

Die Berechnung von IMR-Übergangszuständen und damit verknüpften Energiebarrieren konnte aufgrund der Größe und Komplexität der Ionenstrukturen nicht realisiert werden. Die ΔE - und $\Delta G_{298\text{K}}$ -Werte allein geben zwar nur relative Stabilitäten der berechneten Strukturen an, erlauben jedoch die Abschätzung von Wahrscheinlichkeiten für die konkurrierenden Reaktionspfade (Schema 35). So zeigen die Rechnungen, dass die

simultane Abspaltung von Isopren und Phenylacetylen aus Komplex-Ion **92** mit Energieaufwand ($\Delta G_{298K} = 23.9$ kcal/mol), die intramolekulare Bildung und anschließende Eliminierung des Diels-Alder-Produkts dagegen mit einem Energiegewinn verbunden ist (**92** \rightarrow **93** \rightarrow **86** + **44**, Gesamtenergiebilanz: $\Delta G_{298K} = -7.0$ kcal/mol). Die freie Aktivierungsenergie für die DAR von Isopren und Phenylacetylen in dem entsprechenden Co(I)Dppe-Komplex, d.h. für die Transformation von $[\text{Co(I)(Dppe)(Isopren)(Ph-acetylen)}]^+$ (**92**) zu $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-4-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93a**), liegt Rechnungen von Hilt und Frenking *et al.* zufolge im Bereich 11-12 kcal/mol.²³¹ In Anbetracht der frei werdenden Assoziationsenthalpie bei der zweiten Substrat-Addition (im Bereich 25 kcal/mol,^{11,102,244,245} vgl. Kap. 4.2.1) ist davon auszugehen, dass die Reaktion **92** \rightarrow **93** bereits im IMR-Experiment stattfindet. Folglich handelt es sich dann bei der bei m/z 627 detektierten Spezies um ein Gemisch der Komplex-Ionen **92** und **93**, in dem der ionische Komplex **93** vermutlich die Hauptkomponente darstellt.

Zur Regioselektivität der Gasphasen-DAR kann in dem vorliegenden Experiment keine Aussage getroffen werden. Den Berechnungen zufolge liegt das Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-4-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93a**) aber um 0.9 kcal/mol niedriger als der isomere ionische Komplex $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-3-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93b**, Abb. VIIIb, Anhang C).

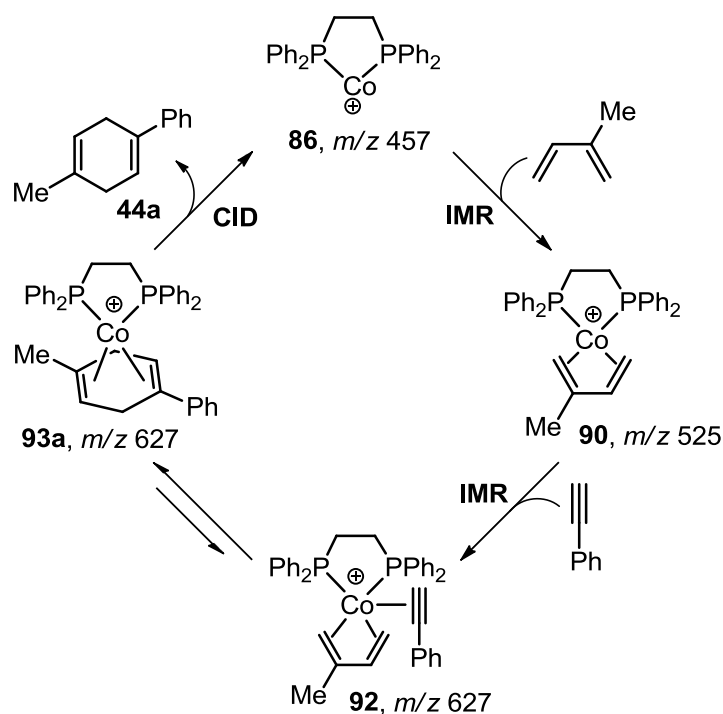


Schema 35. Berechnete relative elektronische Energien (ΔE) und freie Energien (ΔG_{298K} , abgebildet in fett) möglicher CID-Reaktionen von $[\text{Co(I)(Dppe)(Isopren)(Ph-acetylen)}]^+$ (**92**) und $[\text{Co(I)(Dppe)(1-Methyl-4-Phenylcyclohexa-1,4-dien)}]^+$ (**93a**). Für die Rechnung wurden jeweils nur die energetisch günstigsten Strukturen herangezogen (*conformational space* von **92**: $\Delta E = 12.3$ kcal/mol, Berechnung ohne Korrektur der Nullpunktenergie, Abb. VIIIa, Anhang C). Die Berechnung der ΔG_{298K} -Werte erfolgte für 298.15 K und $3.3 \cdot 10^{-3}$ mbar (RI-BP86+D/TZVPP).²⁴⁵

Im Hinblick auf die IMR von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit dem Substratgemisch und den in Schema 33c (Seite 90) angenommenen Mechanismus sprechen die theoretischen Ergebnisse dafür, dass der Energiegewinn aus der exothermen intramolekularen DAR (**92** \rightarrow **93a**,

$\Delta G_{298K} = -29.6$ kcal/mol) ausreichend ist für die Weiterreaktion unter endothermer Produkt-Eliminierung und Rückbildung von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ ($\Delta G_{298K} = 22.6$ kcal/mol).

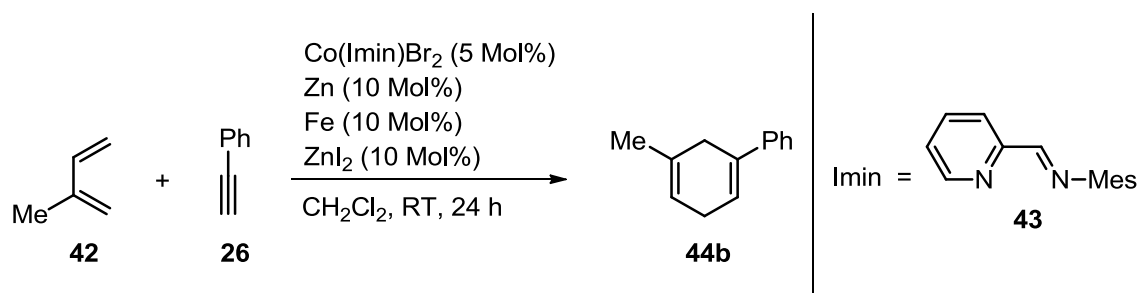
Die experimentellen und theoretischen Daten stimmen darin überein, dass Gasphasen-DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen in der Koordinationssphäre von Komplex-Ion $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mittels IMR von **86** mit den Substraten bzw. durch Stoßaktivierung der Bis-Addukte **92** und **93** initiiert werden können und stellen damit einen starken Beleg für die katalytische Aktivität dieser Co(I)-Spezies dar. Die Beobachtung, dass sich die Reaktionssequenz **86** \rightarrow **90** \rightarrow **92** \rightarrow **93** \rightarrow **86** \rightarrow **90** \rightarrow usw. durch Kombination aus IMR und CID mindestens einmal bei ausreichender Intensität der Ionen wiederholen ließ, legt nahe, dass $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**47**) unverändert aus dem Zyklus hervorgeht und ist ein weiterer wichtiger Hinweis auf dessen katalytischen Charakter (Schema 36).



Schema 36. Mittels IMR und CID initiierte Kobalt(I)-vermittelte DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen in der Gasphase. Die Bildung des 1-Methyl-3-Phenyl-Cyclohexadiens **44b** („*meta*“-Produkt) ist ebenfalls denkbar. Die im Katalyse-Zyklus dargestellte Substrat-Addukt-Bildung ist nicht gleichbedeutend mit einer bevorzugten primären Isopren- und sekundären Phenylacetylen-Addukt-Bildung, sondern spiegelt nur das in der Gasphase durchgeführte Experiment wider.

4.3.2 Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$, Zn , ZnI_2

Bei Verwendung des Imin-Liganden **43** wird mit der Kombination aus $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$, Zink und Zinkiodid in neutralen DAR zwischen Dienen und Alkinen das 1,3-substituierte Cyclohexadien **44b** („*Meta*“-Produkt) mit hoher Regioselektivität erhalten (Schema 37).²²⁴ Das Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$, Zn , ZnI_2 wurde in analoger Weise zu Kapitel 4.3.1 untersucht.



Schema 37. Kobalt(I)-katalysierte DAR von Phenylacetylen und Isopren. Bei Verwendung des Imin-Liganden **43** wird das 1,3-substituierte Cyclohexadien **44b** („Meta“-Produkt) mit hoher Regio-selektivität gebildet. Durch die Zugabe von Eisenpulver lässt sich die konkurrierende [2+2+2]-Cyclootrimerisierung des Alkins unterdrücken (vgl. Kap. 2.4, Mes = Mesitylen).²²⁴

4.3.2.1 Charakterisierung der Kobalt-Imin-Komplexe in Reaktionslösung

Das (+)ESI-MS-Spektrum einer Lösung von Co(Imin)Br_2 in Acetonitril ist in Abbildung 37a gezeigt. Die intensivsten Ionen konnten anhand exakter Ionenmassen und Vergleich experimenteller und theoretischer Isotopenmuster den Komplex-Ionen $[\text{Co(II)(Imin)(Br)}]^+$ (**94**), $[\text{Co(II)(Imin)(Br)(MeCN)}]^+$ und $[\text{Co(II)(Imin)}_2(\text{Br})]^+$ (**95**) zugeordnet werden. Die CID-Charakterisierung zeigte, dass die Fragmentierung der Co-Imin-Komplexe generell einer höheren Anregungsenergie verglichen mit den Co-Dppe-Komplexen bedurfte, was sicherlich einer erhöhten inneren Stabilität des Imin-Liganden aufgrund erweiterter π -Konjugation zuzuschreiben ist. Stoßaktivierung von Komplex-Ion **94** lieferte einen intensiven Neutralverlust von HBr, der vermutlich mit der Abspaltung eines benzyliischen Protons der Mesitylengruppe einherging (Abb. IX, Anhang C). Das so gebildete Komplex-Ion bei m/z 282 zeigte eine große Tendenz zur Addukt-Bildung mit Wasser und Sauerstoff (Addukt-Ionen bei m/z 298, 300, 314, 316), die trotz Verwendung hochreinen Heliums ($\text{O}_2 \leq 2$ ppm, $\text{H}_2\text{O} \leq 3$ ppm) in geringen Mengen in der LTQ zugegen sind. Wasser-Addukte wurden bereits mehrfach unter CID-Bedingungen in Quadrupol-Ionenfallen beobachtet,²⁷⁰⁻²⁷³ und auch die Oxidation von Kobalt-Komplexen in Ionenfallen-CID-Experimenten ist bekannt.²⁷⁴ Darüber hinaus zeigte das CID-Spektrum die Eliminierung von Co(Br)(H) unter Bildung des Mesomerie-stabilisierten Kations bei m/z 223 und drei Pyridin-Neutralverluste, die auf die Fragmentierung des Imin-Liganden zurückzuführen sind.

Im Anschluss wurde die *in situ* Reduktion von Co(Imin)Br_2 mit Zn/ZnI_2 nach Hilt *et al.* vorgenommen (Schema 38, Seite 98).²²⁴ Im (+)ESI-MS-Spektrum konnte neben den ionischen Zn-Organen **97** und **98** auch hier ein Signal detektiert werden, das sich einem Co(I)-Komplex-Ion, $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**), zuordnen lässt (Abb. 37b). Dessen geringe Intensität ist vermutlich auf die Fragmentierung des Komplexes unter Kobalthydrid-, Methyl-Radikal- und Methan-Abspaltung und Bildung der Ionen bei m/z 223, 208, 207 zurückzuführen. $(\text{CH}_3\cdot)$ - und CH_4 -Neutralverluste wurden ebenfalls im CID-Experiment des ionischen MHR-Produkts **56** beobachtet (Kap. 4.1.2), das dem Imin-Liganden in seinem ausgedehnten π -System strukturell ähnelt. Allerdings muss es sich bei den Ionen bei m/z 223, 208 und 207 ausschließlich um ESI-Fragmente handeln, da diese nicht im MS^2 -Produkt-Ionen-Experiment von $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) auftraten (Abb. Xa, Anhang C). Unter CID-Bedingungen

zeigte Komplex-Ion **96** auch bei erhöhten Stoßenergien nur minimale Fragmentierung und vielmehr die intensive Ausbildung von Wasser-²⁷⁰⁻²⁷³ und Sauerstoff-Addukten²⁷⁴, entsprechend dem Komplex-Ion [Co(II)(Imin)(Br)-HBr]⁺ (m/z 282, Abb. IX, Anhang C). Die saubere Selektion und Stoßanregung der Wasser- und Sauerstoff-Addukte von [Co(I)(Imin)]⁺ (**96**) war nicht möglich. Es kann jedoch spekuliert werden, dass das bei m/z 283.027 auftretende Ion (gleiche nominelle Masse wie das Vorläufer-Ion **96**) auf einen CH₄-Verlust nach Oxidation des Vorläufer-Ions **96** zurückzuführen ist. Entsprechend führt die Abspaltung von Wasser aus einem oxidierten Vorläufer-Ion [**96**+O]⁺ möglicherweise zum Fragment-Ion bei m/z 281.

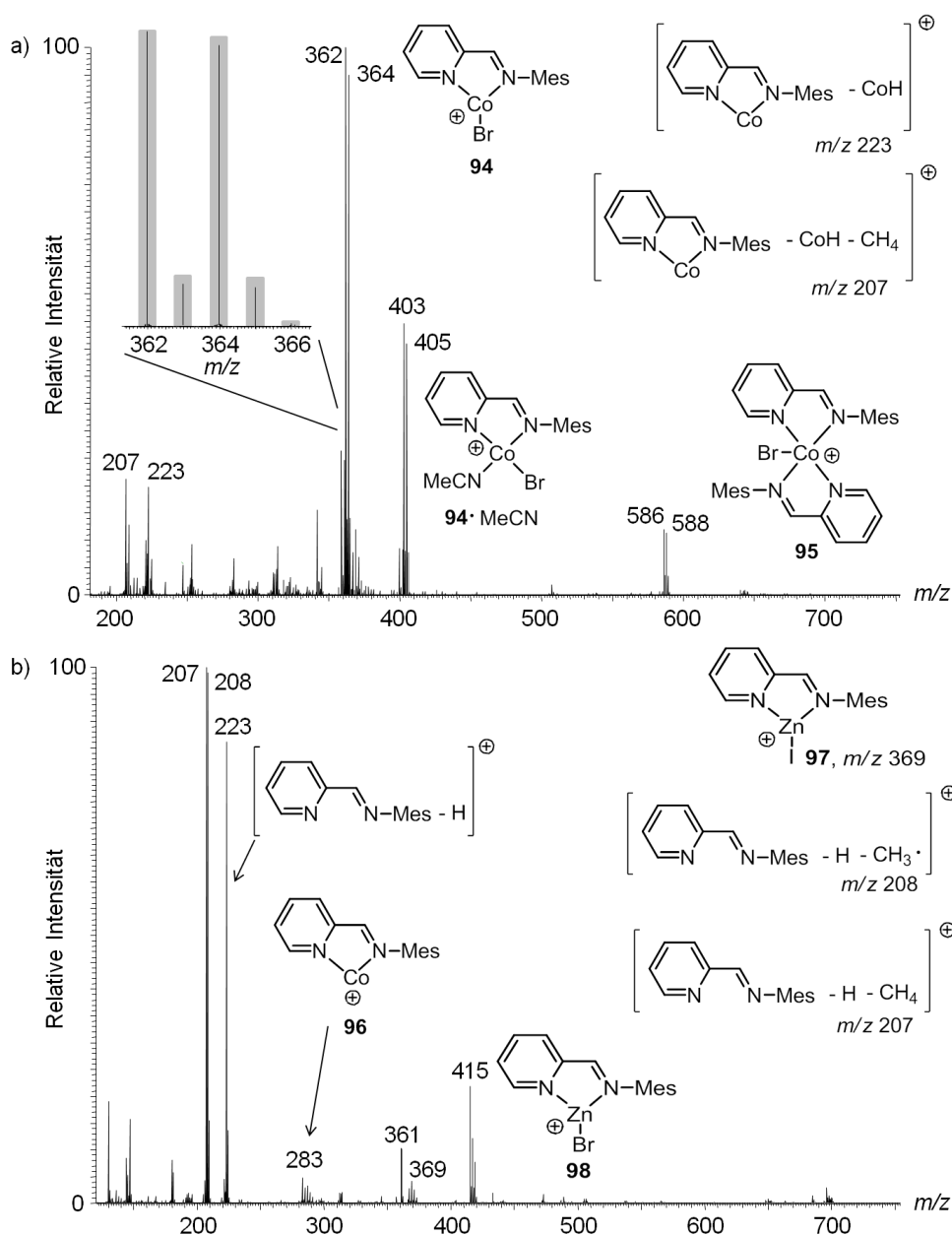
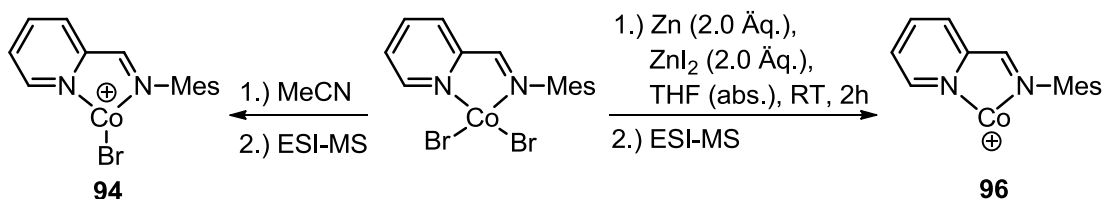


Abbildung 37. a) (+)ESI-MS einer Lösung von Co(Imin)Br₂ in Acetonitril (Vergrößerung: experimentell und rechnerisch bestimmtes Isotopenmuster von **94**), b) (+)ESI-MS einer Reaktionslösung von Co(Imin)Br₂, Zn (2.0 Äq.) und ZnI₂ (2.0 Äq.) in THF unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur nach 2 h.^{224,262}



Scheme 38. ESI-MS-Analytik von $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$ und *in situ* Reduktion mit Zn/ZnI_2 zu $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex-Ion **96**.^{224,262}

Analog zum Co -Dppe-Katalysatorsystem wurde der ionische $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex **96** ebenfalls im (+)ESI-MS-Spektrum der Lösung von $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$ in Acetonitril bei hohen Sprayspannungen beobachtet (≥ 4.0 kV). Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass die Zn - und ESI-Reduktion zu identischen Komplex-Ionen $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) führt, da beide in exakter Ionenmasse, Isotopenmuster und CID-Spektrum übereinstimmen (Abb. X, Anhang C).

4.3.2.2 Gasphasen-Reaktivität der Co -Imin-Komplexe **94** und **96** gegenüber Isopren und Phenylacetylen

Im Weiteren wurde die Gasphasen-Reaktivität von $[\text{Co}(\text{II})(\text{Imin})(\text{Br})]^+$ (**94**) und $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) gegenüber Isopren und Phenylacetylen untersucht. Die IMR-Experimente mit Isopren zeigten die schon im Co -Dppe-Katalysatorsystem beobachtete stärkere Substrat-Affinität des $\text{Co}(\text{I})$ -Komplexes, dessen Ionenpopulation im vorliegenden Fall bei ausreichend langer Reaktionszeit (300 ms) zu etwa 70% mit Isopren reagierte (Abb. 38 und Abb. XI, Anhang C).

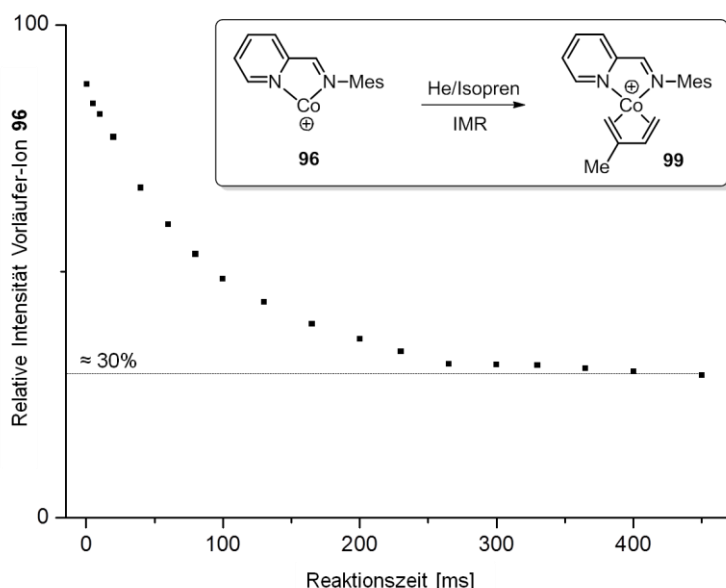


Abbildung 38. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) mit Isopren. Die relative Intensität des Vorläufer-Ions **96** wurde als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen.

Die Stoßanregung des Isopren-Addukts $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})(\text{Isopren})]^+$ (**99**) lieferte als einziges Produkt-Ion $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) unter Abspaltung von Isopren. $\text{Co}(\text{II})$ -Komplex-Ion **94** erwies sich gegenüber Isopren bei Reaktionszeiten bis zu 10 s als unreaktiv. Im Vergleich zu

den entsprechenden Co-Dppe-Komplexen zeigten also beide Co-Imin-Komplexe eine verminderte Reaktivität gegenüber Isopren.

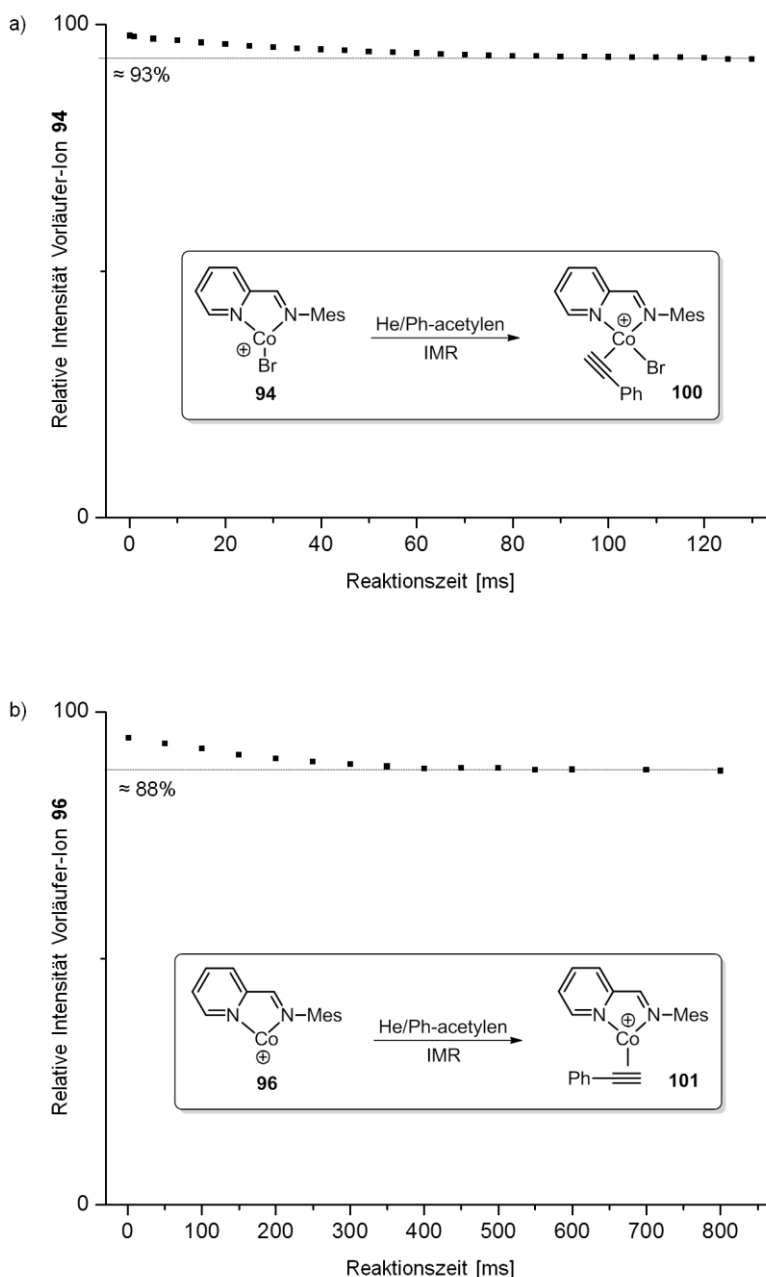


Abbildung 39. IMR von Phenylacetylen mit a) $[\text{Co(II)(Imin)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**) und b) $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**). Die relative Intensität des Vorläufer-Ions **94** bzw. **96** wurde als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen.

Die relativen Vorläufer-Ion-Intensitäten der IMR von $[\text{Co(II)(Imin)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**) und $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) mit Phenylacetylen sind in Abbildung 39 dargestellt. Die niedrige Addukt-Bildungstendenz des Co(II)-Komplex-Ions **94** entspricht der bisher beobachteten geringen Reaktivität der Co(II)-Komplexe gegenüber den Diels-Alder-Substraten. Sowohl in der IMR zwischen $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) und Isopren sowie der IMR von $[\text{Co(II)(Imin)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**) mit Phenylacetylen wurden neben Vorläufer- und Produkt-Ion mehrere Signale in

geringer Intensität beobachtet, deren Identität nicht geklärt werden konnte und die vermutlich unspezifischen Fragmentierungen oder IMR des Vorläufer-Ions mit Verunreinigungen in der LTQ zuzuschreiben sind (Abb. XII, Anhang C). Die logarithmierten Auftragungen der relativen Vorläufer-Ion-Intensitäten dieser IMR zeigten bereits bei kleinen Reaktionszeiten nicht-lineares Verhalten, was vermutlich auf konkurrierende IMR- und Fragmentierungskanäle des jeweiligen Vorläufer-Ions zurückzuführen ist. Eine kinetische Analyse war hier daher nicht möglich.

Bemerkenswert ist die hohe relative Vorläufer-Ion-Intensität von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) in der IMR mit Phenylacetylen bei allen gemessenen Reaktionszeiten (0.03-800 ms, Abb. 39b), die der bisher beobachteten hohen Reaktivität der $\text{Co}(\text{I})$ -Komplex-Ionen gegenüber den Diels-Alder-Substraten widerspricht. In den IMR-Spektren trat neben dem Addukt-Ion $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**101**) ein weiteres Signal bei m/z 487 auf, das allerdings nur mit einer verhältnismäßig großen Massenabweichung (-38 mmu, 78 ppm) einem Addukt-Ion $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})(\text{Ph-acetylen})_2]^+$ (**102**) zugeordnet werden kann (Abb. 40).

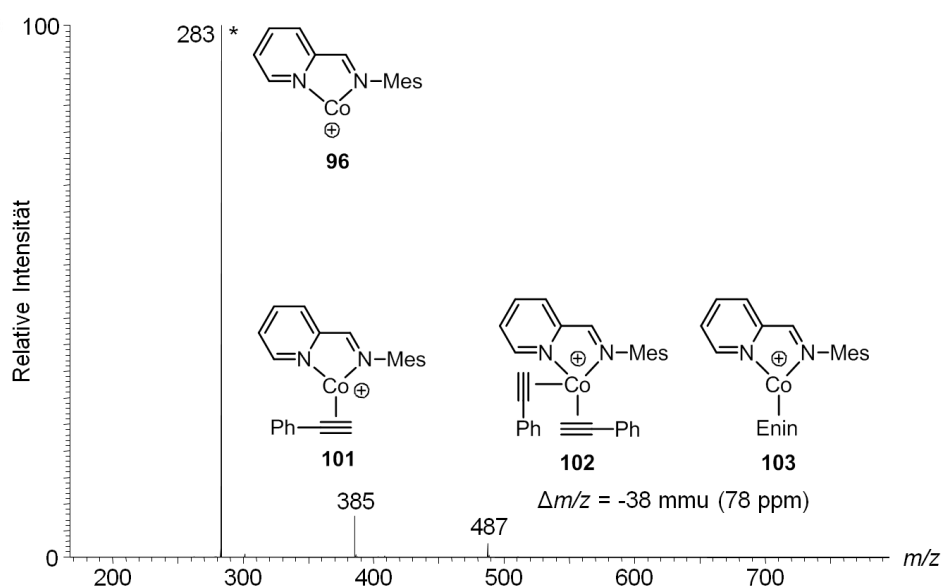
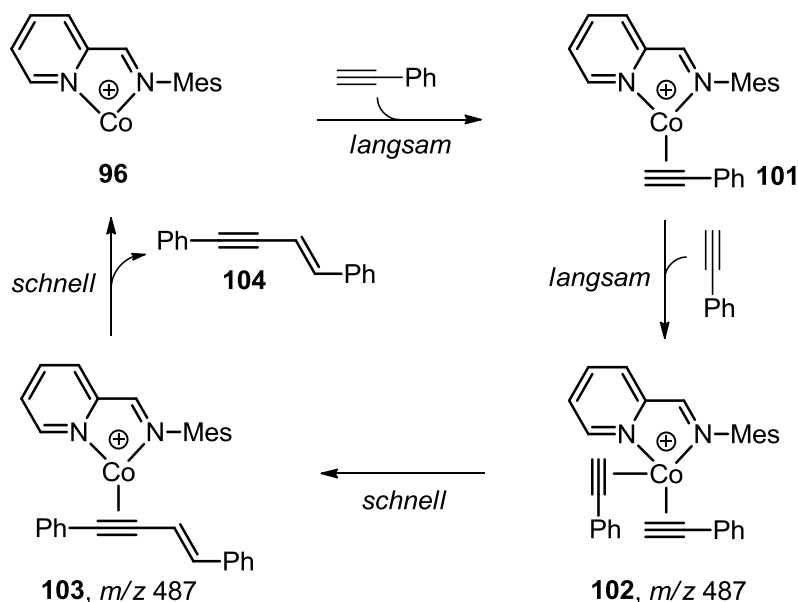


Abbildung 40. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) und Phenylacetylen. Das Vorläufer-Ion wurde monoisotopisch selektiert und ist mit einem Stern gekennzeichnet (Reaktionszeit 200 ms, jeweils etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

Wird jedoch von zwei aufeinanderfolgenden Alkin-Addukt-Bildungen unter Formierung von Komplex-Ion **102** ausgegangen, ist eine Dimerisierung von Phenylacetylen unter Transformation des Komplex-Ions $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})(\text{Ph-acetylen})_2]^+$ (**102**) in $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})(\text{Enin})]^+$ (**103**) denkbar (Schema 39). $\text{Co}(\text{I})$ -katalysierte Dimerisierungen und Trimerisierungen von Phenylacetylen in Lösung wurden von Hilt *et al.* beschrieben.^{275,276} Die Abspaltung des so gebildeten Enins **104** bildet das Vorläufer-Ion der IMR **96** zurück. Analog der Betrachtung der $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ -katalysierten DAR (Schema 33c, Seite 90) ist dann anzunehmen, dass die Alkin-Addukt-Bildungen als bimolekulare Reaktionen langsamer verlaufen als die unimolekulare Dimerisierung und Enin-Abspaltung, was eine mögliche Erklärung für die hohe relative Intensität des Vorläufer-Ions **96** in dem IMR-Experiment darstellt. Der

niedrigen Signalintensität von $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**101**) zufolge verlaufen im vorliegenden Fall beide Substrat-Additionen aber ähnlich schnell. Dies erscheint plausibel, wenn man von einem geringeren sterischen Anspruch des Phenylacetylen- im Vergleich zum Isopren-Liganden ausgeht. Zweifelsohne sind aber weitere Experimente und theoretische Untersuchungen nötig, um diese Fragen eindeutig zu klären.



Schema 39. Angenommene Alkin-Dimerisierung im IMR-Experiment zwischen $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) und Phenylacetylen zur Erklärung der beobachteten Signal-Intensitäten im IMR-Spektrum.²⁷⁵ Die Strukturen des Enins **104** und des Enin-Liganden in Komplex-Ion **103** dienen lediglich der Illustration und sind nicht weiter belegt.

Zum Test der $\text{Co}(\text{Imin})$ -Komplex-Ionen auf eine katalytische Aktivität in Gasphasen-DAR wurden IMR von $[\text{Co(II)}(\text{Imin})(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**) und $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) mit einer Mischung aus Phenylacetylen und Isopren durchgeführt. Co(II) -Komplex-Ion **94** zeigte in Übereinstimmung mit den zuvor aufgenommenen IMR lediglich eine geringe Reaktivität gegenüber Phenylacetylen und keine Reaktion mit Isopren (Abb. XIII, Anhang C). In der IMR von $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) mit dem Substratgemisch konnte erst bei längeren Reaktionszeiten (1000 ms) neben den zuvor bereits beobachteten Addukt-Ionen **99**, **101** und **102/103** ein weiteres Produkt-Ion bei m/z 453 detektiert werden, das sich einem Komplex-Ion $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Isopren})(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**105**) bzw. $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien})]^+$ (**106**) zuordnen lässt, wenn auch mit einer hohen Massenabweichung von 79 ppm, die etwa der von den Bis-Addukten **102/103** entspricht (Abb. 41). Die CID-Charakterisierung der Addukt-Ionen $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Isopren})]^+$ (**99**) und $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**101**) zeigte die Olefin- bzw. Alkin-Abspaltung unter Bildung von $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**), das mit dem jeweils anderen Substrat in anschließender IMR zu dem entsprechenden Addukt-Ion reagierte (Abb. XIV, Anhang C). Die Selektion der Produkt-Ionen bei m/z 453 und 487 für ein nachfolgendes MS^3 -Produkt-Ionen-Experiment war, vermutlich aufgrund zu geringer Signalintensitäten beider Ionen, nicht möglich.

Bei gleichen Reaktionszeiten wurde in der IMR mit dem Substratgemisch eine bedeutend höhere relative Signalintensität des Vorläufer-Ions $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) beobachtet als in der IMR mit Isopren (Abb. 41 und Abb. 38, Seite 98). Dieser experimentelle Befund lässt sich – in Analogie zu dem entsprechenden IMR-Experiment von $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit dem Substratgemisch (Schema 33c, Seite 90) – unter Annahme der kontinuierlichen Rückbildung von **96** verstehen. Im vorliegenden Fall ist eine Rückbildung von $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) jedoch sowohl mittels DAR (**105** → **106** → **96**) als auch durch Alkin-Dimerisierung (**102** → **103** → **96**) denkbar. Hierzu wurde versucht, zwischen DAR und Alkin-Dimerisierung durch ein nachfolgendes Selektions-Experiment des Isopren-Addukts **99** zu differenzieren, da ein in diesem IMR-Spektrum auftretendes Ion $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) nur durch eine DAR (und nicht durch eine Alkin-Dimerisierung) zu erklären ist. Ein Kontrollexperiment zeigte jedoch, dass $[\text{Co(I)(Imin)(Isopren)}]^+$ (**99**) – im Gegensatz zu $[\text{Co(I)(Dppe)(Isopren)}]^+$ (**90**) – auch ohne Stoßanregung ($E_{\text{CID}} = 0$ SKT) bereits zu $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) fragmentierte (Abb. XV, Anhang C). So lieferte das im Selektions-Experiment von **99** auftretende Ion $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) keinen eindeutigen Hinweis auf eine abgelaufene Gasphasen-DAR, da Ion **96** sowohl mittels DAR als auch durch einfachen Isopren-Verlust aus Komplex-Ion **99** gebildet werden kann.

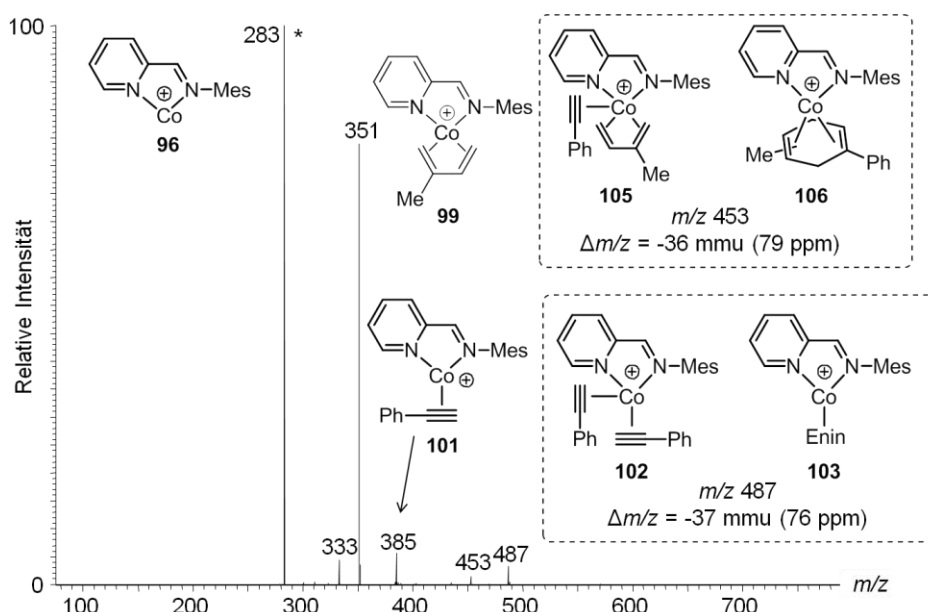


Abbildung 41. IMR einer Mischung von Isopren und Phenylacetylen (etwa 1:1) mit $[\text{Co(I)(Imin)}]^+$ (**96**) (Reaktionszeit 1000 ms, jeweils etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert. Die Strukturzuordnung der Ionen bei m/z 453 und 487 ist nicht weiter belegt. Die Identität des Ions bei m/z 333 konnte nicht geklärt werden und ist vermutlich unspezifischen Fragmentierungen bzw. IMR des Vorläufer-Ions mit Verunreinigungen in der LTQ zuzuschreiben.

4.3.3 Relevanz der Ergebnisse für Kobalt(I)-vermittelte DAR in Lösung

Die durch Zn/ZnI₂- bzw. ESI-Reduktion generierten Co(I)-Komplexe [Co(I)(L,L)]⁺ (L,L = Dppe, Imin) reagierten mit den Diels-Alder-Substraten unter Bildung der Addukt-Ionen [Co(I)(L,L)(Isopren)]⁺ und [Co(I)(L,L)(Ph-acetylen)]⁺ sowie der Komplex-Ionen [Co(L,L)(Isopren)(Ph-acetylen)]⁺ und [Co(L,L)(Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien)]⁺. Die beiden letzteren stellen Intermediate des für die DAR in Lösung postulierten Katalyse-Zyklus dar.²³¹ Im Gegensatz dazu wiesen die Co(II)-Komplexe [Co(II)(L,L)(Br)]⁺ eine bedeutend geringere Reaktivität gegenüber Isopren und Phenylacetylen auf. [Co(II)(Dppe)(Br)]⁺ (**84**) und Phenylacetylen sowie [Co(II)(Imin)(Br)]⁺ (**94**) und Isopren reagierten in der Gasphase auch bei längeren Reaktionszeiten gar nicht miteinander. Diese Beobachtung stellt auch für die DAR in Lösung ein wichtiges Ergebnis dar, da anzunehmen ist, dass eine geringe bzw. nicht vorhandene Substrat-Affinität eines Komplex-Ions in der Gasphase mit dessen katalytischen Inaktivität in der Reaktionslösung einhergeht, in der die Anwesenheit von Lösungsmittel-Molekülen und Gegenionen die Substrat-Koordination zusätzlich erschwert.

Für das Katalysatorsystem Co(Dppe)Br₂, Zn, ZnI₂ konnten mit IMR- und CID-Experimenten starke Beweise gefunden werden, dass Isopren und Phenylacetylen Gasphasen-DAR in der Koordinationssphäre von [Co(I)(Dppe)]⁺ (**96**) eingehen. Dabei konnte die schrittweise Bildung der Mono- und Bis-Addukte **90** und **92** gefolgt von der Gasphasen-DAR und Abspaltung des Diels-Alder-Produkts **44** unter Rückbildung von **96** in einem Kreisprozess wiederholt werden. Dieser experimentelle Befund unterstreicht den katalytischen Charakter von Komplex-Ion [Co(I)(Dppe)]⁺ (**96**) und unterstützt den postulierten Katalyse-Zyklus, der sich von der Reaktionsfolge in der Gasphase lediglich durch die Solvatisierung der Mono-Addukte [Co(I)(Dppe)(Isopren)(S)]⁺ und [Co(I)(Dppe)(Ph-acetylen)(S)₂]⁺ (S = Solvens) unterscheidet (Schema 15, Seite 43).²³¹

Die Untersuchung des Katalysatorsystems Co(Imin)Br₂, Zn, ZnI₂ mit IMR zwischen [Co(I)(Imin)]⁺ (**96**) und Phenylacetylen erbrachte Hinweise auf eine Co(I)-katalysierte Alkin-Dimerisierung, die ebenfalls in Lösung beschrieben ist.²⁷⁵ Eine [Co(I)(Imin)]⁺-vermittelte Gasphasen-DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen konnte nicht direkt belegt werden, da sich diese im Selektions-Experiment von Komplex-Ion **96** nicht von der Alkin-Dimerisierung und im Selektions-Experiment von [Co(I)(Imin)(Isopren)]⁺ (**99**) nicht von der Fragmentierung des Vorläufer-Ions **99** unterscheiden ließ. Ein zum Co-Dppe-Katalysatorsystem analoges CID-Experiment des Bis-Addukts war nicht möglich, da sich dies vermutlich aufgrund zu geringer Intensität nicht selektieren ließ. Dennoch ist es aufgrund der nicht beobachteten Gasphasen-Isopren-Affinität des Komplex-Ions [Co(II)(Imin)(Br)]⁺ (**94**) wahrscheinlich, dass die vom Co(Imin)Br₂/Zn/ZnI₂-Katalysatorsystem vermittelten DAR in Lösung unter Co(I)-Katalyse stattfinden. Ein dabei zwangsläufig durchlaufenes Co(I)-Bis-Addukt (*m/z* 453) konnte analog zum Co-Dppe-Katalysatorsystem in der Gasphase nachgewiesen werden. Zudem muss die geringere Stabilität von [Co(I)(Imin)(Isopren)]⁺ (**99**) verglichen mit [Co(I)(Dppe)(Isopren)]⁺ (**90**) (Abb. XV, Anhang C) und geringere Signalintensität des Imin-Bis-Addukts **105/106** im Vergleich zum

Dppe-Bis-Addukt **92/93** (Abb. 41, Seite 102 und Abb. 34b, Seite 89) nicht gleichbedeutend mit einer geringeren katalytischen Aktivität des $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**) Komplex-Ions sein. So konnten Reek *et al.* in einer Pd-katalysierten Tsuji-Trost-Allylierung zeigen, dass die mittels *online*-ESI-MS gemessene Intensität eines Pd-Allyl-Intermediats *invers* mit der katalytischen Aktivität des entsprechenden Pd-Katalysators zusammenhing und daher der Katalysator, der das instabilste Pd-Intermediat ausbildete, am aktivsten war (Kap. 2.2.3.1).¹⁴⁵

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden ionische Palladium- und Kobalt-Komplexe, die als reaktive und transiente Intermediate in Mizoroki-Heck- und Diels-Alder-Reaktionen in Lösung schwer zu untersuchen sind, unter definierten Bedingungen in der Gasphase gebildet. Mit der Kombination aus tandem-MS, mehrstufigen Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) und der Bestimmung exakter Ionenmassen wurden intrinsische Eigenschaften der Komplex-Ionen und insbesondere deren Gasphasen-Reaktivitäten gegenüber Modell-Substraten untersucht. Mithilfe einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in die lineare Ionenfalle (LTQ) des MS-Instruments gelang darüber hinaus die kinetische Analyse isolierter Teilschritte des entsprechenden Katalyse-Zyklus sowie die Untersuchung von Substituenteneffekten der Reaktionspartner.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit erlaubte die unregelmäßige Isopren-Einleitung in die Kollisionszelle eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers und die Diffusion des Olefins in die LTQ die Durchführung einer Gasphasen-Mizoroki-Heck-Reaktion (MHR). Die Markierung des Startmaterials mit einer Permanentladung ermöglichte dabei die Detektion der nach oxidativer Addition und nach Gasphasen-Carbopalladierung erhaltenen Reaktionsintermediate sowie des durch β -Eliminierung gebildeten Produkts (Ar^+)isopren (**56**, $\text{Ar}^+ = p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)NMe}_3$). Dieser Versuchsaufbau erlaubte jedoch keine Abschätzung des Olefin-Partialdrucks in der Kollisionszelle bzw. der LTQ, dessen Kenntnis aber für die Einstellung exakt reproduzierbarer Messbedingungen sowie für die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer IMR zwingend erforderlich ist.

Daher wurde die Stoßgas-Zuleitung der LTQ des MS-Instruments derart modifiziert, dass Neutralreagenzien und Helium in *definiertem* Verhältnis in die LTQ eingeleitet werden konnten. In Anlehnung an die Arbeiten von Gronert, O'Hair *et al.* und Blanksby *et al.* wurden dazu die Flussraten von Neutralreagenz und Helium mithilfe einer Spritzenpumpe und einem Gasflussmesser bestimmt und der Standard-LTQ-Druck nach notwendiger Entfernung des *open split* Gasflussteilers mit einem Dosierventil manuell eingestellt (Abb. 42). Die Edelstahl-Kapillaren wurden mit einem elektrischen Heizband versehen, so dass der Gasstrom erwärmt und auch höher siedende Neutralsubstrate (z.B. Phenylacetylen, $T_S = 142\text{-}144\text{ °C}$) effizient im Heliumstrom verdampft werden konnten. *Memory*-Effekte der Neutralreagenzien konnten durch Evakuierung der Edelstahl-Kapillaren unterdrückt werden.

Nach aktuellem Kenntnisstand wurden somit erstmals IMR mithilfe einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung in einem LTQ-Orbitrap-Massenspektrometer durchgeführt.^{243,245} Die Evaluation des Versuchsaufbaus anhand literaturbekannter IMR führte zu experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, die in der Größenordnung der an LTQ- und QIT-MS-Instrumenten ermittelten Literaturwerte lagen und bei Annahme eines absoluten Fehlers von $\pm 20\text{-}30\%$ mit diesen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten. Die gefundene systematische Abweichung der bestimmten k -Werte von den Literaturwerten erscheint angesichts der Verwendung unterschiedlicher MS-Instrumente, zwischen denen insbesondere die Iontemperaturen und Ionenfallen-Drücke variieren, realistisch.

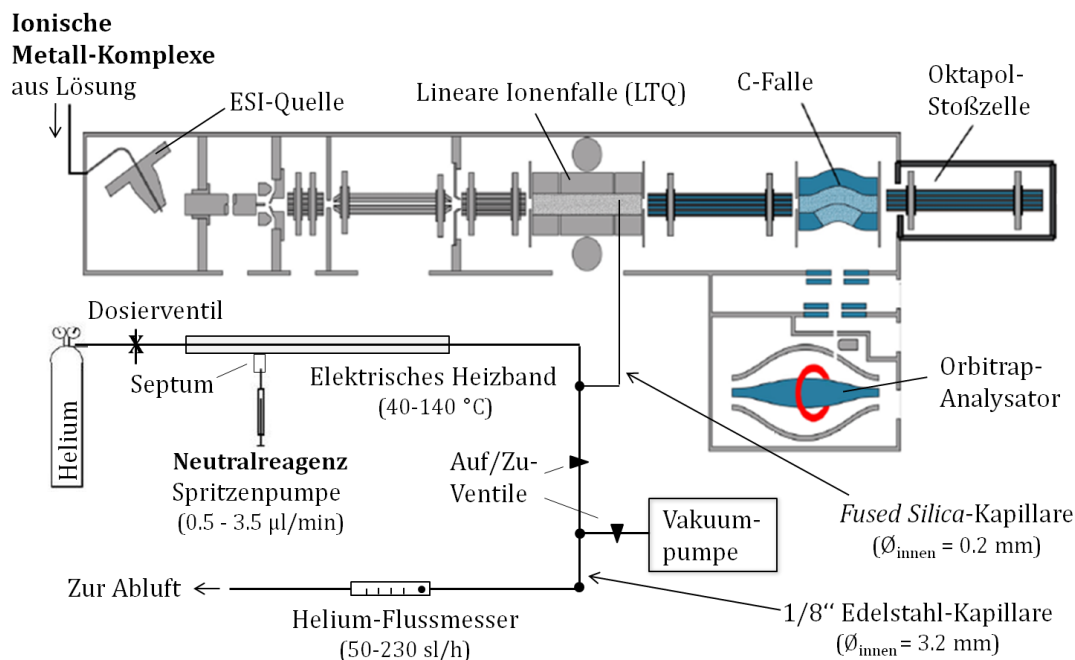
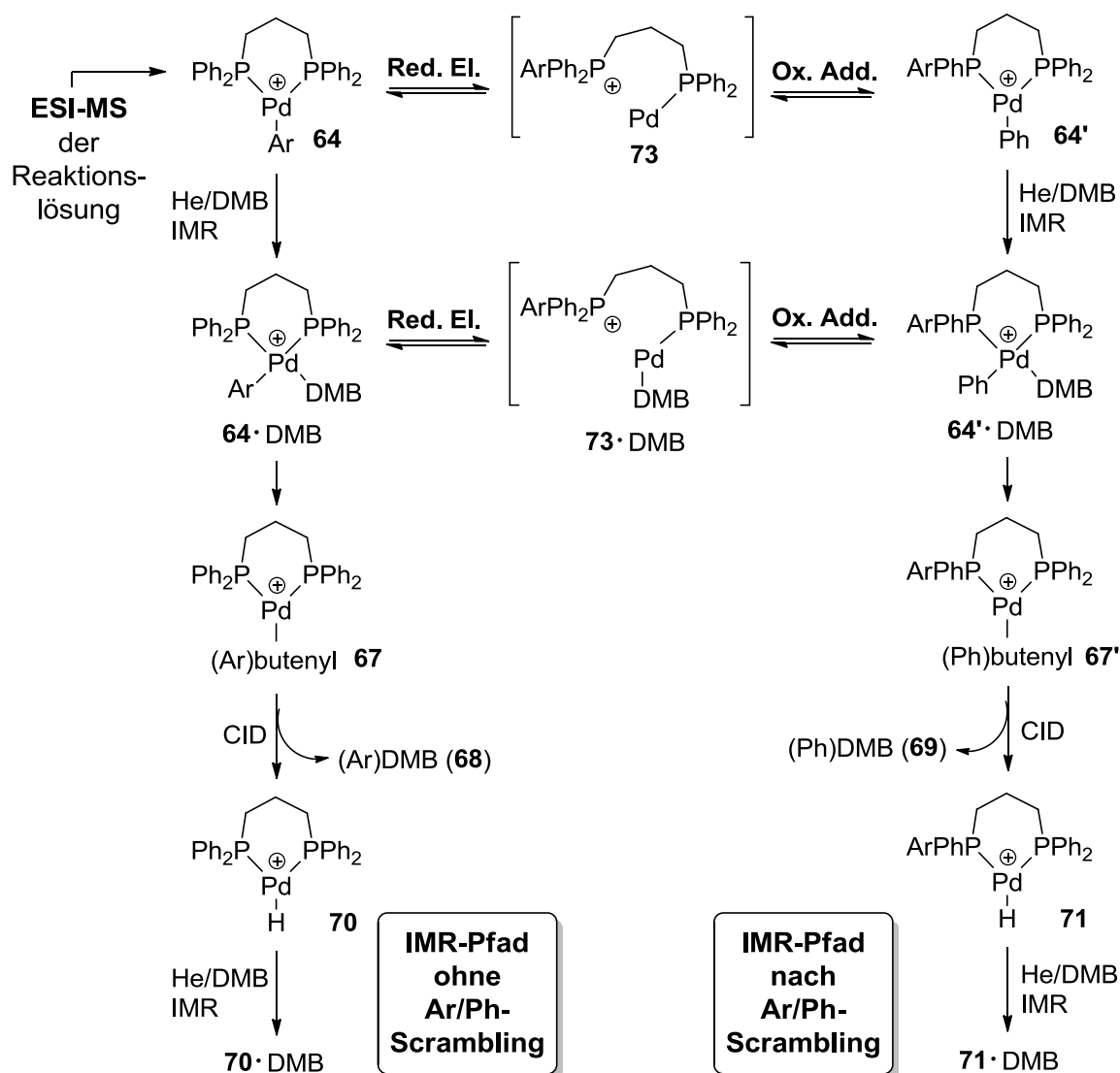


Abbildung 42. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierte quantifizierbare Neutralreagenz-Einleitung in die LTQ eines *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL-Massenspektrometers. Die Abbildung wurde mit freundlicher Genehmigung von *Thermo Fisher* reproduziert.³²

Im zweiten Teil der Arbeit wurden mit diesem Versuchsaufbau zunächst intramolekulare Aryl-Migrationen in $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) Komplex-Ionen untersucht, die in MHR und Pd-

katalysierten Kreuzkupplungen zu unerwünschten Nebenprodukten führen.^{204,210,211,234} Dabei gelang es, die Ar/Ph-Austauschreaktion von $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ (**64**) zu $[\text{Pd}(\text{Dppp}-\text{Ar})(\text{Ph})]^+$ (**64'**) in Abhängigkeit verschiedener Aryl-Liganden unter *quasi*-thermischen Bedingungen und als Teil einer Gasphasen-MHR zu analysieren. Nach Carbopalladierung der Komplex-Ionen **64/64'** mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) und stoßinduzierter Dissoziation der gebildeten Olefin-Insertionsprodukte **67/67'** zu $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{H})]^+$ (**70**) und $[\text{Pd}(\text{Dppp}-\text{Ar})(\text{H})]^+$ (**71**) konnte das Ausmaß an Ar/Ph-Scrambling anhand des Verhältnisses der ionischen Hydrid-Komplexe **70** und **71** und deren DMB-Addukten quantifiziert werden (Schema 40).

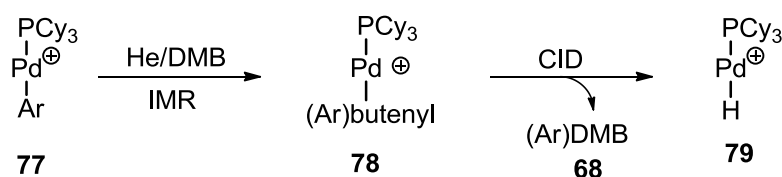


Schema 40. Angenommener Mechanismus des intramolekularen Ar/Ph-Scramblings in $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{Ar})]^+$ Komplex-Ionen im Einklang mit der beobachteten linearen freien Enthalpie-Beziehung.

Im Gegensatz zu beschriebenen Ar/Ph-Austauschreaktionen in Lösung²⁰⁷ wurden auch die Migrationen deaktivierter Aryl-Liganden mit EWG beobachtet, so dass der elektronische Einfluss des Aryl-Liganden auf das Ausmaß an Ar/Ph-Scrambling in Abhängigkeit eines

breiten Spektrums elektronenarmer und elektronenreicher Aryl-Reste gemessen werden konnte. Es zeigte sich, dass Aryl-Liganden mit EDG den *Scrambling*-Prozess begünstigten. Dieser Trend konnte durch eine lineare freie Enthalpie-Beziehung beschrieben werden (Hammett-Plot mit $\rho = -0.90$) und stützt den postulierten Mechanismus des Ar/Ph-Austauschs über ein Phosphonium-Ion.^{204,207,208} Im vorliegenden Fall ist ein Ar/Ph-*Scrambling* vor oder nach Addition eines DMB-Liganden möglich und dementsprechend die Bildung eines intermediären Phosphonium-Ions **73** oder **73**-DMB denkbar (Schema 40).

Die Kombination eines Pd(0)-Reagenz mit PCy₃-Liganden erlaubte die isolierte Untersuchung der Elementarschritte der Olefin-Insertion und β -Pd-H-Eliminierung als Teil der Gasphasen-MHR *para*- und *meta*-substituierter Iodbenzole mit DMB unter Vermeidung von Aryl/Alkyl-Austauschreaktionen. Somit wurde eine Modellreaktion gefunden, anhand derer die elektronischen Einflüsse des Aryl-Liganden sowohl auf die Kinetik der Carbopalladierung als auch auf das Ausmaß der β -Eliminierung unter Stoßaktivierung gemessen werden konnten (Schema 41). Die geringfügigen Unterschiede der effektiven Stoßenergien, die trotz Verwendung identischer absoluter Stoßenergien zwischen Vorläufer-Ionen mit unterschiedlicher Anzahl an Bindungen und Freiheitsgraden variieren, wurde dabei zum Teil durch die Verwendung normalisierter Kollisionenergien (NCE, *normalized collision energy*²⁵⁷) kompensiert.



Schema 41. Isolierte Untersuchung der Teilschritte DMB-Insertion und β -Eliminierung in der Gasphase.

In einem ersten Ergebnis konnte gezeigt werden, dass in dieser Modellreaktion weder für die Kinetik des DMB-Insertionsschritts noch für das Ausmaß der β -Pd-H-Eliminierung ein signifikanter elektronischer Einfluss des Aryl-Liganden vorliegt. Wirkliche Rückschlüsse auf den Mechanismus beider Teilschritte können allerdings erst nach umfassenderen Untersuchungen gezogen werden, welche sowohl die sterischen Einflüsse *ortho*-, *meta*- oder *di*-substituierter Aryl-Liganden als auch elektronische und sterische Substituenteneffekte des Olefins einbeziehen. Zur Überprüfung der aus den experimentellen Daten getroffenen Annahmen bezüglich des IMR- und CID-initiierten Reaktionsverlaufs in der Gasphase werden die Strukturen und Energien der Komplex-Ionen [Pd(PCy₃)(Ph)]⁺ (**77a**), **77a**-DMB, [Pd(PCy₃) σ -(Ph-butenyl)]⁺ (**78a**), [Pd(PCy₃)(H)(Ph-DMB)]⁺ (**83a**) und [Pd(PCy₃)(H)]⁺ (**79**) zur Zeit von Dipl.-Chem. Joseph Held (Arbeitsgruppe Prof. Michael Dolg, Universität zu Köln) berechnet.

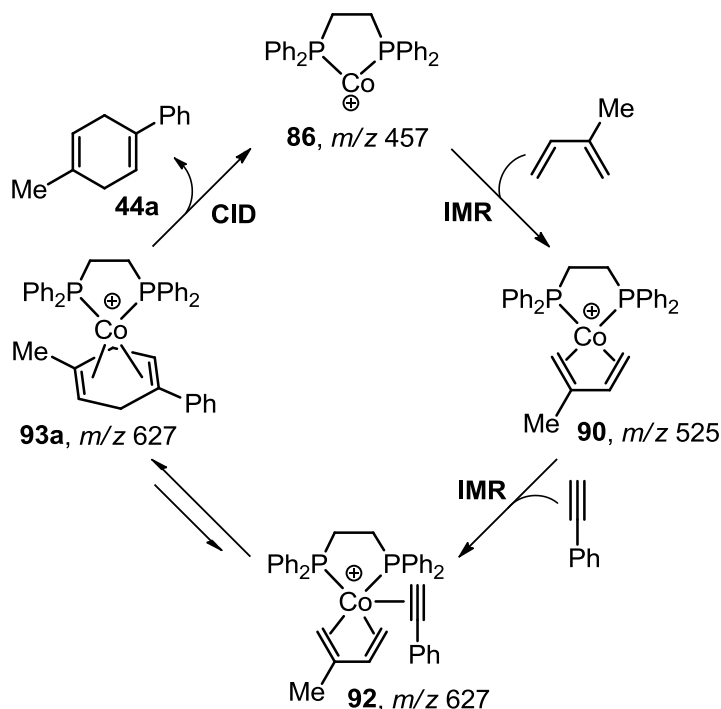
In den MS²-Produkt-Ionen-Experimenten der Komplex-Ionen [Pd(Dppp)(I)]⁺ (**65**) und [Pd(Depe)(I)]⁺ (**107**) wurde jeweils der intensive Verlust eines Iod-Radikals beobachtet, der

in der Bildung der Radikalkationen $[\text{Pd}(\text{Dppp})]^+$ (**108**) und $[\text{Pd}(\text{Depe})]^+$ (**109**) resultierte (Abb. III und Abb. XX, Anhang B). Die Abspaltung einer C_2H_5 -Einheit aus Fragment-Ion **109**, sowie dessen IMR mit in der LTQ in geringen Mengen vorhandenem O_2 unterstreichen den radikalischen Charakter des Ions **109**. Nach der Charakterisierung der Radikalkationen mittels tandem-MS und der Überprüfung auf das Vorliegen distonischer Ionen durch IMR mit Allyliodid und Dimethyldisulfid²⁷⁷⁻²⁷⁹ wäre die Untersuchung ihrer Gasphasen-Reaktivitäten gegenüber Neutralreagenzien interessant. Denkbar sind hier z. B. $[\text{Pd}(\text{Dppp})]^{+-}$ bzw. $[\text{Pd}(\text{Depe})]^{+-}$ -vermittelte, radikalartige C-H-Aktivierungen von Kohlenwasserstoffen analog zu der von Schröder *et al.* beobachteten $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{O})]^+$ -vermittelten Aktivierung von Alkanen (Schema 3, Seite 30).⁹⁹

Der dritte Teil der Arbeit befasste sich mit der Untersuchung des Diels-Alder-Katalysatorsystems $\text{Co}(\text{L},\text{L})\text{Br}_2$, Zn , ZnI_2 ($\text{L},\text{L} = \text{Dppe}$, Imin). Mittels (+)ESI-MS und tandem-MS konnten $[\text{Co}(\text{I})(\text{L},\text{L})]^+$ Komplex-Ionen aus repräsentativen Reaktionslösungen vor Zugabe der Diels-Alder-Substrate nachgewiesen und somit starke experimentelle Belege für die postulierte *in situ* Reduktion von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ und $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$ gefunden werden. Die $[\text{Co}(\text{I})(\text{L},\text{L})]^+$ Komplex-Ionen zeigten bedeutend größere Affinitäten gegenüber den Modellsubstraten Isopren und Phenylacetylen als die entsprechenden ionischen Komplexe $[\text{Co}(\text{II})(\text{L},\text{L})(\text{Br})]^+$, die nur in geringem Ausmaß oder – im für die IMR zur Verfügung stehenden Zeitfenster von 10 s – gar nicht mit den Substraten reagierten. Dieses experimentelle Ergebnis steht im Einklang mit DFT-Rechnungen von Dr. Martin Schwarzer (Arbeitsgruppe Prof. Gernot Frenking, Philipps-Universität Marburg), die zu deutlich niedrigeren Bildungsenthalpien für $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})(\text{Substrat})]^+$ gegenüber $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(\text{Br})(\text{Substrat})]^+$ gelangten. Auch mittels kinetischer Analyse der Adduktbildungs-IMR konnte eine erhöhte Reaktivität der $\text{Co}(\text{I})\text{Dppe}$ -Komplex-Ionen festgestellt werden. So lagen die Geschwindigkeitskonstanten der IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) mit Isopren und Phenylacetylen um ein bis zwei Größenordnungen höher als die der IMR von $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(\text{Br})]^+$ (**84**) mit Isopren.

Anhand von IMR des ionischen Komplexes $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) mit einer Mischung der Neutralsubstrate konnte eine Gasphasen-DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen in der Koordinationssphäre von Komplex-Ion **86** belegt werden. So lässt sich die sowohl unter den *quasi*-thermischen Bedingungen der IMR als auch bei Stoßanregung der isobaren Komplex-Ionen **92** und **93** beobachtete Neubildung von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) in beiden Experimenten nur durch den Verlust einer $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ -Einheit nach vorausgegangener Reaktion zwischen Isopren und Phenylacetylen erklären. Die schrittweise Bildung der Mono- und Bis-Addukte **90** und **92** sowie die Gasphasen-DAR und anschließende Abspaltung des Diels-Alder-Produkts **44** unter Rückbildung von Komplex-Ion **86** ließ sich in einem Kreisprozess wiederholen (Schema 42). Dieser experimentelle Befund unterstreicht den katalytischen Charakter von Komplex-Ion $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**) und stützt den postulierten Katalyse-Zyklus, der sich von der Reaktionsfolge in der Gasphase lediglich durch die Solvatisierung

der Mono-Addukte $[\text{Co(I)}(\text{Dppe})(\text{Isopren})(\text{S})]^+$ und $[\text{Co(I)}(\text{Dppe})(\text{Ph-acetylen})(\text{S})_2]^+$ ($\text{S} = \text{Solvens}$) unterscheidet.²³¹



Schema 42. Mittels IMR und CID initiierte Co(I)-vermittelte DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen in der Gasphase. Die Bildung des 1-Methyl-3-Phenyl-Cyclohexa-1,4-diens **44b** („*meta*“-Produkt) ist ebenfalls denkbar.

Die IMR zwischen $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) und Phenylacetylen wies auf eine Co(I)-katalysierte Alkin-Dimerisierung hin, die ebenfalls in Lösung beschrieben ist.²⁷⁵ Eine umfassendere Untersuchung dieser Gasphasenreaktion unter Alkin-Variation steht allerdings noch aus. Die Verwendung aliphatischer Alkin-Substrate mit geringem sterischen Anspruch erlaubt dabei möglicherweise die Bildung des Bis-Addukts $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Alkin})_2]^+$ in höherer Intensität und die Durchführung energieaufgelöster Stoßexperimente des Addukt-Ions analog zum CID-Experiment der Co(I)-Dppe-Komplexe **92** und **93**. Eine $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ -vermittelte Gasphasen-DAR zwischen Isopren und Phenylacetylen konnte nicht direkt belegt werden, da sich diese nicht von der Alkin-Dimerisierung bzw. der Fragmentierung des Addukt-Ions $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Isopren})]^+$ (**99**) zu $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) unterscheiden ließ. Die in der Gasphase nicht beobachtete Isopren-Affinität des Komplex-Ions $[\text{Co(II)}(\text{Imin})(\text{Br})]^+$ (**94**) deutet dennoch darauf hin, dass die von dem Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{Imin})\text{Br}_2$, Zn , ZnI_2 vermittelten DAR in Lösung unter Co(I)-Katalyse stattfinden. Zudem konnten experimentelle Hinweise auf die Bildung des postulierten Bis-Addukts $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Isopren})(\text{Ph-acetylen})]^+$ (**105**) bzw. $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Methyl-Phenylcyclohexa-1,4-dien})]^+$ (**106**) in der Gasphase gefunden werden.

Die vorliegende Arbeit demonstriert die Leistungsstärke der Kombination aus tandem-MS, mehrstufigen IMR-Experimenten und der Bestimmung exakter Ionenmassen in mechanistischen Studien Übergangsmetall-vermittelter Reaktionen. So ist die Untersuchung

weiterer Katalysator/Substrat-Systeme mit diesem Instrumentarium sinnvoll und vielversprechend. Dabei unterliegt die Wahl des zu betrachtenden Katalysators keiner besonderen Einschränkung und ist, wie die vorliegende Dissertation und zahlreiche Literaturbeispiele belegen, aus einem breiten Spektrum von Übergangsmetall-Komplexen und -Clustern möglich.^{57,88,94,102,106} Die Verwendung eines neutralen Katalysators und eines ladungsmarkierten Startmaterials erlaubt die Identifikation von Reaktionsintermediaten und des Reaktionsprodukts (Kap. 4.1.2), während der Einsatz eines ionischen Katalysators die Durchführung mehrerer Teilschritte oder eines vollständigen Katalyse-Zyklus in der Gasphase gestattet (Kap. 4.2 und 4.3). Die Art der Bindung zwischen Katalysator und Substrat legt allerdings fest, ob eine Katalysator-Substrat-Spezies mittels ESI-MS von der Lösung in die Gasphase transferiert werden kann. Es zeigte sich, dass ionische π -Substrat-Metall-Komplexe in der Regel nicht in die Gasphase überführt werden können, so dass in diesem Fall sämtliche Substrate über die Stoßgas-Zuleitung in das Massenspektrometer infundiert werden müssen. Eine Ladungsmarkierung des Startmaterials ist dann nicht möglich, so dass ein Nachweis der katalytischen Reaktion entsprechend der $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**)-vermittelten Gasphasen-DAR indirekt erfolgen muss.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

6.1.1 Arbeitstechniken und Schutzgasatmosphäre

Für die Präparation der Reaktionslösungen wurde eine Schutzgas/Ölpumpenvakuum-Doppelanlage mit Argon als Schutzgas verwendet (*Airproducts*, 99.9997 % Ar). Die Reaktionsansätze wurden in ausgeheizten und wieder abgekühlten Argon-gefluteten Schlenk-Rohren (etwa 10 ml) durchgeführt. Feststoffe wurden im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mit Argon gespült.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in einer *Glovebox Labmaster 130* der Firma *Braun* gelagert und abgefüllt.

Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck an einem *Büchi* Rotationsverdampfer mit Membranpumpe entfernt. Die Wasserbadtemperatur betrug hierbei stets 40 °C.

Zur ESI-MS Probenvorbereitung wurden die Reaktionslösungen filtriert (PTFE Rotilabo-Spritzenfilter der Firma *Roth*, Porengröße 0.2 µm) oder zentrifugiert (Laborzentrifuge der Firma *Sigma*, 13000 U/min⁻¹).

6.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Lösungsmittel und Reagenzien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *ABCR*, *Fisher Scientific*, *Deutero* und *Macherey-Nagel* mit einer Reinheit von $\geq 97\%$ bezogen. Wenn nicht anders vermerkt wurden Reagenzien ohne weitere Reinigung eingesetzt und Lösungsmittel vor Gebrauch destilliert. Zinkiodid wurde im Ölpumpenvakuum bei 120 °C über Nacht getrocknet und unter Argon gelagert. Es wurde

trockenes Acetonitril (*Acroseal*, Molsieb, 99.9%, extra trocken) ohne weitere Reinigung verwendet. Tetrahydrofuran (THF) wurde über Natrium und Benzophenon refluxiert und unter Argon davon abdestilliert.

Zur Kalibrierung des LTQ Orbitrap-Massenspektrometers wurden die *Thermo Fisher Pierce* ESI Kalibrierlösungen herangezogen. Als ESI-Solventien wurden die Lösungsmittel Acetonitril (*Fisher Scientific* oder *Fluka*, LC-MS-Qualität), Methanol (*Fluka*, LC-MS-Qualität) und THF (*PCT Chemie*, technische Qualität, Destillation über Natrium/Benzophenon) verwendet.

6.1.3 Massenspektrometrie

Alle MS^n -Experimente und Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) wurden auf einem *Thermo Fisher* LTQ Orbitrap XL Hybrid-Massenspektrometer durchgeführt, das über eine beheizte Elektrosprayionisations (*heated electrospray ionization*, H-ESI)-Quelle, lineare Ionenfalle (LTQ), Oktapol-Kollisionszelle (*higher collisional energy dissociation*, HCD-Zelle) und einen Orbitrap-Analysator verfügt. Für ESI-MS-Messungen wurden verdünnte Lösungen (10^{-4} - 10^{-6} M) eines Analyten oder einer Reaktionslösung mit einer Spritzenpumpe kontinuierlich in die ESI-Quelle bei einer Flussrate von 5.0 $\mu\text{l}/\text{min}$ infundiert. Wenn nicht anders erwähnt, wurden Spray-Spannungen im Bereich 2.5-3.5 kV verwendet und die Kapillar-Spannung (5-140 V) und Tube Lens-Spannung (5-240 V) für maximale Spray-Effizienz optimiert. Es wurde bei einer ESI-Temperatur von 50 °C und einer Kapillar-Temperatur von 275 °C gearbeitet. Zur Stabilisierung und effizienteren Vernebelung des Ionensprays wurde Stickstoff (*Auxiliary*-, *Sheath*- und *Sweep*-Gas) verwendet (*Linde*, $\geq 99.999\%$ N_2). *Collision induced dissociation* (CID)-Experimente wurden in der LTQ mit Helium als Kollisionsgas (*Linde*, $\geq 99.999\%$ He) durchgeführt. Die Kollisionsenergie wurde dabei auf 0-400 Skalenteilen (SKT, *Thermo Fisher* Normalized Collision Energy, NCE²⁵⁷) so eingestellt, dass eine intensive Fragmentierung des Vorläufer-Ions beobachtet wurde.^{50,259,280} Exakte Ionenmassen von Vorläufer- und Produkt-Ionen wurden im Orbitrap-Analysator bei einer Auflösung von $R_{\text{FWHM}} = 30000$ bestimmt. *Electron Multiplier Gain* und hochauflösender Orbitrap-Detektor wurden in regelmäßigen Abständen mit der *Thermo Fisher Pierce* Kalibrierlösung kalibriert (Positiver Ionenmodus: Koffein, MRFA, Ultramark 2621; Negativer Ionenmodus: Natriumdodecylsulfat, Natriumtaurocholat, Ultramark 1621). Vor und nach jeder Messung wurde mit den Substanzen Koffein, Trileucin und Thymopentin über den relevanten Massenbereich extern kalibriert. Zur Datenaufnahme wurde das Programm LTQ Tune Plus 2.5.5 (*Thermo Fisher*) verwendet und die Prozessierung der Massenspektren sowie die Berechnung theoretischer Isotopenmuster mit der Software Xcalibur 2.1.0 (*Thermo Fisher*) durchgeführt. Die abgebildeten Massenspektren wurden aus 30-200 aufgenommenen Scans gemittelt.

Die Summenformeln von Vorläufer- und Produkt-Ionen konnten anhand exakter Ionenmassen mit Abweichungen von ≤ 3 ppm bestimmt werden. Bei manchen IMR und MS^n -Experimenten liegen die Massenabweichungen bei < 5 ppm, was vermutlich auf die

Gegenwart eines Reaktandgases und die daraus resultierenden abgeänderten LTQ-Bedingungen (vgl. Kapitel 4.1.4) bzw. auf die erschwerte saubere LTQ-Selektion großer Pd-Komplexe aufgrund von Isotopenüberlagerungen zurückzuführen ist.

Zudem stützt sich die Zuordnung von Summenformeln bei allen Vorläufer- und Produkt-Ionen auf die gute Übereinstimmung von experimentell bestimmten und berechneten Isotopenmustern.

Die IMR- und MSⁿ-Datensätze enthalten die berechneten und gefundenen Ionenmassen, sowie die daraus abgeleiteten Summenformeln. In der Zeile oberhalb der Summenformel findet sich die Identität des Vorläufer-Ions bzw. die Beschreibung entsprechender Neutralverluste bei Fragment-Ionen. In Klammern nachgestellt ist die Intensität der Fragment-Ionen im CID-Spektrum. In der ersten Spalte wird das MS-Experiment genannt (HR-MS im *Full Scan*-Modus, IMR oder MSⁿ) und das vorliegende Stoßgas(gemisch) spezifiziert (Helium oder Helium/Neutralreagenz).

6.1.4 Ion/Molekül-Reaktionen (IMR) in der LTQ

Qualitative Einleitung von Isopren

Isopren wurde in einem eigens angefertigten Edelstahl-Autoklaven (250 ml, P_{max} = 200 bar) vorgelegt und dieser mit Polyurethan-Schläuchen (Innendurchmesser = 4 mm) zwischen Stickstoff-Flasche (*Airproducts*, ≥ 99.995 % N₂) und Gaseingang der HCD-Zelle am Massenspektrometer angeschlossen. Es wurde ein Stickstoff-Überdruck von 2 bar an den Autoklaven angelegt und so kontinuierlich gasförmiges Isopren im Stickstoff-Strom in die Stoßzelle und LTQ des MS-Instruments eingeleitet.

Quantifizierbare Neutralreagenz-Einleitung

IMR mit definierter Neutralreagenz-Konzentration in der LTQ wurden mit dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Nach Einstellen einer neuen Neutralreagenz-Flussrate (0.5-3.5 µl/min) bzw. Helium-Flussrate (50-230 sl/h) wurde vor Beginn des IMR-Experiments etwa zehn Minuten gewartet, bis sich eine konstante Neutralreagenz-Konzentration in der Ionenfalle eingestellt hatte, d.h. keine Veränderung des Vorläufer-Ion/Produkt-Ion-Intensitätsverhältnisses im Massenspektrum mehr zu beobachten war.

In den Versuchsreihen mit äquimolarer Injektion von Isopren und Phenylacetylen (Kapitel 6.4.1.5 und 6.4.2.5) muss davon ausgegangen werden, dass beide Neutralreagenzien aufgrund ihrer verschiedenen Molaren Massen unterschiedlich schnell in die LTQ effundieren und so ihr Stoffmengenverhältnis in der LTQ nicht mehr exakt 1:1 ist (Graham'sches Gesetz, siehe auch Kapitel 2.2.1.1).

Alle IMR wurden ohne zusätzliche Kollisionsenergie durchgeführt. Wie experimentelle und theoretische Studien belegen, werden in linearen oder sphärischen Ionenfallen gespeicherte

Ionen effektiv durch zahlreiche Kollisionen mit dem umgebenden Stoßgas (Helium) thermalisiert. So zeigen gespeicherte Ionen eine Boltzmann-Energieverteilung, da der schnelle Energieaustausch mit dem Stoßgas den Einfluss des elektrischen Feldes der Ionenfalle auf die innere Energie der Ionen überwiegt.^{11,56,77,101} Auf diese Weise erlauben Ionenfallen die Untersuchung *quasi*-thermischer IMR und können dazu verwendet werden, Struktur und Reaktivität von Ionen bei nahezu Raumtemperatur zu untersuchen (vgl. Kap. 2.2.1.1).^{45,78}

Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten von IMR *pseudo*-erster Ordnung

Zur Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten wurde die betreffende IMR bei verschiedenen Reaktionszeiten (0.03-10000 ms) durchgeführt. Die Reaktionszeit (Aktivierungszeit) bezeichnet die Zeitspanne zwischen Isolierung eines bestimmten *m/z*-Verhältnisses in der LTQ und axialem Auswurf der Ionen aus der Ionenfalle zur Analyse. Die logarithmierte relative Intensität des Vorläufer-Ions $\ln[(\text{Int}(\text{Vorläufer-Ion})/(\text{Int}(\text{Vorläufer-Ion})+\text{Int}(\text{Produkt-Ion}))]$ wurde als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen und die relative Geschwindigkeitskonstante *k'* aus der Steigung der Geradenanpassung abgelesen. Auftragung und linearer Fit wurden mit dem Programm OriginPro 8G durchgeführt. Die absolute IMR-Geschwindigkeitskonstante *k* wurde anschließend durch Division von *k'* durch die Neutralreagenz-Konzentration erhalten. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind der Mittelwert mehrerer unabhängiger Messungen an verschiedenen Tagen bei verschiedenen Neutralreagenz- und Helium-Flussraten.

6.1.5 Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

¹H und ¹³C-Spektren für die in Kapitel 6.2 beschriebenen Experimente wurden an einem Bruker DPX 300 Spektrometer (¹H bei 300.12 MHz, ¹³C bei 75.46 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die NMR-Messungen in Kapitel 6.3.1.1 erfolgten an einem Bruker AVANCE III 600 Spektrometer (¹H bei 600.23 MHz, ³¹P bei 242.99 MHz) bei 0 °C. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, wobei der nicht deuterierte Anteil des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard herangezogen wurde (CDCl₃: 7.26 ppm (¹H), 77.16 ppm (¹³C); DMSO-d₆: 2.50 ppm (¹H), 39.52 ppm (¹³C); MeCN-d₃: 1.94 ppm (¹H), 1.32 ppm und 118.26 ppm (¹³C)). Bei der Aufnahme der ³¹P-Spektren wurde der Standard des Spektrometers benutzt.

¹³C-, ¹³C-APT und ³¹P-Spektren wurden ¹H Breitband entkoppelt aufgenommen. Die ¹H-Spektren in Kapitel 6.3.1.1 wurden unter selektiver Entkopplung durch Einstrahlung auf die ³¹P-Frequenzen 12.25 ppm (Pd(Dppp)(I)(*p*-(C₆H₄)*i*Pr)) und 10.58 ppm (Pd(Dppp)(I)(*p*-(C₆H₄)NO₂)) aufgenommen.

Nicht triviale Signalzuordnungen erfolgten mithilfe von ¹H,¹H-Homonuklearer Korrelationsspektroskopie (COSY) und ¹H,¹³C-Heteronuklearer Korrelationsspektroskopie (HMQC, *heteronuclear multiple quantum coherence* und HMBC, *heteronuclear multiple bond*

correlation). Die ^{31}P -Signalzuordnungen in Kapitel 6.3.1.1 stützen sich auf zusätzliche $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC, Vollständige Korrelationspektroskopie (TOCSY, *total correlation spectroscopy*) und Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie (NOESY, *nuclear Overhauser effect spectroscopy*).

Jedem Datensatz sind das verwendete Lösungsmittel und die Messfrequenz vorangestellt. In den Datensätzen finden sich neben der chemischen Verschiebung in Klammern die Multiplizität (s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, p: Pentett, m: Multiplett, dd: Dublett von Dubletts, br: breit), evtl. Kopplungskonstanten in Hz, Integralverhältnis und Zuordnung.

6.1.6 Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer* Paragon 1000 Fourier-Transform Spektrometer als ATR (*Attenuated Total Reflectance*) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben und mit den Abkürzungen w (*weak* – schwach), m (*middle* – mittel), s (*strong* – stark) und gegebenenfalls mit br (*broad* – breit) charakterisiert.

6.1.7 Chromatographie

Für die analytische **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurden Aluminium-Fertigplatten der Firma *Merck* mit Kieselgel 60 F₂₅₄ verwendet. Die Substanzen wurden entweder mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und/oder Kaliumpermanganat-Färbereagenz (2.5 g KMnO_4 , 16.7 g K_2CO_3 , 0.2 g NaOH in 250 ml Wasser) sichtbar gemacht.

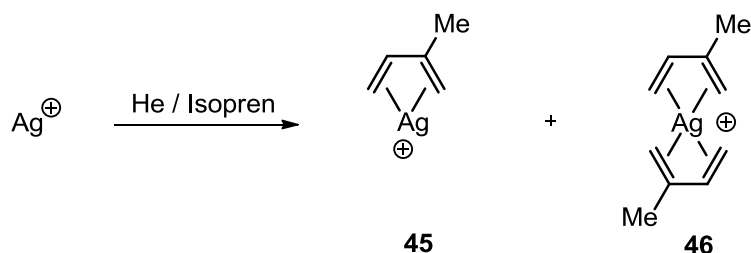
Für die **Flash-Säulenchromatographie** wurde das Kieselgel 60 M 0.04-0.063 mm (230-400 mesh) der Firma *Macherey-Nagel* als stationäre Phase verwendet. Die Zusammensetzung der eingesetzten Eluente ist in der entsprechenden Versuchsvorschrift beschrieben.

Zur **Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie** (GC-MS) wurde ein *Agilent* HP 6890 GC-Dual System (mit Flammenionisations- und massenselektivem Detektor) mit einer Optima-1-MS Säule (*Macherey-Nagel*, 30 m x 0.25 mm) verwendet. Als Trägergas diente Wasserstoff mit einem Druck von 1.2 bar und einer Flussgeschwindigkeit von 30 ml/min. Es wurde bei einer Injektor-Temperatur von 300 °C und bei einem Injektionsvolumen von 1.0 μl im Splitmodus gearbeitet. Die Säulentemperatur wurde anfangs für 2 min auf 50 °C gehalten, anschließend mit einem Gradienten von 25 °C/min auf 300 °C erhöht und für 5 min auf dieser Temperatur gehalten. Massenspektren wurden bei einer Ionisationsenergie von 70 eV im Bereich $m/z = 35\text{-}500$ aufgenommen.

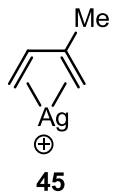
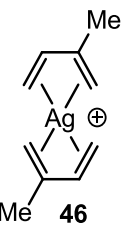
6.2 Qualitativer Nachweis von Reaktionsintermediaten und Realisierung einer quantifizierbaren Neutralreagenz-Einleitung

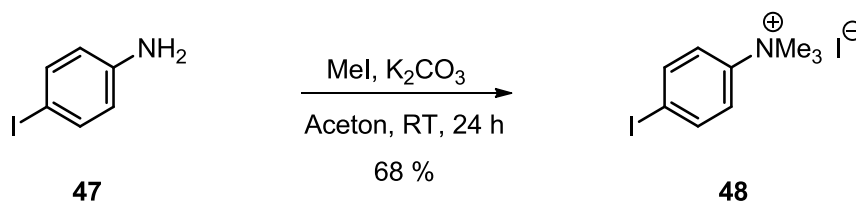
6.2.1 Nachweis von Reaktionsintermediaten einer Gasphasen-MHR

6.2.1.1 IMR zwischen Ag^+ und Isopren

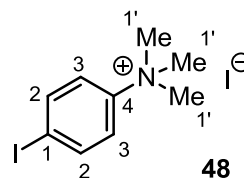


Eine 10^{-6} M Lösung von Silbernitrat in Acetonitril wurde kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert und die in die Gasphase transferierten Ag^+ -Ionen in der LTQ selektiert (Massenbereich 5 Da). Isopren (1 ml) wurde im Autoklaven vorgelegt, unter Stickstoff-Einleitung kontinuierlich verdampft und in das Massenspektrometer überführt. Nach 15-20 min konnten die ionischen Isopren-Addukte **45** und **46** in der Gasphase detektiert werden.

HR-MS	[M] ⁺ (45) [C ₅ H ₈ Ag] ⁺	ber.: 174.9671 gef.: 174.9670	 <p style="text-align: center;">45</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 175)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 106.9045	
LTQ, He	[Ag] ⁺	gef.: 106.9044	
	[M+Isopren] ⁺ (36) [C ₁₀ H ₁₆ Ag] ⁺	ber.: 243.0297 gef.: 243.0295	
HR-MS	[M] ⁺ (46) [C ₁₀ H ₁₆ Ag] ⁺	ber.: 243.0297 gef.: 243.0295	 <p style="text-align: center;">46</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 243)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 174.9671	
LTQ, He	[C ₅ H ₈ Ag] ⁺	gef.: 174.9670	
	[M-Isopren-Isopren] ⁺ (6) [Ag] ⁺	ber.: 106.9045 gef.: 106.9044	
MS³ (CID <i>m/z</i> 175)	[M-Isopren-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 106.9045	
LTQ, He	[Ag] ⁺	gef.: 106.9044	
	[M-Isopren+Isopren] ⁺ (46) [C ₁₀ H ₁₆ Ag] ⁺	ber.: 243.0297 gef.: 243.0294	

6.2.1.2 Synthese von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**)

Zu einer Mischung aus 3.12 g (14.24 mmol, 1.0 Äq.) 4-Iodanilin (**47**) und 4.16 g (30.10 mmol, 2.1 Äq.) Kaliumcarbonat in Aceton (80 ml) wurden 4.4 ml (70.37 mmol, 4.9 Äq.) Iodmethan hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 3.75 g (9.64 mmol, 68 %) des Ammoniumiodids **48** in Form eines weißen Feststoffs erhalten.



C₉H₁₃NI₂

M: 389.02 g/mol.

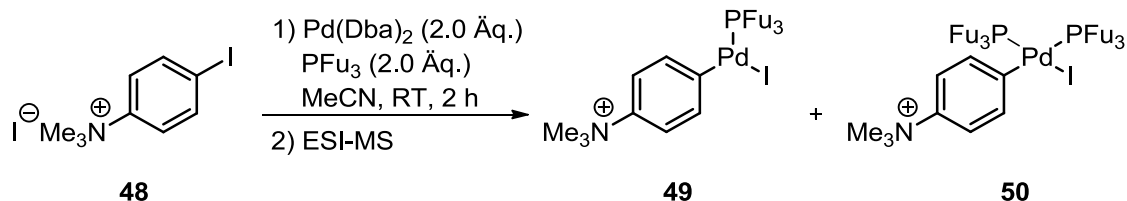
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.01 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, C2), 7.78 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, C3), 3.59 (s, 9H, C1').

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 147.5 (s, C4), 139.1 (s, C2), 123.2 (s, C3), 97.6 (s, C1), 56.8 (s, C1').

HR-MS	[M-(I·)] ⁺ [48 -I]	ber.: 262.0087
	[C ₉ H ₁₃ NI] ⁺	gef.: 262.0086
MS² (CID <i>m/z</i> 262)	[M-(I·)-(·CH ₃) ⁺ (100)	ber.: 246.9852
LTQ, He	[C ₈ H ₁₀ NI] ⁺	gef.: 246.9849
	[M-(I·)-(I·)] ⁺ (1)	ber.: 135.1043
	[C ₉ H ₁₃ N] ⁺	gef.: 135.1043

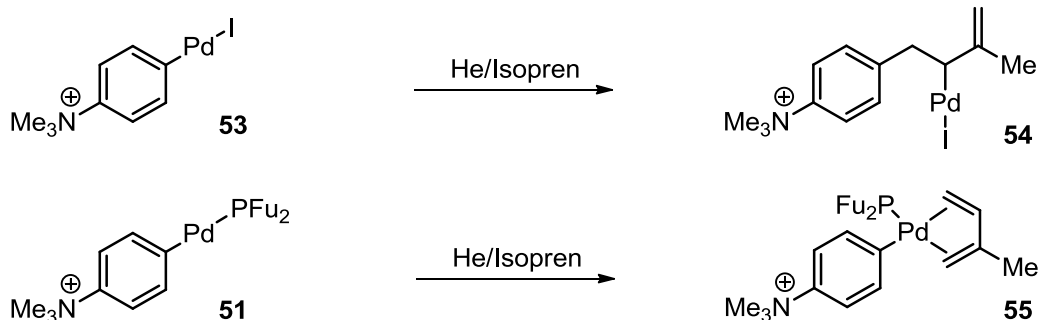
6.2.1.3 MHR von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammonium-Ion und Isopren in der Gasphase

Oxidative Addition von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**) an Pd(Dba)₂/PFu₃



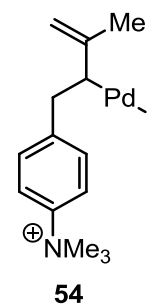
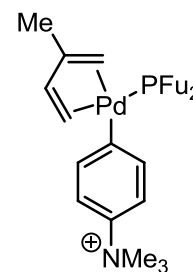
In einem inertisierten Schlenkrohr wurde eine Lösung aus 7.8 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**), 23.0 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 9.3 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Tri(2-furyl)phosphin (PFu₃) in trockenem Acetonitril (10 ml) unter Argonatmosphäre für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Für die (+)ESI-MS Analyse wurde ein Teil der Lösung entnommen und mit Acetonitril verdünnt. Das *Full Scan*-Massenspektrum wurde von den Komplex-Ionen **49** und **50** dominiert.

HR-MS	[M] ⁺ (49)	ber.: 599.9411	<p style="text-align: center;">49</p>
	[C ₂₁ H ₂₂ INO ₃ PPd] ⁺	gef.: 599.9421	
MS² (CID <i>m/z</i> 600)	PFu ₂ (Ar ⁺) (100)	ber.: 300.1148	<p style="text-align: center;">50</p>
	LTQ, He	[C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ P] ⁺	
	Pd(PFu ₂)(Ar ⁺) (20)	ber.: 406.0183	
	[C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 406.0183	
	Pd(I)(Ar ⁺) (8)	ber.: 367.9122	
	[C ₉ H ₁₃ INPd] ⁺	gef.: 367.9122	
HR-MS	[M] ⁺ (50)	ber.: 831.9701	<p style="text-align: center;">50</p>
	[C ₃₃ H ₃₁ INO ₆ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 831.9716	
MS² (CID <i>m/z</i> 832)	[M-PFu ₃] ⁺ (100)	ber.: 599.9411	
	LTQ, He	[C ₂₁ H ₂₂ INO ₃ PPd] ⁺	gef.: 599.9410
	PFu ₂ (Ar ⁺) (7)	ber.: 300.1148	
	[C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ P] ⁺	gef.: 300.1147	

IMR von Pd(I)(Ar⁺) (53) und Pd(PFu₂)(Ar⁺) (51) mit Isopren

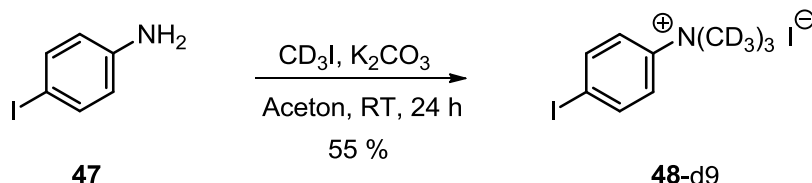
Die Reaktionslösung von Ammoniumiodid **48**, Pd(Dba)₂ und PFu₃ wurde in die ESI-Quelle infundiert. Der in die Gasphase transferierte ionische Komplex **49** wurde monoisotopisch in der LTQ selektiert. Stoßanregung des Komplex-Ions **49** lieferte u.a. die beiden Fragment-Ionen **51** und **53**. Isopren (1 ml) wurde im Autoklaven vorgelegt, unter Stickstoff-Einleitung kontinuierlich verdampft und in das Massenspektrometer überführt. Nach 15-20 min wurden die Produkt-Ionen **54** und **55** der IMR von **53** und **51** mit Isopren detektiert.

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (54)	ber.: 435.9748
LTQ, He/Isopren	[C ₁₄ H ₂₁ INPd] ⁺	gef.: 435.9739
MS³ (CID <i>m/z</i> 436)	[M-Pd(I)(H)] ⁺ (100)	ber.: 202.1590
LTQ, He/Isopren	[C ₁₄ H ₂₀ N] ⁺	gef.: 202.1589
	[M-Pd(I)(H)-(CH ₃ ·)] (11)	ber.: 187.1356
	[C ₁₃ H ₁₇ N] ⁺	gef.: 187.1355
	[M-Pd(I)(H)-2(CH ₃ ·)] (6)	ber.: 172.1121
	[C ₁₂ H ₁₄ N] ⁺	gef.: 172.1118
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 202)	[M-Pd(I)(H)-(CH ₃ ·)] (100)	ber.: 187.1356
LTQ, He/Isopren	[C ₁₃ H ₁₇ N] ⁺	gef.: 187.1355
	[M-Pd(I)(H)-2(CH ₃ ·)] (7)	ber.: 172.1121
	[C ₁₂ H ₁₄ N] ⁺	gef.: 172.1118
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (55)	ber.: 474.0809
LTQ, He/Isopren	[C ₂₂ H ₂₇ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 474.0809
MS³ (CID <i>m/z</i> 474)	[M-Isopren] ⁺ (8)*	ber.: 406.0183
LTQ, He/Isopren	[C ₁₇ H ₁₉ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 406.0160*

**54****55**

* Auch bei Anwendung hoher CID-Energie (E_{CID} ≥ 65 SKT) zeigte Komplex-Ion **55** nur eine geringe Fragmentierung zu Produkt-Ion **51** (siehe Abb. II, Anhang A).

6.2.1.4 Synthese von (p-Iodphenyl)-(trimethyl-d9)-ammoniumiodid (**48-d9**)



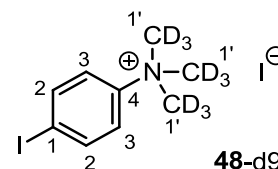
Zu einer Mischung aus 1.83 g (8.36 mmol, 1.0 Äq.) 4-Iodanilin (**47**) und 1.84 g (13.31 mmol, 1.6 Äq.) Kaliumcarbonat in Aceton (40 ml) wurden 1.65 ml (26.39 mmol, 3.2 Äq.) Iodmethan-d3 hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.82 g (4.57 mmol, 55 %) des gewünschten Ammoniumiodids **48-d9** in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{D}_9\text{NI}_2$

M: 398.07 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.00 (d, 3J = 9.3 Hz, 2H, C2), 7.77 (d, 3J = 9.3 Hz, 2H, C3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 146.9 (s, C4), 138.6 (s, C2), 122.8 (s, C3), 97.2 (s, C1).*

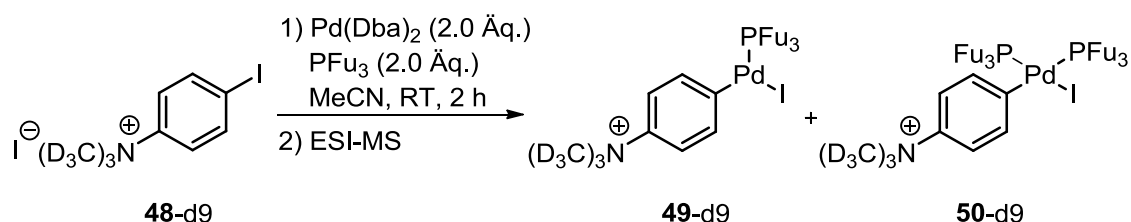


HR-MS	$[\text{M}-(\text{I})]^+ [(\text{48-d9})-\text{I}]$	ber.: 271.0652
	$[\text{C}_9\text{H}_4\text{D}_9\text{NI}]^+$	gef.: 271.0651
MS² (CID m/z 271)	$[\text{M}-(\text{I})-(\cdot\text{CD}_3)]^+ (100)$	ber.: 253.0229
LTQ, He	$[\text{C}_8\text{H}_4\text{D}_6\text{NI}]^+$	gef.: 253.0226
	$[\text{M}-(\text{I})-(\text{I})]^+ (1)$	ber.: 144.1607
	$[\text{C}_9\text{H}_4\text{D}_9\text{N}]^+$	gef.: 144.1608

*Das ^{13}C NMR-Signal der deuterierten Methylgruppen (C1') wurde nicht beobachtet.

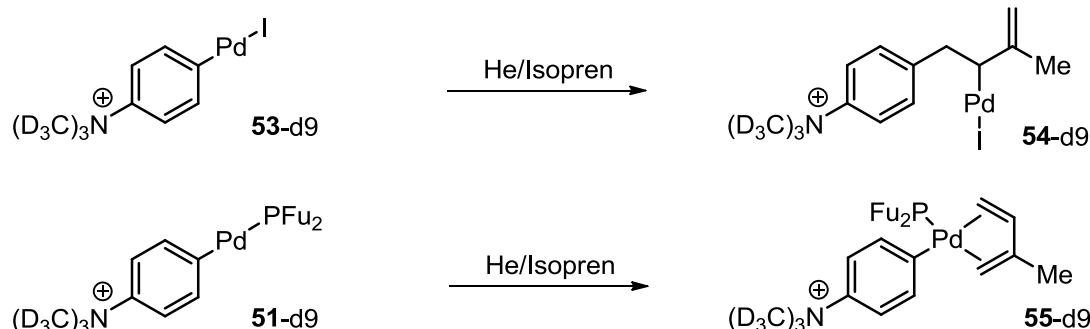
6.2.1.5 MHR von (*p*-Iodphenyl)-(trimethyl-d₉)-ammonium-Ion und Isopren in der Gasphase

Oxidative Addition von (*p*-Iodphenyl)-(trimethyl-d₉)-ammoniumiodid (**48-d9**) an Pd(Dba)₂/PFu₃



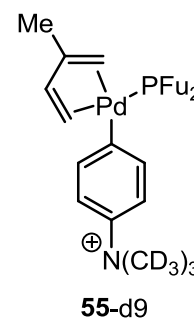
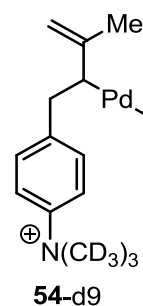
Analog zu Kapitel 6.2.1.3 wurde in einem inertisierten Schlenkrohr eine Lösung aus 8.0 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) (*p*-Iodphenyl)-(trimethyl-d₉)-ammoniumiodid (**48-d9**), 23.0 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 9.3 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) PFu₃ in trockenem Acetonitril (10 ml) unter Argonatmosphäre für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Für die (+)ESI-MS Analyse wurde ein Teil der Lösung entnommen und mit Acetonitril verdünnt. Das Full Scan-Massenspektrum wurde von den Komplex-Ionen **49-d9** und **50-d9** dominiert.

HR-MS	[M] ⁺ (49-d9)	ber.: 608.9976	<p>49-d9</p>
	[C ₂₁ H ₁₃ D ₉ INO ₃ PPd] ⁺	gef.: 608.9970	
MS² (CID <i>m/z</i> 609)	PFu ₂ (Ar-d ₉) ⁺ (100)	ber.: 309.1713	
LTO, He	[C ₁₇ H ₁₀ D ₉ NO ₂ P] ⁺	gef.: 309.1706	
	Pd(PFu ₂)(Ar-d ₉) ⁺ (15)	ber.: 415.0748	
	[C ₁₇ H ₁₀ D ₉ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 415.0741	
	Pd(I)(Ar-d ₉) ⁺ (6)	ber.: 376.9687	
	[C ₉ H ₄ D ₉ INPd] ⁺	gef.: 376.9681	
HR-MS	[M] ⁺ (50-d9)	ber.: 841.0266	<p>50-d9</p>
	[C ₃₃ H ₂₂ D ₉ INO ₆ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 841.0264	
MS² (CID <i>m/z</i> 841)	[M-PFu ₃] ⁺ (100)	ber.: 608.9976	
LTO, He	[C ₂₁ H ₁₃ D ₉ INO ₃ PPd] ⁺	gef.: 608.9963	
	PFu ₂ (Ar-d ₉) ⁺ (20)	ber.: 309.1713	
	[C ₁₇ H ₁₀ D ₉ NO ₂ P] ⁺	gef.: 309.1704	

IMR von Pd(I)(Ar-d9)⁺ (53-d9) und Pd(PFu₂)(Ar-d9)⁺ (51-d9) mit Isopren


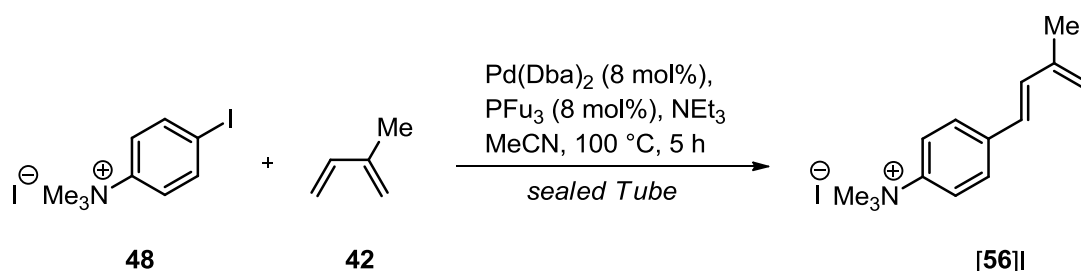
Die Reaktionlösung von Ammoniumiodid **48-d9**, Pd(Dba)₂ und PFu₃ in Acetonitril wurde in die ESI-Quelle infundiert und der in die Gasphase transferierte ionische Komplex **49-d9** monoisotopisch in der LTQ selektiert. Stoßanregung des Komplex-Ions **49-d9** lieferte u.a. die beiden Fragment-Ionen **51-d9** und **53-d9**. Isopren (1 ml) wurde im Autoklaven vorgelegt, unter Stickstoff-Einleitung kontinuierlich verdampft und in das Massenspektrometer überführt. Nach 15-20 min wurden die Produkt-Ionen **54-d9** und **55-d9** der IMR von **53-d9** und **51-d9** mit Isopren detektiert.

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (54-d9)	ber.: 445.0313
LTQ, He/Isopren	[C ₁₄ H ₁₂ D ₉ INPd] ⁺	gef.: 445.0301
MS³ (CID <i>m/z</i> 445)	[M-Pd(I)(H)] ⁺ (100)	ber.: 211.2155
LTQ, He/Isopren	[C ₁₄ H ₁₁ D ₉ N] ⁺	gef.: 211.2151
	[M-Pd(I)(H)-(CD ₃ ·)] (8)	ber.: 193.1732
	[C ₁₃ H ₁₁ D ₆ N] ⁺	gef.: 193.1729
	[M-Pd(I)(H)-(CD ₃ ·)-(CH ₃ ·)] (4)	ber.: 178.1497
	[C ₁₂ H ₈ D ₆ N] ⁺	gef.: 178.1495
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 211)	[M-Pd(I)(H)-(CD ₃ ·)] (100)	ber.: 193.1732
LTQ, He/Isopren	[C ₁₃ H ₁₁ D ₆ N] ⁺	gef.: 193.1729
	[M-Pd(I)(H)-(CD ₃ ·)-(CH ₃ ·)] (5)	ber.: 178.1497
	[C ₁₂ H ₈ D ₆ N] ⁺	gef.: 178.1495
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (55-d9)	ber.: 483.1374
LTQ, He/Isopren	[C ₂₂ H ₁₈ D ₉ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 483.1360
MS³ (CID <i>m/z</i> 483)	[M-Isopren] ⁺ (90)*	ber.: 415.0748
LTQ, He/Isopren	[C ₁₇ H ₁₀ D ₉ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 415.0732



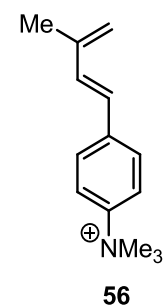
* Analog zum CID-Experiment von Komplex-Ion 55 zeigte auch Komplex-Ion 55-d9 trotz Anwendung hoher CID-Energie ($E_{\text{CID}} \geq 65$ SKT) keine vollständige Fragmentierung zu Produkt-Ion 51-d9.

6.2.1.6 MHR von (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**) und Isopren (**42**) in Lösung



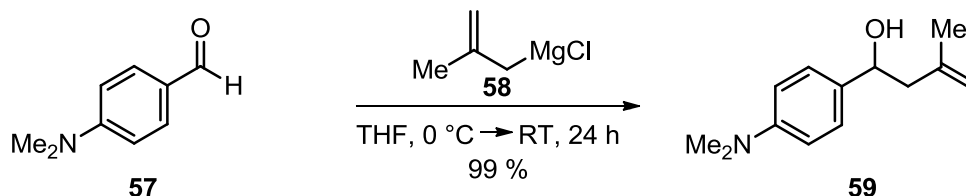
In einem ausgeheizten Schlenkrohr (ca. 25 ml) wurden 0.51 g (1.3 mmol, 1.0 Äq.) (*p*-Iodphenyl)-trimethylammoniumiodid (**48**), 57.5 mg (0.1 mmol, 8 mol%) Pd(Dba)₂ und 23.2 mg (0.1 mmol, 8 mol%) PFu₃ im Argongegenstrom vorgelegt und in trockenem Acetonitril (20 ml) unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Nach 2 h wurden 1.3 ml (13.0 mmol, 10.0 Äq.) Isopren (**42**) und 1.8 ml (13.0 mmol, 10.0 Äq.) Triethylamin hinzugegeben. Das Septum wurde durch einen geklammerten Stopfen ersetzt und die Reaktionslösung bei geschlossenem Schlenkhahn auf 100 °C erwärmt. Nach 3 h wurde ein Teil der Lösung entnommen und zur Reaktionskontrolle mittels ESI-MS mit Acetonitril verdünnt. Das Kupplungsprodukt **56** konnte neben Edukt [**48-I**] und protonierter Base (HNEt₃⁺) im (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum detektiert werden.

HR-MS	[M-(I)] ⁺ (56)	ber.: 202.1590
	[C ₁₄ H ₂₀ N] ⁺	gef.: 202.1588
MS² (CID <i>m/z</i> 202) LTQ, He	[M-(I)-(-CH ₃)] (100)	ber.: 187.1356
	[C ₁₃ H ₁₇ N] ⁺	gef.: 187.1352
	[M-(I)-2(-CH ₃)] (13)	ber.: 172.1121
	[C ₁₂ H ₁₄ N] ⁺	gef.: 172.1118
	[M-(I)-CH ₄] (7)	ber.: 186.1277
	[C ₁₃ H ₁₆ N] ⁺	gef.: 186.1277

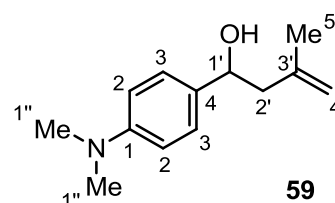


6.2.1.7 Synthese von (*E*)-1-(*p*-Trimethylammoniumiodid-phenyl)-3-methylbuta-1,3-dien ([56]I)

Synthese von 4-(*p*-(Dimethylamino)phenyl)-4-hydroxy-2-methylbut-1-en (**59**)



In einem inertisierten Schlenkrohr wurden 8.80 ml (4.40 mmol, 1.1 Äq.) einer 2-Methylallylmagnesiumchlorid (**58**)-Lösung (0.5 M in THF) mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. 0.60 g (4.00 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (**57**) wurden in absolutem THF (10 ml) gelöst und über 1.5 h hinzugetropt. Nach 2 h wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Quenchen der Reaktion mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (4 ml) wurde MTBE zugesetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit MTBE extrahiert (3 x 30 ml) und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Von dem gewünschten Alkohol **59** wurden 0.81 g (3.95 mmol, 99 %) in Form eines gelben Öls erhalten, das ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde.



C₁₃H₁₉NO

M: 205.30 g/mol.

DC: $R_f = 0.3$ (CyHex/EtOAc = 2/1), Kaliumpermanganat-Reagenz.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, C3), 6.73 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, C2), 4.88 (s, 1H, C4'), 4.84 (s, 1H, C4'), 4.74 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J = 4.6$ Hz, 1H, C1'), 2.93 (s, 6H, C1''), 2.44 (m, 2H, C2'), 2.02 (s, 1H, OH), 1.78 (s, 3H, C5').

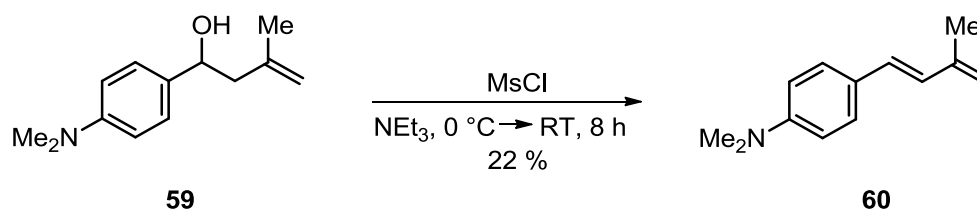
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150.3 (C1), 143.0 (C3'), 132.1 (C4), 126.9 (C3), 113.7 (C4'), 112.7 (C2), 71.5 (C1'), 48.1 (C2'), 40.8 (C1''), 22.5 (C5').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3405 (w, br), 3062 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2888 (w), 2806 (w), 1609 (m), 1521 (s), 1442 (m), 1346 (m), 1227 (m), 1160 (m), 1054 (m), 946 (m), 884 (m), 814 (m).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (29), 187 (100) [M-H₂O]⁺, 186 (88), 174 (53), 172 (95) [M-H₂O-(·CH₃)]⁺, 171 (75) [M-H₂O-CH₄]⁺, 170 (29), 158 (18), 157 (45) [M-H₂O-2(·CH₃)]⁺, 156 (19), 146 (19), 144 (21), 143 (24), 135 (19), 134 (88), 129 (25), 128 (52), 118 (22), 115 (31), 91 (36), 77 (22), 73 (19), 56 (23), 51 (21).

HR-MS	[M+H] ⁺	ber.: 206.1539
	[C ₁₃ H ₂₀ NO] ⁺	gef.: 206.1539
MS² (CID <i>m/z</i> 206) LTQ, He	[M+H-Isobuten] ⁺ (100)	ber.: 150.0913
	[C ₉ H ₁₂ NO] ⁺	gef.: 150.0912
MS³ (CID <i>m/z</i> 150) LTQ, He	[M+H-Isobuten-(CH ₃ ·)] ⁺ (100)	ber.: 135.0679
	[C ₈ H ₉ NO] ⁺	gef.: 135.0677
	[M+H-Isobuten-CO] ⁺ (5)	ber.: 122.0964
	[C ₈ H ₁₂ N] ⁺	gef.: 122.0964
	[M+H-Isobuten-(CH ₃ ·)-CO] ⁺ (3)	ber.: 107.0730
	[C ₇ H ₉ N] ⁺	gef.: 107.0729

Synthese von (*E*)-1-(*p*-(Dimethylamino)phenyl)-3-methylbuta-1,3-dien (**60**)



Eine Lösung von 0.55 g (2.68 mmol, 1.0 Äq.) des Alkohols **59** in Triethylamin (10 ml) wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.53 ml (6.85 mmol, 2.6 Äq.) Methansulfonylchlorid versetzt. Über 8 h wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend Triethylamin unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde *flash*-säulenchromatographisch (Silicagel, CyHex/EtOAc = 10/1) aufgereinigt und 0.11 g (0.59 mmol, 22 %) des gewünschten Amins **60** in Form eines farblosen Öls erhalten.

C₁₃H₁₇N

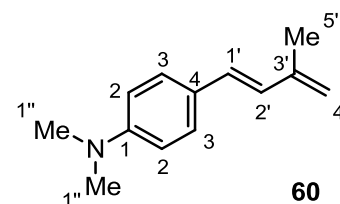
M: 187.28 g/mol.

DC: *R_f* = 0.8 (CyHex/EtOAc = 2/1), Kaliumpermanganat-Reagenz.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.35 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, C3), 6.74 (d, ³*J* = 15.6 Hz, 1H, C2'), 6.70 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, C2), 6.49 (d, ³*J* = 16.2 Hz, 1H, C1'), 5.04 (s, 1H, C4'), 4.98 (s, 1H, C4'), 2.98 (s, 6H, C1''), 1.98 (s, 3H, C5').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150.1 (C1), 142.6 (C3'), 128.9 (C1'), 127.8 (C2'), 127.6 (C3), 126.0 (C4), 115.2 (C4'), 112.6 (C2), 40.6 (C1''), 18.9 (C5').

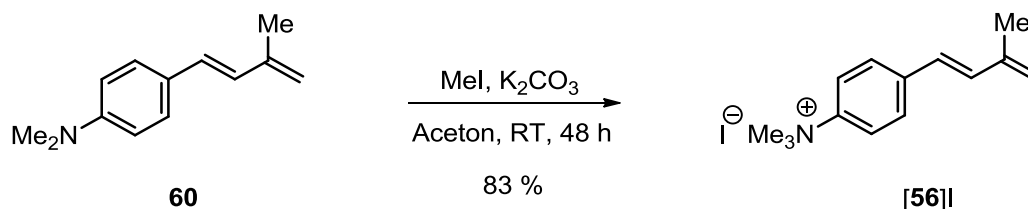
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3011 (w), 2945 (w), 2919 (w), 1607 (m), 1514 (s), 1473 (w), 1439 (w), 1341 (m), 1256 (w), 1181 (w), 1157 (w), 1062 (m), 1015 (m), 946 (w), 804 (m).



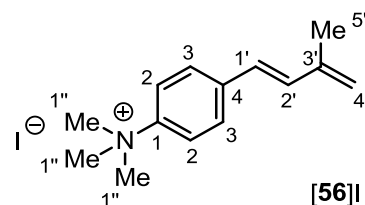
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (27), 187 (100) $[M]^+$, 186 (65), 174 (42), 172 (43) $[M-(\cdot\text{CH}_3)]^+$, 171 (47) $[M-\text{CH}_4]^+$, 159 (21), 157 (43) $[M-2(\cdot\text{CH}_3)]^+$, 144 (20), 143 (18), 134 (92), 129 (29), 128 (45), 118 (23), 115 (27), 91 (34), 78 (20), 77 (30), 73 (22), 65 (17), 63 (18), 56 (48), 55 (35), 54 (16), 53 (17), 51 (18).

HR-MS	$[M+H]^+$	ber.: 188.1434
	$[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}]^+$	gef.: 188.1437
MS² (CID m/z 188)	$[M+H-(\cdot\text{CH}_3)]^+$ (100)	ber.: 173.1199
	$[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}]^+$	gef.: 173.1198
LTQ, He	$[M+H-(\cdot\text{C}_2\text{H}_5)]^+$ (66)	ber.: 159.1043
	$[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}]^+$	gef.: 159.1042
	$[M+H-\text{Isobuten}]^+$ (30)	ber.: 132.0808
	$[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}]^+$	gef.: 132.0808
	$[M+H-\text{Propen}]^+$ (17)	ber.: 146.0964
	$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}]^+$	gef.: 146.0965

Synthese von (*E*)-1-(*p*-Trimethylammoniumiodid-phenyl)-3-methylbuta-1,3-dien ([56]I)



Zu einer Mischung aus 0.11 g (0.59 mmol, 1.0 Äq.) Amin **60** und 0.18 g (1.30 mmol, 2.2 Äq.) Kaliumcarbonat in Aceton (4 ml) wurden 0.29 ml (4.64 mmol, 7.9 Äq.) Iodmethan hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 0.16 g (0.49 mmol, 83 %) des Ammoniumiodids **[56]I** in Form eines blass-violetten Feststoffs erhalten.



C₁₄H₂₀NI

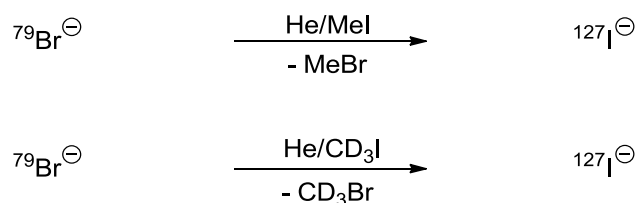
M: 329.22 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7.93 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, C2), 7.76 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, C3), 7.16 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H, C2'), 6.67 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H, C1'), 5.26 (s, 1H, C4'), 5.18 (s, 1H, C4'), 3.60 (s, 9H, C1''), 1.93 (s, 3H, C5').

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 145.9 (C1), 141.5 (C3'), 138.7 (C4), 134.0 (C2'), 127.5 (C3), 126.6 (C1'), 120.8 (C2), 119.4 (C4'), 56.4 (C1''), 18.3 (C5').

HR-MS	[M-(I)] ⁺ (56)	ber.: 202.1590
	[C ₁₄ H ₂₀ N] ⁺	gef.: 202.1590
MS² (CID <i>m/z</i> 202) LTQ, He	[M-(I)-(·CH ₃)] (100)	ber.: 187.1356
	[C ₁₃ H ₁₇ N] ⁺	gef.: 187.1354
	[M-(I)-2(·CH ₃)] (13)	ber.: 172.1121
	[C ₁₂ H ₁₄ N] ⁺	gef.: 172.1119
	[M-(I)-CH ₄] (6)	ber.: 186.1277
	[C ₁₃ H ₁₆ N] ⁺	gef.: 186.1276

6.2.2 Evaluation des Versuchsaufbaus mittels S_N2-Testreaktionen



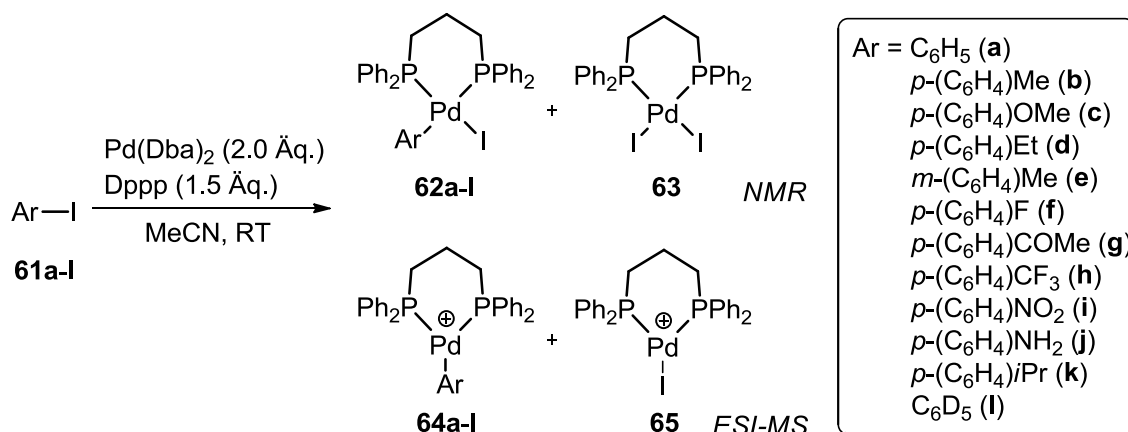
Eine 10⁻⁶ M Lösung von Silberbromid in Acetonitril wurde in die ESI-Quelle infundiert und das Bromid-Ion monoisotopisch in der LTQ selektiert. Iodmethan bzw. Iodmethan-d3 wurde im Heliumstrom in die LTQ eingeleitet. Die IMR zwischen ⁷⁹Br⁻ und dem entsprechenden Iodmethan wurde bei verschiedenen Reaktionszeiten (3-400 ms) durchgeführt und lieferte ¹²⁷I⁻ als einziges Produkt-Ion. Die ermittelten Reaktionskinetiken der IMR sind jeweils der Mittelwert aus unabhängigen Messungen an verschiedenen Messtagen bei verschiedenen Flussraten von Iodmethan (0.5-2.0 µl/min) und Helium (95-220 sl/h).

HR-MS	[Br] ⁻	ber.: 78.9189	[I] ⁻	ber.: 126.9050
		gef.: 78.9189		gef.: 126.9049

6.3 Mechanistische Studien zu Mizoroki-Heck-Reaktionen in der Gasphase

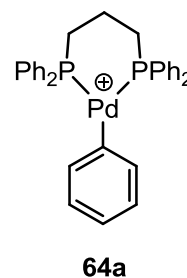
6.3.1 Aryl/Phenyl-Austausch in gasförmigen Pd-Aryl-Phosphin-Komplexen

6.3.1.1 Oxidative Addition von ArI an Pd(Dba)₂/Dppp

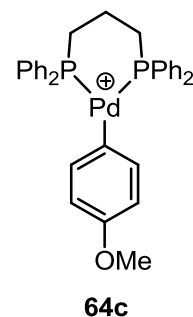
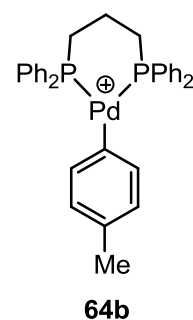


In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 0.02 mmol (1.0 Äq.) des entsprechenden Iodids **61**, 23.0 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 12.4 mg (0.03 mmol, 1.5 Äq.) Dppp vorgelegt und trockenes Acetonitril (8 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre so lange gerührt (0.5-4 h), bis eine Reaktionskontrolle mittels (+)ESI-MS die Komplex-Ionen **64a-I** in ausreichender Intensität im Massenspektrum anzeigte und diese in der LTQ selektiert werden konnten. Für die Reaktionskontrolle mittels ESI-MS wurde ein Teil der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mit Acetonitril verdünnt.

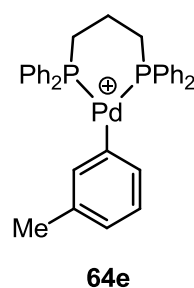
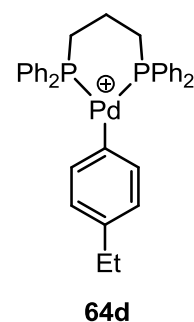
HR-MS	[M] ⁺ (64a)	ber.: 595.0930
	[C ₃₃ H ₃₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 595.0939
MS² (CID <i>m/z</i> 595) LTQ, He	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 567.0617
	[C ₃₁ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 567.0616
	PPh ₄ ⁺ (15)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1294
	[M-PPh ₃] ⁺ (3)	ber.: 333.0019
	[C ₁₅ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 333.0014
	[M-C ₃ H ₆] ⁺ (2)	ber.: 553.0461
[C ₃₀ H ₂₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 553.0453	
MS³ (CID <i>m/z</i> 567) LTQ, He	PPh ₄ ⁺ (100)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1293
	[M-PPh ₂ H] ⁺ (1)	ber.: 381.0019
	[C ₁₉ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 381.0012



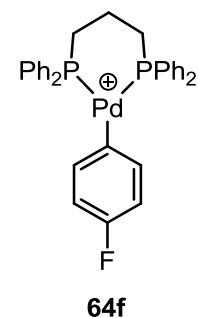
HR-MS	[M] ⁺ (64b) [C ₃₄ H ₃₃ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 609.1087 gef.: 609.1083
MS² (CID <i>m/z</i> 609)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 581.0774
LTQ, He	[C ₃₂ H ₂₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 581.0768
	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Me) ⁺ (17)	ber.: 353.1454
	[C ₂₅ H ₂₂ P] ⁺	gef.: 353.1451
	PPh ₄ ⁺ (2)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1294
	[M-C ₃ H ₆] ⁺ (2)	ber.: 567.0617
	[C ₃₁ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 567.0608
	[M-PPh ₃] ⁺ (2)	ber.: 347.0175
	[C ₁₆ H ₁₈ PPd] ⁺	gef.: 347.0168
	[M-PPh ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Me)] ⁺ (1)	ber.: 333.0019
	[C ₁₅ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 333.0015
MS³ (CID <i>m/z</i> 581)	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Me) ⁺ (100)	ber.: 353.1454
LTQ, He	[C ₂₅ H ₂₂ P] ⁺	gef.: 353.1451
	PPh ₄ ⁺ (20)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1295
HR-MS	[M] ⁺ (64c) [C ₃₄ H ₃₃ OP ₂ Pd] ⁺	ber.: 625.1036 gef.: 625.1042
MS² (CID <i>m/z</i> 625)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 597.0723
LTQ, He	[C ₃₂ H ₂₉ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 597.0712
	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)OCH ₃) ⁺ (56)	ber.: 369.1403
	[C ₂₅ H ₂₂ OP] ⁺	gef.: 369.1393
	PPh ₄ ⁺ (5)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1289
	[M-PPh ₃] ⁺ (3)	ber.: 363.0125
	[C ₁₆ H ₁₈ OPPd] ⁺	gef.: 363.0113
	[M-C ₃ H ₆] ⁺ (2)	ber.: 583.0566
	[C ₃₁ H ₂₇ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 583.0555
MS³ (CID <i>m/z</i> 597)	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)OCH ₃) ⁺ (100)	ber.: 369.1403
LTQ, He	[C ₂₅ H ₂₂ P] ⁺	gef.: 369.1395
	PPh ₄ ⁺ (17)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1291



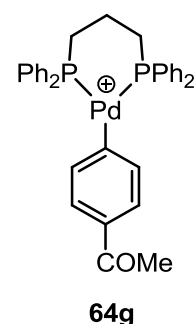
HR-MS	$[M]^+$ (64d)	ber.: 623.1243
	$[C_{35}H_{35}P_2Pd]^+$	gef.: 623.1254
MS² (CID <i>m/z</i> 623)	$[M-C_2H_4]^+$ (100)	ber.: 595.0930
LTQ, He	$[C_{33}H_{31}P_2Pd]^+$	gef.: 595.0943
	$PPh_3(p-(C_6H_4)Et)^+$ (24)	ber.: 367.1610
	$[C_{26}H_{24}P]^+$	gef.: 367.1613
	PPh_4^+ (2)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1301
	$[M-C_3H_6]^+$ (2)	ber.: 581.0774
	$[C_{32}H_{29}P_2Pd]^+$	gef.: 581.0781
	$[M-PPh_3]^+$ (2)	ber.: 361.0332
	$[C_{17}H_{20}PPd]^+$	gef.: 361.0332
	$[M-PPh_2(p-(C_6H_4)Et)]^+$ (1)	ber.: 333.0019
	$[C_{15}H_{16}PPd]^+$	gef.: 333.0020
MS³ (CID <i>m/z</i> 595)	$PPh_3(p-(C_6H_4)Et)^+$ (100)	ber.: 367.1610
LTQ, He	$[C_{26}H_{24}P]^+$	gef.: 367.1614
	PPh_4^+ (18)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1301
HR-MS	$[M]^+$ (64e)	ber.: 609.1087
	$[C_{34}H_{33}P_2Pd]^+$	gef.: 609.1091
MS² (CID <i>m/z</i> 609)	$[M-C_2H_4]^+$ (100)	ber.: 581.0774
LTQ, He	$[C_{32}H_{29}P_2Pd]^+$	gef.: 581.0774
	$PPh_3(m-(C_6H_4)Me)^+$ (18)	ber.: 353.1454
	$[C_{25}H_{22}P]^+$	gef.: 353.1451
	PPh_4^+ (3)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1296
	$[M-C_3H_6]^+$ (2)	ber.: 567.0617
	$[C_{31}H_{27}P_2Pd]^+$	gef.: 567.0619
	$[M-PPh_3]^+$ (2)	ber.: 347.0175
	$[C_{16}H_{18}PPd]^+$	gef.: 347.0172
	$[M-PPh_2(m-(C_6H_4)Me)]^+$ (1)	ber.: 333.0019
	$[C_{15}H_{16}PPd]^+$	gef.: 333.0016
MS³ (CID <i>m/z</i> 581)	$PPh_3(m-(C_6H_4)Me)^+$ (100)	ber.: 353.1454
LTQ, He	$[C_{25}H_{22}P]^+$	gef.: 353.1447
	PPh_4^+ (18)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1291



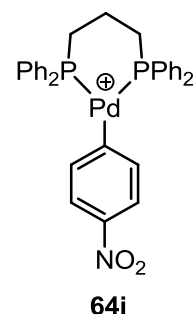
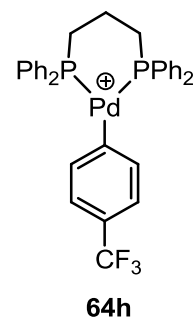
HR-MS	$[M]^+$ (64f)	ber.: 613.0836
	$[C_{33}H_{30}FP_2Pd]^+$	gef.: 613.0838
MS² (CID <i>m/z</i> 613)	$[M-C_2H_4]^+$ (100)	ber.: 585.0523
LQ, He	$[C_{31}H_{26}FP_2Pd]^+$	gef.: 585.0526
	$PPh_3(p-(C_6H_4)F)^+$ (15)	ber.: 357.1203
	$[C_{24}H_{19}FP]^+$	gef.: 357.1202
	$[M-PPh_2(p-(C_6H_4)F)]^+$ (6)	ber.: 333.0019
	$[C_{15}H_{16}PPd]^+$	gef.: 333.0016
	PPh_4^+ (5)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1296
	$[M-C_3H_6]^+$ (3)	ber.: 571.0367
	$[C_{30}H_{24}FP_2Pd]^+$	gef.: 571.0365
	$[M-PPh_3]^+$ (1)	ber.: 350.9925
	$[C_{15}H_{15}FPPd]^+$	gef.: 350.9921
MS³ (CID <i>m/z</i> 585)	$PPh_3(p-(C_6H_4)F)^+$ (100)	ber.: 357.1203
LQ, He	$[C_{24}H_{19}FP]^+$	gef.: 357.1201
	PPh_4^+ (35)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1296



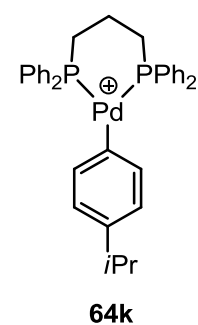
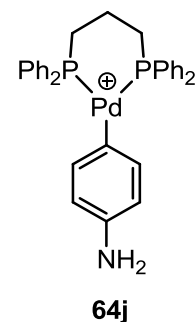
HR-MS	$[M]^+$ (64g)	ber.: 637.1036
	$[C_{35}H_{33}OP_2Pd]^+$	gef.: 637.1038
MS² (CID <i>m/z</i> 637)	$[M-C_2H_4]^+$ (100)	ber.: 609.0723
LQ, He	$[C_{33}H_{29}OP_2Pd]^+$	gef.: 609.0722
	$PPh_3(p-(C_6H_4)COMe)^+$ (8)	ber.: 381.1403
	$[C_{26}H_{22}OP]^+$	gef.: 381.1396
	$[M-PPh_2(p-(C_6H_4)COMe)]^+$ (7)	ber.: 333.0019
	$[C_{15}H_{16}PPd]^+$	gef.: 333.0009
	PPh_4^+ (5)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1290
	$[M-C_3H_6]^+$ (2)	ber.: 595.0566
	$[C_{32}H_{27}OP_2Pd]^+$	gef.: 595.0565
	$[M-PPh_3]^+$ (1)	ber.: 375.0125
	$[C_{17}H_{18}OPPd]^+$	gef.: 375.0115
MS³ (CID <i>m/z</i> 609)	$PPh_3(p-(C_6H_4)COMe)^+$ (100)	ber.: 381.1403
LQ, He	$[C_{26}H_{22}OP]^+$	gef.: 381.1393
	PPh_4^+ (28)	ber.: 339.1297
	$[C_{24}H_{20}P]^+$	gef.: 339.1290



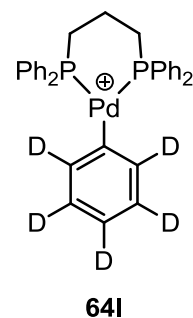
HR-MS	[M]⁺ (64h)	ber.: 663.0804
	[C₃₄H₃₀F₃P₂Pd]⁺	gef.: 663.0812
MS² (CID m/z 663)	[M-C₂H₄]⁺ (100)	ber.: 635.0491
LTO, He	[C₃₂H₂₆F₃P₂Pd]⁺	gef.: 635.0498
	[M-PPh₂(p-(C₆H₄)CF₃)]⁺ (12)	ber.: 333.0019
	[C₁₅H₁₆PPd]⁺	gef.: 333.0014
	PPh₄⁺ (9)	ber.: 339.1297
	[C₂₄H₂₀P]⁺	gef.: 339.1294
	PPh₃(p-(C₆H₄)CF₃)⁺ (6)	ber.: 407.1171
	[C₂₅H₁₉F₃P]⁺	gef.: 407.1168
	[M-C₃H₆]⁺ (3)	ber.: 621.0335
	[C₃₁H₂₄F₃P₂Pd]⁺	gef.: 621.0340
	[M-PPh₃]⁺ (1)	ber.: 400.9893
	[C₁₆H₁₅F₃PPd]⁺	gef.: 400.9886
MS³ (CID m/z 635)	PPh₃(p-(C₆H₄)CF₃)⁺ (100)	ber.: 407.1171
LTO, He	[C₂₅H₁₉F₃P]⁺	gef.: 407.1165
	PPh₄⁺ (38)	ber.: 339.1297
	[C₂₄H₂₀P]⁺	gef.: 339.1294
	[M-C₂H₄-PPh₂(p-(C₆H₄)CF₃)]⁺ (4)	ber.: 304.9706
	[C₁₃H₁₂PPd]⁺	gef.: 304.9703
HR-MS	[M]⁺ (64i)	ber.: 640.0781
	[C₃₃H₃₀NO₂P₂Pd]⁺	gef.: 640.0779
MS² (CID m/z 640)	[M-C₂H₄]⁺ (100)	ber.: 612.0468
LTO, He	[C₃₁H₂₆NO₂P₂Pd]⁺	gef.: 612.0464
	[M-PPh₂(p-(C₆H₄)NO₂)]⁺ (29)	ber.: 333.0019
	[C₁₅H₁₆PPd]⁺	gef.: 333.0013
	PPh₄⁺ (27)	ber.: 339.1297
	[C₂₄H₂₀P]⁺	gef.: 339.1293
	PPh₃(p-(C₆H₄)NO₂)⁺ (7)	ber.: 384.1148
	[C₂₄H₁₉NO₂P]⁺	gef.: 384.1145
	[M-C₃H₆]⁺ (3)	ber.: 598.0312
	[C₃₀H₂₄NO₂P₂Pd]⁺	gef.: 598.0309
MS³ (CID m/z 612)	PPh₃(p-(C₆H₄)NO₂)⁺ (100)	ber.: 384.1148
LTO, He	[C₂₄H₁₉NO₂P]⁺	gef.: 384.1144
	PPh₄⁺ (57)	ber.: 339.1297
	[C₂₄H₂₀P]⁺	gef.: 339.1294
	[M-C₂H₄-PPh₂(p-(C₆H₄)NO₂)]⁺ (15)	ber.: 304.9706
	[C₁₃H₁₂PPd]⁺	gef.: 304.9703



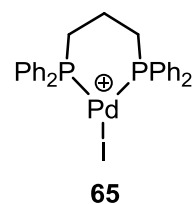
HR-MS	[M] ⁺ (64j)	ber.: 610.1039
	[C ₃₃ H ₃₂ NP ₂ Pd] ⁺	gef.: 610.1033
MS² (CID <i>m/z</i> 610)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 582.0726
LTO, He	[C ₃₁ H ₂₈ NP ₂ Pd] ⁺	gef.: 582.0723
	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)NH ₂) ⁺ (25)	ber.: 354.1406
	[C ₂₄ H ₂₁ NP] ⁺	gef.: 354.1400
	[M-PPh ₃] ⁺ (5)	ber.: 348.0128
	[C ₁₅ H ₁₇ NPPd] ⁺	gef.: 348.0120
	PPh ₄ ⁺ (1)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1293
MS³ (CID <i>m/z</i> 582)	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)NH ₂) ⁺ (100)	ber.: 354.1406
LTO, He	[C ₂₄ H ₂₁ NP] ⁺	gef.: 354.1400
	PPh ₄ ⁺ (11)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1292
HR-MS	[M] ⁺ (64k)	ber.: 637.1400
	[C ₃₆ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 637.1411
MS² (CID <i>m/z</i> 637)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 609.1087
LTO, He	[C ₃₄ H ₃₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 609.1098
	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄) <i>i</i> Pr) ⁺ (18)	ber.: 381.1767
	[C ₂₇ H ₂₆ P] ⁺	gef.: 381.1768
	PPh ₄ ⁺ (2)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1299
	[M-PPh ₃] ⁺ (2)	ber.: 375.0488
	[C ₁₈ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 375.0485
	[M-C ₃ H ₆] ⁺ (2)	ber.: 595.0930
	[C ₃₃ H ₃₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 595.0935
	[M-PPh ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄) <i>i</i> Pr)] ⁺ (1)	ber.: 333.0019
	[C ₁₅ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 333.0018
MS³ (CID <i>m/z</i> 609)	PPh ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄) <i>i</i> Pr) ⁺ (100)	ber.: 381.1767
LTO, He	[C ₂₇ H ₂₆ P] ⁺	gef.: 381.1770
	PPh ₄ ⁺ (17)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1301



HR-MS	[M] ⁺ (64I)	ber.: 600.1244
	[C ₃₃ H ₂₆ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 600.1235
MS² (CID <i>m/z</i> 600)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 572.0931
LTQ, He	[C ₃₁ H ₂₂ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 572.0923
	PPh ₃ (C ₆ D ₅) ⁺ (15)	ber.: 344.1611
	[C ₂₄ H ₁₅ D ₅ P] ⁺	gef.: 344.1605
	PPh ₄ ⁺ (5)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1292
	[M-PPh ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄ F))] ⁺ (3)	ber.: 333.0019
	[C ₁₅ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 333.0012
	[M-C ₃ H ₆] ⁺ (2)	ber.: 558.0775
	[C ₃₀ H ₂₀ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 558.0763
	[M-PPh ₃] ⁺ (1)	ber.: 338.0333
	[C ₁₅ H ₁₁ D ₅ PPd] ⁺	gef.: 338.0325
MS³ (CID <i>m/z</i> 572)	PPh ₃ (C ₆ D ₅) ⁺ (100)	ber.: 344.1611
LTQ, He	[C ₂₄ H ₁₅ D ₅ P] ⁺	gef.: 344.1604
	PPh ₄ ⁺ (25)	ber.: 339.1297
	[C ₂₄ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 339.1292



HR-MS	[M] ⁺ (65)	ber.: 644.9584
	[C ₂₇ H ₂₆ IP ₂ Pd] ⁺	gef.: 644.9588
MS² (CID <i>m/z</i> 645)	[M-C ₆ H ₅ I] ⁺ (100)	ber.: 441.0148
LTQ, He	[C ₂₁ H ₂₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 441.0148
	[M-HI] ⁺ (61)	ber.: 517.0461
	[C ₂₇ H ₂₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 517.0461
	[M-I] ⁺ (41)	ber.: 518.0539
	[C ₂₇ H ₂₆ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 518.0539
	[M-Pd(PPh ₂)(I)] ⁺ (20)	ber.: 227.0984
	[C ₁₅ H ₁₆ P] ⁺	gef.: 227.0983
	[M-C ₃ H ₇ I] ⁺ (12)	ber.: 474.9991
	[C ₂₄ H ₁₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 474.9984
	[M-PPh ₂ I] ⁺ (3)	ber.: 333.0019
	[C ₁₅ H ₁₆ PPd] ⁺	gef.: 333.0015



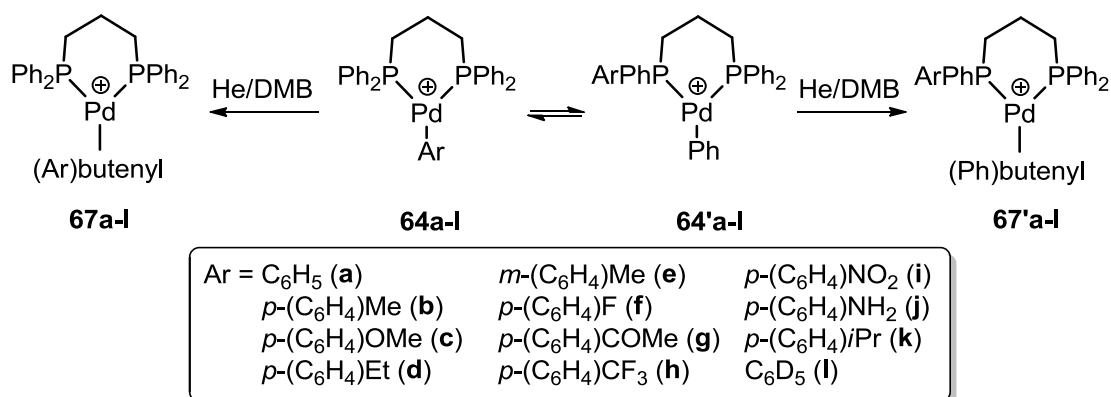
NMR-Analyse der oxidativen Addition von 61i und 61k an Pd(Dba)₂/Dppp

Eine Lösung von 6.6 mg (0.026 mmol, 1.0 Äq.) des Iodids **61i**, 30.2 mg (0.053 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 16.3 mg (0.039 mmol, 1.5 Äq.) Dppp in trockenem Acetonitril-d₃ (3 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Nach 0.5 h wurde die Reaktionslösung filtriert und ein Teil davon für die Durchführung der NMR-Experimente verwendet.

³¹P-NMR (243 MHz, MeCN-d₃): δ [ppm] = 13.55 (br, 1P, Pd(Dppp)(Dba)), 10.58 (d, ²J(P,P) = 52.8 Hz, 1P, **62i**), 8.19 (br, 1P, Pd(Dppp)(Dba)), 1.12 (s, Pd(Dppp)(I)₂, **63**), -9.07 (d, ²J(P,P) = 52.8 Hz, 1P, **62i**).

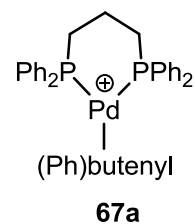
Eine Lösung von 3.9 µl (0.026 mmol, 1.0 Äq.) des Iodids **61k**, 30.2 mg (0.053 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 16.3 mg (0.039 mmol, 1.5 Äq.) Dppp in trockenem Acetonitril-d₃ (3 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Nach 4 h wurde die Reaktionslösung filtriert und ein Teil davon für die Durchführung der NMR-Experimente verwendet.

³¹P-NMR (243 MHz, MeCN-d₃): δ [ppm] = 13.59 (br, 1P, Pd(Dppp)(Dba)), 12.24 (d, ²J(P,P) = 53.7 Hz, 1P, **62k**), 8.16 (br, 1P, Pd(Dppp)(Dba)), 1.11 (s, Pd(Dppp)(I)₂, **63**), -9.69 (d, ²J(P,P) = 53.7 Hz, 1P, **62k**).

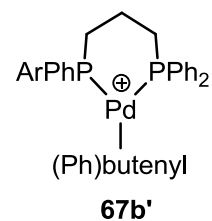
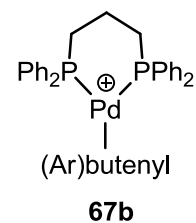
6.3.1.2 Carbopalladierung und β-Pd-H-Eliminierung nach Ar/Ph-Scrambling

Die Komplex-Ionen **64** wurden analog zu Kapitel 6.3.1.1 mittels (+)ESI-MS von der Reaktionslösung in die Gasphase transferiert und in der LTQ selektiert (Massenbereich 8 Da). Die unter diesen Bedingungen Aryl-Phenyl austauschenden isobaren Komplex-Ionen **64/64'** wurden mit DMB zu IMR gebracht, die die isobaren Komplex-Ionen **67/67'** als einzige Produkt-Ionen lieferten (Reaktionszeit: 100 ms, Flussrate Olefin: 3.5 µl/min, Flussrate Helium: 195 sl/h).

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67a)	ber.: 677.1713
LTQ, He/DMB	[C ₃₉ H ₄₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 677.1719
MS³ (CID <i>m/z</i> 677)	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 601.1400
LTQ, He/DMB	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1397
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (98)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0608

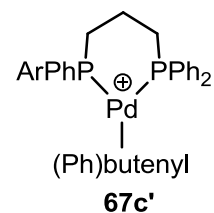
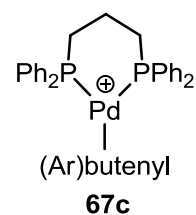


IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67b/67b')	ber.: 691.1869
LTQ, He/DMB	[C ₄₀ H ₄₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 691.1872
MS³ (CID <i>m/z</i> 691)	[M-(Ph)DMB] ⁺ (100)	ber.: 533.0774
LTQ, He/DMB	[C ₂₈ H ₂₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 533.0766
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (96)	ber.: 615.1556
	[C ₃₄ H ₃₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 615.1558
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (21)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1393
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (20)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0610



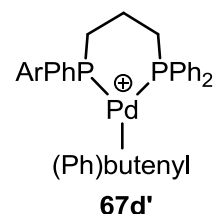
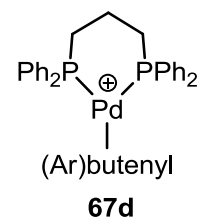
Ar = *p*-(C₆H₄)Me

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67c/67c')	ber.: 707.1818
LTQ, He/DMB	[C ₄₀ H ₄₃ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 707.1812
MS³ (CID <i>m/z</i> 707)	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 631.1505
LTQ, He/DMB	[C ₃₄ H ₃₉ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 631.1492
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (96)	ber.: 549.0723
	[C ₂₈ H ₂₉ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 549.0707
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (24)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1383
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (23)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0600

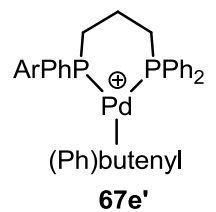
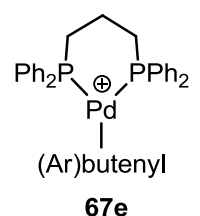


Ar = *p*-(C₆H₄)OMe

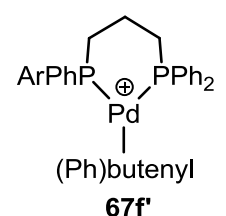
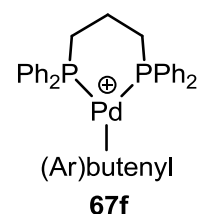
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67d/67d')	ber.: 705.2026
LTQ, He/DMB	[C ₄₁ H ₄₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 705.2042
MS³ (CID <i>m/z</i> 705)	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 629.1713
LTQ, He/DMB	[C ₃₅ H ₄₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 629.1726
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (95)	ber.: 547.0930
	[C ₂₉ H ₃₁ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 547.0937
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (28)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1410
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (28)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0621

Ar = *p*-(C₆H₄)Et

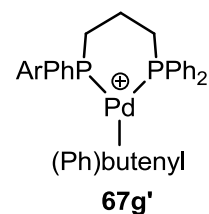
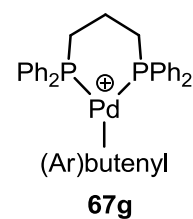
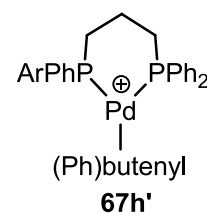
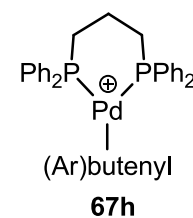
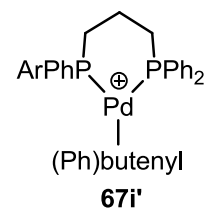
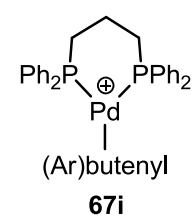
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67e/67e')	ber.: 691.1869
LTQ, He/DMB	[C ₄₀ H ₄₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 691.1864
MS³ (CID <i>m/z</i> 691)	[M-(Ph)DMB] ⁺ (100)	ber.: 533.0774
LTQ, He/DMB	[C ₂₈ H ₂₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 533.0765
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (91)	ber.: 615.1556
	[C ₃₄ H ₃₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 615.1546
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (38)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0605
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (37)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1389

Ar = *m*-(C₆H₄)Me

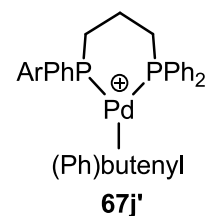
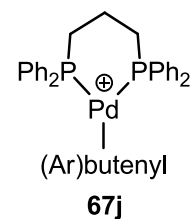
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67f/67f')	ber.: 695.1619
LTQ, He/DMB	[C ₃₉ H ₄₀ FP ₂ Pd] ⁺	gef.: 695.1627
MS³ (CID <i>m/z</i> 695)	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 619.1306
LTQ, He/DMB	[C ₃₃ H ₃₆ FP ₂ Pd] ⁺	gef.: 619.1307
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (79)	ber.: 537.0523
	[C ₂₇ H ₂₆ FP ₂ Pd] ⁺	gef.: 537.0519
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (38)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1399
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (28)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0611

Ar = *p*-(C₆H₄)F

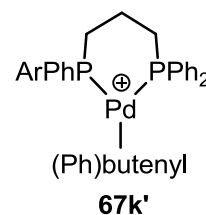
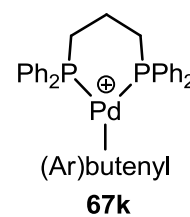
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67g/67g')	ber.: 719.1818
LTQ, He/DMB	[C ₄₁ H ₄₃ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 719.1820
MS³ (CID <i>m/z</i> 719)	[M-(Ar)DMB] ⁺ (100)	ber.: 519.0617
LTQ, He/DMB	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0604
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (92)	ber.: 561.0723
	[C ₂₉ H ₂₉ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 561.0710
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (35)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1387
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (30)	ber.: 643.1505
	[C ₃₅ H ₃₉ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 643.1497
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67h/67h')	ber.: 745.1587
LTQ, He/DMB	[C ₄₀ H ₄₀ F ₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 745.1598
MS³ (CID <i>m/z</i> 745)	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 601.1400
LTQ, He/DMB	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1400
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (99)	ber.: 669.1274
	[C ₃₄ H ₃₆ F ₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 669.1278
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (85)	ber.: 587.0491
	[C ₂₈ H ₂₆ F ₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 587.0490
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (76)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0612
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67i/67i')	ber.: 722.1564
LTQ, He/DMB	[C ₃₉ H ₄₀ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 722.1574
MS³ (CID <i>m/z</i> 722)	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 601.1400
LTQ, He/DMB	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1398
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (63)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0609
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (29)	ber.: 646.1251
	(71 ·DMB)	gef.: 646.1254
	[C ₃₃ H ₃₆ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (26) (71)	ber.: 564.0468
	[C ₂₇ H ₂₆ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 564.0464
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 646)	[71 ·DMB-DMB] ⁺ (100)	ber.: 564.0468
LTQ, He/DMB	[C ₂₇ H ₂₆ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 564.0451
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 564)	[71 -PPhArH+DMB] ⁺ (100)	ber.: 415.0801
LTQ, He/DMB	[C ₂₁ H ₂₆ PPd] ⁺	gef.: 415.0789

Ar = *p*-(C₆H₄)COMeAr = *p*-(C₆H₄)CF₃Ar = *p*-(C₆H₄)NO₂

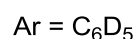
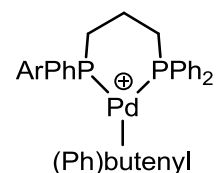
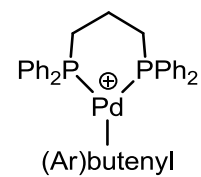
	[71 +DMB] ⁺ (31)	ber.: 646.1251
	[C ₃₃ H ₃₆ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 646.1241
	[71 -C ₂ H ₄] ⁺ (8)	ber.: 536.0155
	[C ₂₅ H ₂₂ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 536.0144
	[71 -C ₂ H ₄ +DMB] ⁺ (8)	ber.: 618.0938
	[C ₃₁ H ₃₂ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 618.0920
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67j / 67j')	ber.: 692.1822
LTQ, He/DMB	[C ₃₉ H ₄₂ NP ₂ Pd] ⁺	gef.: 692.1853
MS ³ (CID <i>m/z</i> 692)	[M-(Ph)DMB] ⁺ (100)	ber.: 534.0726
LTQ, He/DMB	[C ₂₇ H ₂₈ NP ₂ Pd] ⁺	gef.: 534.0745
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (91)	ber.: 616.1509
	[C ₃₃ H ₃₈ NP ₂ Pd] ⁺	gef.: 616.1534
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (12)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1424
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (10)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0635

Ar = *p*-(C₆H₄)NH₂

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (67k / 67k')	ber.: 719.2182
LTQ, He/DMB	[C ₄₂ H ₄₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 719.2200
MS ³ (CID <i>m/z</i> 719)	[M-(Ph)DMB] ⁺ (100)	ber.: 561.1087
LTQ, He/DMB	[C ₃₀ H ₃₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 561.1097
	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (91)	ber.: 643.1869
	[C ₃₆ H ₄₃ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 643.1884
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (21)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0621
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (20)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1410

Ar = *p*-(C₆H₄)*i*Pr

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (671/671')	ber.: 682.2027
LTQ, He/DMB	[C ₃₉ H ₃₆ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 682.2027
MS³ (CID <i>m/z</i> 682)	[M-(Ph)DMB+DMB] ⁺ (100)	ber.: 606.1714
LTQ, He/DMB	[C ₃₃ H ₃₂ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 606.1711
	[M-(Ph)DMB] ⁺ (95)	ber.: 524.0931
	[C ₂₇ H ₂₂ D ₅ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 524.0926
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (25)	ber.: 601.1400
	[C ₃₃ H ₃₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 601.1398
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (19)	ber.: 519.0617
	[C ₂₇ H ₂₇ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 519.0610

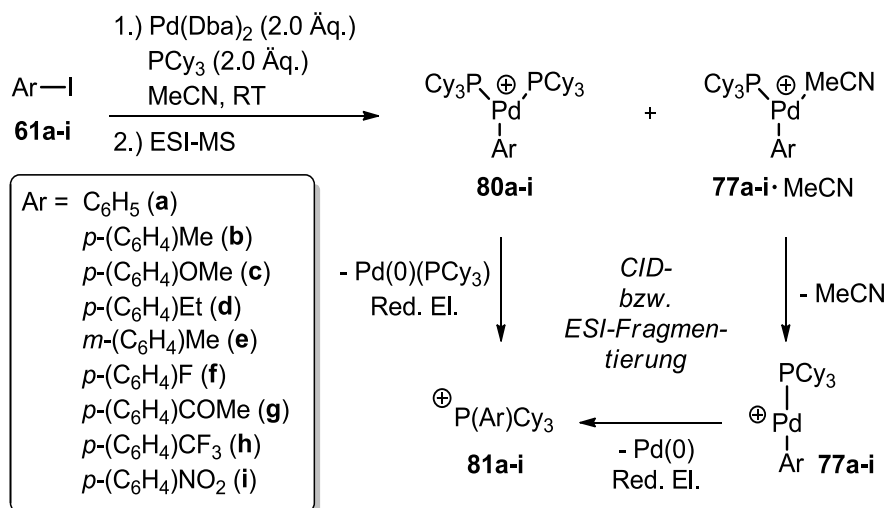


Quantifizierung des Ar/Ph-Scramblings

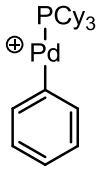
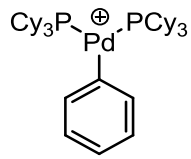
Das Ausmaß an intramolekularem Ar/Ph-Scrambling in den Komplex-Ionen **64b-1** wurde anhand des Intensitätsverhältnisses der ionischen Hydrid-Komplexe **70** und **71** und deren DMB-Addukten, $(71+71 \cdot \text{DMB}) / (70+70 \cdot \text{DMB})$, quantifiziert. Dazu wurden die isobaren Komplex-Ionen **67/67'** stoßaktiviert (Massenbereich 2 Da) und die Intensitäten der Fragment-Ionen **70**, **71**, **70**·DMB und **71**·DMB durch Addition der beiden intensivsten Isotope bestimmt. Zur Generierung eines Hammett-Plots wurde das Verhältnis $(71+71 \cdot \text{DMB}) / (70+70 \cdot \text{DMB})$ in mindestens zwei unabhängigen Messungen bestimmt und der logarithmierte Mittelwert beider Messungen als Funktion des Hammett-Parameters σ_P aufgetragen. Zur Untersuchung des Ar/Ph-Scramblings als Funktion der Aktivierungszeit wurde diese während der Selektion von **64/64'** (d.h. der IMR mit DMB) variiert.

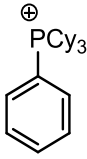
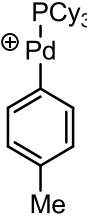
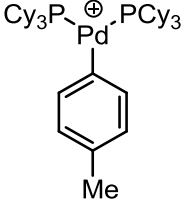
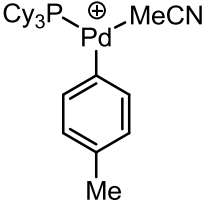
6.3.2 Kinetische und Substituenteneffekt-Analyse der Olefin-Insertion und β -Pd-H-Eliminierung

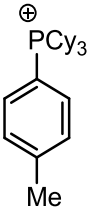
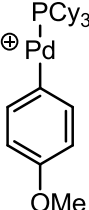
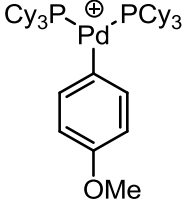
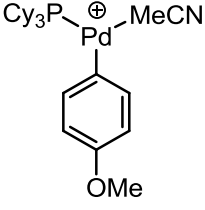
6.3.2.1 Oxidative Addition von ArI an $\text{Pd}(\text{Dba})_2/\text{PCy}_3$

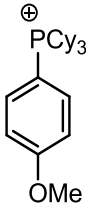
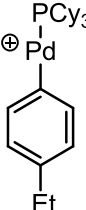
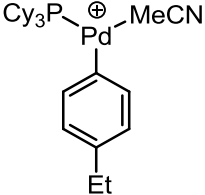
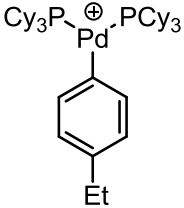


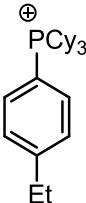
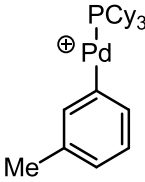
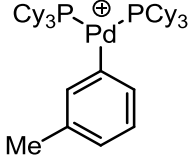
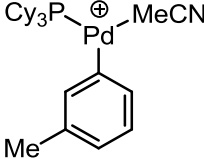
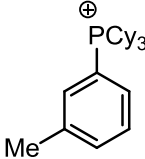
In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 0.02 mmol (1.0 Äq.) des entsprechenden Iodids **61**, 23.0 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Pd(Dba)₂ und 11.2 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) PCy₃ vorgelegt und trockenes Acetonitril (8 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre so lange gerührt (2.5-4 h), bis eine (+)ESI-MS Reaktionskontrolle die Komplex-Ionen **77**, **77**·MeCN, **80** und **81** im *Full Scan*-Massenspektrum in hoher Intensität anzeigte. Für die Reaktionskontrolle wurde ein Teil der Reaktionslösung entnommen, filtriert und mit Acetonitril verdünnt.

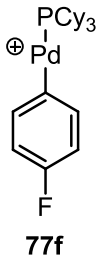
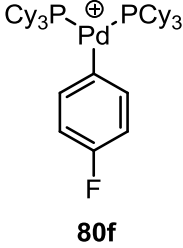
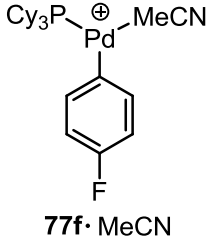
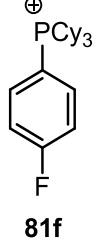
HR-MS	[M] ⁺ (77a) [C ₂₄ H ₃₈ PPd]	ber.: 463.1740 gef.: 463.1735	 <p style="text-align: center;">77a</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 463)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 381.0958	
LTO, He	[C ₁₈ H ₂₈ PPd] ⁺	gef.: 381.0945	
	[M-Cyclohexan] ⁺ (92)	ber.: 379.0801	
	[C ₁₈ H ₂₆ PPd] ⁺	gef.: 379.0791	
	PCy ₃ Ph ⁺ (15)	ber.: 357.2706	
	[C ₂₄ H ₃₈ P] ⁺	gef.: 357.2700	
HR-MS	[M] ⁺ (80a) [C ₄₂ H ₇₁ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 743.4060 gef.: 743.4071	 <p style="text-align: center;">80a</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 743)	PCy ₃ Ph ⁺ (100)	ber.: 357.2706	
LTO, He	[C ₂₄ H ₃₈ P] ⁺	gef.: 357.2694	

HR-MS	$[M]^+$ (81a) $[C_{24}H_{38}P]^+$	ber.: 357.2706 gef.: 357.2705	 <p>81a</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 357)	$[M\text{-Cyclohexen}]^+$ (100)	ber.: 275.1923	
LTD, He	$[C_{18}H_{28}P]^+$	gef.: 275.1916	
	$[M\text{-2Cyclohexen}]^+$ (16)	ber.: 193.1141	
	$[C_{12}H_{18}P]^+$	gef.: 193.1137	
	$[M\text{-3Cyclohexen}]^+$ (2)	ber.: 111.0358	
	$[C_6H_8P]^+$	gef.: 111.0356	
HR-MS	$[M]^+$ (77b) $[C_{25}H_{40}PPd]$	ber.: 477.1897 gef.: 477.1889	 <p>77b</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 477)	$[M\text{-Cyclohexen}]^+$ (100)	ber.: 395.1114	
LTD, He	$[C_{19}H_{30}PPd]^+$	gef.: 395.1107	
	$[M\text{-Cyclohexan}]^+$ (73)	ber.: 393.0958	
	$[C_{19}H_{28}PPd]^+$	gef.: 393.0952	
	$PCy_3(p\text{-}(C_6H_4)Me)^+$ (36)	ber.: 371.2866	
	$[C_{25}H_{40}P]^+$	gef.: 371.2862	
	$PHCy_2(p\text{-}(C_6H_4)Me)^+$ (2)	ber.: 289.2087	
	$[C_{19}H_{30}P]^+$	gef.: 289.2086	
HR-MS	$[M]^+$ (80b) $[C_{43}H_{73}P_2Pd]^+$	ber.: 757.4217 gef.: 757.4222	 <p>80b</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 757)	$PCy_3(p\text{-}C_6H_4)Me)^+$ (100)	ber.: 371.2862	
LTD, He	$[C_{25}H_{40}P]^+$	gef.: 371.2854	
HR-MS	$[M]^+$ (77b ·MeCN) $[C_{27}H_{43}NPPd]$	ber.: 518.2162 gef.: 518.2175	 <p>77b·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 518)	$[M\text{-MeCN}]^+$ (100)	ber.: 477.1897	
LTD, He	$[C_{25}H_{40}PPd]$	gef.: 477.1897	

HR-MS	[M] ⁺ (81b) [C ₂₅ H ₄₀ P] ⁺	ber.: 371.2866 gef.: 371.2859	 <p>81b</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 371)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 289.2080	
LTO, He	[C ₁₉ H ₃₀ P] ⁺	gef.: 289.2072	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (26)	ber.: 207.1297	
	[C ₁₃ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 207.1294	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (8)	ber.: 125.0515	
	[C ₇ H ₁₀ P] ⁺	gef.: 125.0512	
HR-MS	[M] ⁺ (77c) [C ₂₅ H ₄₀ OPPd]	ber.: 493.1846 gef.: 493.1845	 <p>77c</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 493)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 411.1064	
LTO, He	[C ₁₉ H ₃₀ OPPd] ⁺	gef.: 411.1059	
	[M-Cyclohexan] ⁺ (71)	ber.: 409.0907	
	[C ₁₉ H ₂₈ OPPd] ⁺	gef.: 409.0910	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)OMe) ⁺ (29)	ber.: 387.2811	
	[C ₂₅ H ₄₀ OP] ⁺	gef.: 387.2810	
	PHCy ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)OMe) ⁺ (4)	ber.: 305.2029	
	[C ₁₉ H ₃₀ OP] ⁺	gef.: 305.2032	
HR-MS	[M] ⁺ (80c) [C ₄₃ H ₇₃ OP ₂ Pd] ⁺	ber.: 773.4166 gef.: 773.4182	 <p>80c</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 773)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)OMe) ⁺ (100)	ber.: 387.2811	
LTO, He	[C ₂₅ H ₄₀ OP] ⁺	gef.: 387.2795	
HR-MS	[M] ⁺ (77c ·MeCN) [C ₂₇ H ₄₃ NOPPd]	ber.: 534.2112 gef.: 534.2115	 <p>77c·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 534)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 493.1846	
LTO, He	[C ₂₅ H ₄₀ OPPd]	gef.: 493.1838	

HR-MS	$[M]^+$ (81c) [C ₂₅ H ₄₀ OP] ⁺	ber.: 387.2811 gef.: 387.2806	 <p>81c</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 387)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 305.2029	
LTO, He	[C ₁₉ H ₃₀ OP] ⁺	gef.: 305.2015	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (17)	ber.: 223.1246	
	[C ₁₃ H ₂₀ OP] ⁺	gef.: 223.1239	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (5)	ber.: 141.0464	
	[C ₇ H ₁₀ OP] ⁺	gef.: 141.0458	
HR-MS	$[M]^+$ (77d) [C ₂₆ H ₄₂ PPd]	ber.: 491.2053 gef.: 491.2068	 <p>77d</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 491)	[M-Cyclohexen] ⁺ (90)	ber.: 409.1271	
LTO, He	[C ₂₀ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 409.1272	
	[M-Cyclohexen] ⁺ (83)	ber.: 407.1114	
	[C ₂₀ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 407.1122	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Et) ⁺ (29)	ber.: 385.3019	
	[C ₂₆ H ₄₂ P] ⁺	gef.: 385.3021	
	PHCy ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Et) ⁺ (3)	ber.: 303.2236	
	[C ₂₀ H ₃₂ P] ⁺	gef.: 303.2243	
<p>Als Basis-Ion mit 100% Intensität wurde im CID-Spektrum ein weiteres Isotopolog von [M-Cyclohexen]⁺ (<i>m/z</i> 408, [C₂₀H₃₂P¹⁰⁵Pd]⁺) erhalten.</p>			
HR-MS	$[M]^+$ (77d ·MeCN) [C ₂₈ H ₄₅ NPPd]	ber.: 532.2319 gef.: 532.2334	 <p>77d·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 532)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 491.2053	
LTO, He	[C ₂₆ H ₄₂ PPd]	gef.: 491.2055	
HR-MS	$[M]^+$ (80d) [C ₄₄ H ₇₅ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 771.4373 gef.: 771.4404	 <p>80d</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 771)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)Et) ⁺ (100)	ber.: 385.3019	
LTO, He	[C ₂₆ H ₄₂ P] ⁺	gef.: 385.3004	

HR-MS	[M] ⁺ (81d) [C ₂₆ H ₄₂ P] ⁺	ber.: 385.3019 gef.: 385.3023	 <p>81d</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 385)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 303.2236	
LTO, He	[C ₂₀ H ₃₂ P] ⁺	gef.: 303.2225	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (17)	ber.: 221.1454	
	[C ₁₄ H ₂₂ P] ⁺	gef.: 221.1447	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (7)	ber.: 139.0671	
	[C ₈ H ₁₂ P] ⁺	gef.: 139.0666	
HR-MS	[M] ⁺ (77e) [C ₂₅ H ₄₀ PPd]	ber.: 477.1897 gef.: 477.1908	 <p>77e</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 477)	[M-Cyclohexan] ⁺ (100)	ber.: 393.0958	
LTO, He	[C ₁₉ H ₂₈ PPd] ⁺	gef.: 393.0959	
	[M-Cyclohexen] ⁺ (93)	ber.: 395.1114	
	[C ₁₉ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 395.1108	
	PCy ₃ (<i>m</i> -(C ₆ H ₄)Me) ⁺ (26)	ber.: 371.2866	
	[C ₂₅ H ₄₀ P] ⁺	gef.: 371.2860	
	PHCy ₂ (<i>m</i> -(C ₆ H ₄)Me) ⁺ (3)	ber.: 289.2087	
	[C ₁₉ H ₃₀ P] ⁺	gef.: 289.2082	
HR-MS	[M] ⁺ (80e) [C ₄₃ H ₇₃ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 757.4217 gef.: 757.4242	 <p>80e</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 757)	PCy ₃ (<i>m</i> -C ₆ H ₄)Me) ⁺ (100)	ber.: 371.2866	
LTO, He	[C ₂₅ H ₄₀ P] ⁺	gef.: 371.2848	
HR-MS	[M] ⁺ (77e ·MeCN) [C ₂₇ H ₄₃ NPPd]	ber.: 518.2162 gef.: 518.2174	 <p>77e·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 518)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 477.1897	
LTO, He	[C ₂₅ H ₄₀ PPd]	gef.: 477.1893	
HR-MS	[M] ⁺ (81e) [C ₂₅ H ₄₀ P] ⁺	ber.: 371.2866 gef.: 371.2869	 <p>81e</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 371)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 289.2080	
LTO, He	[C ₁₉ H ₃₀ P] ⁺	gef.: 289.2070	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (17)	ber.: 207.1297	
	[C ₁₃ H ₂₀ P] ⁺	gef.: 207.1293	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (5)	ber.: 125.0515	
	[C ₇ H ₁₀ P] ⁺	gef.: 125.0512	

HR-MS	$[M]^+$ (77f) [C ₂₄ H ₃₇ FPPd]	ber.: 481.1646 gef.: 481.1644	 <p>77f</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 481)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 399.0864	
LTQ, He	[C ₁₈ H ₂₇ FPPd] ⁺	gef.: 399.0858	
	[M-Cyclohexan] ⁺ (97)	ber.: 397.0707	
	[C ₁₈ H ₂₅ FPPd] ⁺	gef.: 397.0711	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)F) ⁺ (32)	ber.: 375.2611	
	[C ₂₄ H ₃₇ FP] ⁺	gef.: 375.2611	
	PHCy ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)F) ⁺ (1)	ber.: 293.1829	
	[C ₁₈ H ₂₇ FP] ⁺	gef.: 293.1834	
	[M-Cyclohexen-Cyclohexan] ⁺ (1)	ber.: 314.9925	
	[C ₁₂ H ₁₅ FPPd] ⁺	gef.: 314.9924	
HR-MS	$[M]^+$ (80f) [C ₄₂ H ₇₀ FP ₂ Pd] ⁺	ber.: 761.3966 gef.: 761.3983	 <p>80f</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 761)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)F) ⁺ (100)	ber.: 375.2611	
LTQ, He	[C ₂₄ H ₃₇ FP] ⁺	gef.: 375.2594	
HR-MS	$[M]^+$ (77f ·MeCN) [C ₂₆ H ₄₀ FNPPd]	ber.: 522.1912 gef.: 522.1912	 <p>77f·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 522)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 481.1646	
LTQ, He	[C ₂₄ H ₃₇ FPPd]	gef.: 481.1646	
HR-MS	$[M]^+$ (81f) [C ₂₄ H ₃₇ FP] ⁺	ber.: 375.2611 gef.: 375.2613	 <p>81f</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 375)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 293.1829	
LTQ, He	[C ₁₈ H ₂₇ FP] ⁺	gef.: 293.1821	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (21)	ber.: 211.1046	
	[C ₁₂ H ₁₇ FP] ⁺	gef.: 211.1042	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (6)	ber.: 129.0264	
	[C ₆ H ₇ FP] ⁺	gef.: 129.0260	

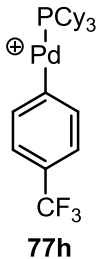
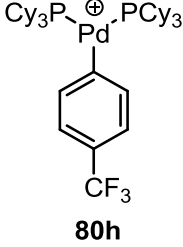
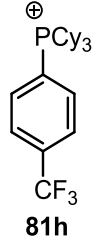
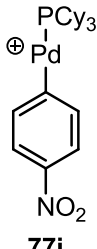
HR-MS	[M] ⁺ (77g) [C ₂₆ H ₄₀ OPPd]	ber.: 505.1846 gef.: 505.1857	<p>77g</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 505)	[M-Cyclohexan] ⁺ (94)	ber.: 421.0907	
LTD, He	[C ₂₀ H ₂₈ OPPd] ⁺	gef.: 421.0911	
	[M-Cyclohexen] ⁺ (77)	ber.: 423.1064	
	[C ₂₀ H ₃₀ OPPd] ⁺	gef.: 423.1059	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)COMe) ⁺ (20)	ber.: 399.2811	
	[C ₂₆ H ₄₀ OP] ⁺	gef.: 399.2810	
	[PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)COMe)-CO] ⁺ (13)	ber.: 371.2862	
	[C ₂₅ H ₄₀ P] ⁺	gef.: 371.2861	
	PHCy ₂ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)COMe) ⁺ (1)	ber.: 317.2029	
	[C ₂₀ H ₃₀ OP] ⁺	gef.: 317.2036	
	[M-Cyclohexan-Cyclohexen] ⁺ (1)	ber.: 339.0125	
	[C ₁₄ H ₁₈ OPPd] ⁺	gef.: 339.0122	

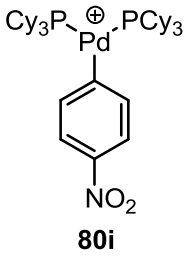
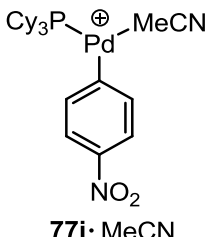
Als Basis-Ion mit 100% Intensität wurde im CID-Spektrum ein weiteres Isotopolog von [M-Cyclohexan]⁺ (*m/z* 420, [C₂₀H₂₈OP¹⁰⁵Pd]⁺) erhalten.

HR-MS	[M] ⁺ (80g) [C ₄₄ H ₇₃ OP ₂ Pd] ⁺	ber.: 785.4166 gef.: 785.4195	<p>80g</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 785)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)COMe) ⁺ (100)	ber.: 399.2811	
LTD, He	[C ₂₆ H ₄₀ OP] ⁺	gef.: 399.2797	

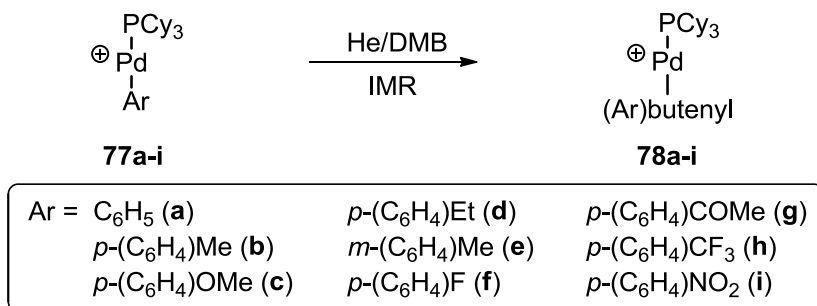
HR-MS	[M] ⁺ (77g ·MeCN) [C ₂₈ H ₄₃ NOPPd]	ber.: 546.2112 gef.: 546.2127	<p>77g·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 546)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 505.1846	
LTD, He	[C ₂₆ H ₄₀ OPPd]	gef.: 505.1848	

HR-MS	[M] ⁺ (81g) [C ₂₆ H ₄₀ OP] ⁺	ber.: 399.2811 gef.: 399.2827	<p>81g</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 399)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 317.2029	
LTD, He	[C ₂₀ H ₃₀ OP] ⁺	gef.: 317.2019	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (18)	ber.: 235.1246	
	[C ₁₄ H ₂₀ OP] ⁺	gef.: 235.1240	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (5)	ber.: 153.0464	
	[C ₈ H ₁₀ OP] ⁺	gef.: 153.0459	

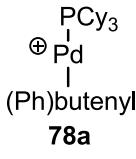
HR-MS	[M]⁺ (77h) [C ₂₅ H ₃₇ F ₃ PPd] ⁺	ber.: 531.1614 gef.: 531.1620	 <p>77h</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 531)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 449.0832	
LTQ, He	[C ₁₉ H ₂₇ F ₃ PPd] ⁺	gef.: 449.0823	
	[M-Cyclohexan] ⁺ (98)	ber.: 447.0675	
	[C ₁₉ H ₂₅ F ₃ PPd] ⁺	gef.: 447.0674	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)CF ₃) ⁺ (23)	ber.: 425.2579	
	[C ₂₅ H ₃₇ F ₃ P] ⁺	gef.: 425.2579	
	[M-Cyclohexan-Cyclohexen] ⁺ (2)	ber.: 364.9893	
	[C ₁₃ H ₁₅ F ₃ PPd] ⁺	gef.: 364.9891	
HR-MS	[M]⁺ (80h) [C ₄₃ H ₇₀ F ₃ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 811.3934 gef.: 811.3947	 <p>80h</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 811)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)CF ₃) ⁺ (100)	ber.: 425.2579	
LTQ, He	[C ₂₅ H ₃₇ F ₃ P] ⁺	gef.: 425.2569	
HR-MS	[M]⁺ (81h) [C ₂₅ H ₃₇ F ₃ P] ⁺	ber.: 425.2579 gef.: 425.2580	 <p>81h</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 425)	[M-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 343.1797	
LTQ, He	[C ₁₉ H ₂₇ F ₃ P] ⁺	gef.: 343.1795	
	[M-2Cyclohexen] ⁺ (15)	ber.: 261.1014	
	[C ₁₃ H ₁₇ F ₃ P] ⁺	gef.: 261.1013	
	[M-3Cyclohexen] ⁺ (3)	ber.: 179.0232	
	[C ₇ H ₇ F ₃ P] ⁺	gef.: 179.0232	
HR-MS	[M]⁺ (77i) [C ₂₄ H ₃₇ NO ₂ PPd]	ber.: 508.1591 gef.: 508.1598	 <p>77i</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 508)	[M-Cyclohexan] ⁺ (100)	ber.: 424.0652	
LTQ, He	[C ₁₈ H ₂₅ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 424.0659	
	[M-Cyclohexen] ⁺ (69)	ber.: 426.0809	
	[C ₁₈ H ₂₇ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 426.0806	
	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)NO ₂) ⁺ (14)	ber.: 402.2556	
	[C ₂₄ H ₃₇ NO ₂ P] ⁺	gef.: 402.2559	
	[M-Cyclohexan-Cyclohexen] ⁺ (1)	ber.: 341.9870	
	[C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ PPd] ⁺	gef.: 341.9870	

HR-MS	[M] ⁺ (80i) [C ₄₂ H ₇₀ NO ₂ P ₂ Pd] ⁺	ber.: 788.3911 gef.: 788.3936	 <p>80i</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 788)	PCy ₃ (<i>p</i> -(C ₆ H ₄)NO ₂) ⁺ (100)	ber.: 402.2556	
LTO, He	[C ₂₄ H ₃₇ NO ₂ P] ⁺	gef.: 402.2545	
	[M-NO] ⁺ (38)	ber.: 758.3931	
	[C ₄₂ H ₇₀ OP ₂ Pd] ⁺	gef.: 758.3933	
	[M-HNO ₂] ⁺ (3)	ber.: 741.3904	
	[C ₄₂ H ₆₉ P ₂ Pd] ⁺	gef.: 741.3912	
HR-MS	[M] ⁺ (77i ·MeCN) [C ₂₆ H ₄₀ N ₂ O ₂ PPd]	ber.: 549.1857 gef.: 549.1870	 <p>77i·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 549)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 508.1591	
LTO, He	[C ₂₄ H ₃₇ NO ₂ PPd]	gef.: 508.1594	

6.3.2.2 Olefin-Insertion: Reaktionskinetik und Substituenteneffekte

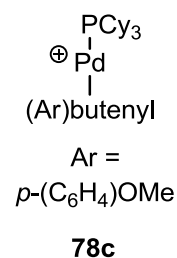


Die verdünnte Reaktionslösung aus Abschnitt 6.3.2.1 wurde kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert. Die Komplex-Ionen **77** wurden von der Reaktionslösung in die Gasphase transferiert und in der LTQ selektiert (Massenbereich 8 Da). DMB wurde im Heliumstrom in die LTQ eingeleitet und mit den Komplex-Ionen **77** zu IMR gebracht, die das Carbopalladierungsprodukt **78** lieferten. Zur kinetischen Analyse der Olefin-Insertion wurde die IMR mit DMB bei verschiedenen Reaktionszeiten (0.03-20 ms) durchgeführt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind jeweils Mittelwerte vier unabhängiger Messungen bei zwei verschiedenen Olefin-Flussraten (0.5-1.0 µl/min) und zwei verschiedenen Helium-Flussraten (195-215 sl/h).

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78a) [C ₃₀ H ₄₈ PPd] ⁺	ber.: 545.2523 gef.: 545.2510	 <p>78a</p>
MS³ (CID <i>m/z</i> 545)	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (100)	ber.: 467.2053	
LTO, He/DMB	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2032	

	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (86)	ber.: 281.2393	
	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2384	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (51)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1254	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (26)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2187	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (8)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0478	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (7)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1409	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (4)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1096	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (1)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0321	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78b)	ber.: 559.2679	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \\ \oplus \text{Pd} \\ \\ (\text{Ar})\text{butenyl} \end{array}$
LTQ, He/DMB	[C ₃₁ H ₅₀ PPd]	gef.: 559.2670	
MS³ (CID <i>m/z</i> 559)	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (100)	ber.: 467.2053	<p>Ar =</p> <p><i>p</i>-(C₆H₄)-Me</p> <p>78b</p>
LTQ, He/DMB	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2044	
	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (60) (82)	ber.: 281.2393	
	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2390	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (50)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1264	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (17)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2213	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (12)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0486	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (8)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1420	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (5)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1110	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (3)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0329	
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 467)	[V-DMB] ⁺ (100) V = Vorläufer (<i>m/z</i> 467)	ber.: 385.1271	
LTQ, He/DMB	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1253	
	[V-DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (88)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1095	

	[V-DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (27)	ber.: 465.1897	
	[C ₂₄ H ₄₀ PPd] ⁺	gef.: 465.1876	
	[V-DMB-Cyclohexen] ⁺ (12)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0474	
	[V-DMB-Cyclohexan] ⁺ (8)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0320	
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 385)	[V-DMB] ⁺ (100) V = Vorläufer (<i>m/z</i> 385)	ber.: 303.0488	
LTQ, He/DMB	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0477	
	[V-Cyclohexan] ⁺ (57)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0321	
	[V+DMB] ⁺ (23)	ber.: 467.2053	
	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2035	
	[V-DMB-Cyclohexen] ⁺ (7)	ber.: 220.9706	
	[C ₆ H ₁₂ PPd] ⁺	gef.: 220.9698	
MS⁴ (CID <i>m/z</i> 281)	[82-Cyclohexen] ⁺ (100)	ber.: 199.1610	
LTQ, He/DMB	[C ₁₂ H ₂₄ P] ⁺	gef.: 199.1603	
	[82-2Cyclohexen] ⁺ (15)	ber.: 117.0828	
	[C ₆ H ₁₄ P] ⁺	gef.: 117.0823	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78c)	ber.: 575.2629	
LTQ, He/DMB	[C ₃₁ H ₅₀ OPPd] ⁺	gef.: 575.2621	
MS³ (CID <i>m/z</i> 575)	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (100)	ber.: 467.2053	
LTQ, He/DMB	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2031	
	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (66)	ber.: 281.2393	
	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2381	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (60)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1255	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (18)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2187	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (16)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0475	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (11)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1408	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (7)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1098	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (5)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0319	

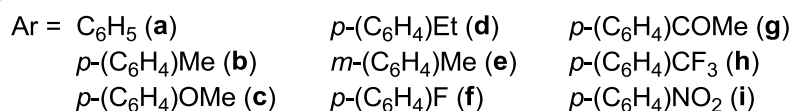
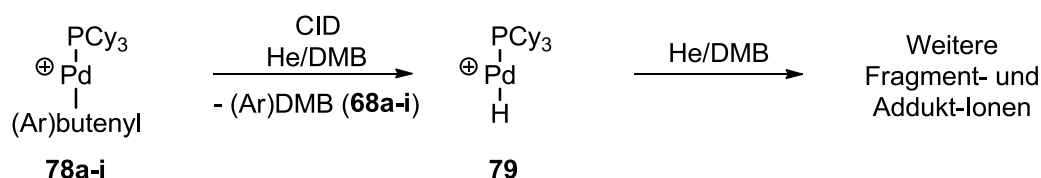


IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78d)	ber.: 573.2836	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \\ \oplus \text{Pd} \\ \\ (\text{Ar})\text{butenyl} \end{array}$ <p>Ar = <i>p</i>-(C₆H₄)Et</p> <p>78d</p>
LTQ, He/DMB	[C ₃₂ H ₅₂ PPd]	gef.: 573.2836	
MS³ (CID <i>m/z</i> 573)	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (100)	ber.: 467.2053	
LTQ, He/DMB	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2039	
	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (66)	ber.: 281.2393	
	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2385	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (52)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1258	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (17)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2191	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (12)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0478	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (8)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1414	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (6)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1102	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (3)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0323	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78e)	ber.: 559.2679	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \\ \oplus \text{Pd} \\ \\ (\text{Ar})\text{butenyl} \end{array}$ <p>Ar = <i>m</i>-(C₆H₄)-Me</p> <p>78e</p>
LTQ, He/DMB	[C ₃₁ H ₅₀ PPd]	gef.: 559.2674	
MS³ (CID <i>m/z</i> 559)	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (100)	ber.: 467.2053	
LTQ, He/DMB	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2039	
	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (58)	ber.: 281.2393	
	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2384	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (46)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1258	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (18)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2190	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (10)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0479	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (7)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1411	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (5)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1101	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (3)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0323	

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78f)	ber.: 563.2429	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \\ \oplus \text{Pd} \\ \\ (\text{Ar})\text{butenyl} \\ \\ \text{Ar} = \\ p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)F} \\ \\ \mathbf{78f} \end{array}$
LTQ, He/DMB	[C ₃₀ H ₄₇ FPPd] ⁺	gef.: 563.2420	
MS³ (CID <i>m/z</i> 563)	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (100)	ber.: 281.2393	
LTQ, He/DMB	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2384	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (65)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1256	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (64)	ber.: 467.2053	
	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2035	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (41)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2191	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (11)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1411	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (8)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0478	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (2)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1100	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (1)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0323	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78g)	ber.: 587.2629	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \\ \oplus \text{Pd} \\ \\ (\text{Ar})\text{butenyl} \\ \\ \text{Ar} = \\ p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-} \\ \text{COMe} \\ \\ \mathbf{78g} \end{array}$
LTQ, He/DMB	[C ₃₂ H ₅₀ OPPd]	gef.: 587.2627	
MS³ (CID <i>m/z</i> 587)	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (100)	ber.: 281.2393	
LTQ, He/DMB	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2385	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (21)	ber.: 467.2053	
	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2037	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (20)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1257	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (16)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2191	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (4)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1412	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan] ⁺ (3)	ber.: 303.0488	
	[C ₁₂ H ₂₂ PPd] ⁺	gef.: 303.0480	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan] ⁺ (1)	ber.: 383.1114	
	[C ₁₈ H ₃₀ PPd] ⁺	gef.: 383.1103	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (1)	ber.: 301.0332	
	[C ₁₂ H ₂₀ PPd] ⁺	gef.: 301.0324	

IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78h)	ber.: 613.2397	
LTQ, He/DMB	[C ₃₁ H ₄₇ F ₃ PPd] ⁺	gef.: 613.2387	
MS³ (CID <i>m/z</i> 613)	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (100)	ber.: 281.2393	
LTQ, He/DMB	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2387	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (22)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2197	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (21)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1259	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (11)	ber.: 467.2053	
	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2041	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (1)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1416	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (78i)	ber.: 590.2374	
LTQ, He/DMB	[C ₃₀ H ₄₇ NO ₂ PPd]	gef.: 590.2371	
MS³ (CID <i>m/z</i> 590)	[M-(Ar)DMB-Pd(0)] ⁺ (100)	ber.: 281.2393	
LTQ, He/DMB	[C ₁₈ H ₃₄ P] ⁺	gef.: 281.2386	
	[M-(Ar)DMB+DMB] ⁺ (19)	ber.: 469.2210	
	[C ₂₄ H ₄₄ PPd] ⁺	gef.: 469.2193	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+DMB] ⁺ (11)	ber.: 385.1271	
	[C ₁₈ H ₃₂ PPd] ⁺	gef.: 385.1257	
	[M-(Ar)DMB-Cyclohexan+2DMB] ⁺ (5)	ber.: 467.2053	
	[C ₂₄ H ₄₂ PPd] ⁺	gef.: 467.2036	
	[M-(Ar)DMB] ⁺ (1)	ber.: 387.1427	
	[C ₁₈ H ₃₄ PPd] ⁺	gef.: 387.1414	

6.3.2.3 β -Pd-H-Eliminierung: Substituenteneffekte



Die aus Kapitel 6.3.2.2 erhaltenen Komplex-Ionen **78** wurden jeweils in der LTQ (He/DMB) monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 500 ms) und stoßaktiviert ($E_{\text{CID}} = 14$ SKT, Reaktionszeit 30 ms, Flussrate Olefin: 2.0 $\mu\text{l}/\text{min}$, Flussrate Helium: 120 sl/h). Das erhaltene

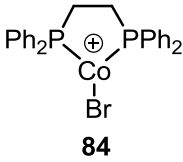
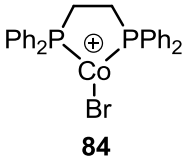
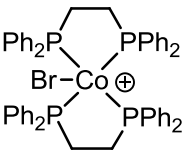
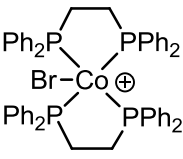
Fragment-Ion **79** und hieraus gebildete Sekundär-Fragment- bzw. Addukt-Ionen konnten anhand der exakten Ionenmasse und erneuten CID-Fragmentierungen (MS^4 , siehe Kapitel 6.3.2.2) charakterisiert werden. Die Parameter Stoßenergie, Reaktionszeiten, Isolationsfenster und Olefin- bzw. He-Flussrate wurden bei allen neun CID-Experimenten gleich gehalten. Die bestimmten Intensitätsverhältnisse Vorläufer-Ion/Fragment-Ionen (V/F) sind Mittelwerte aus jeweils zwei unabhängigen Messungen.

6.4 Mechanistische Studien Kobalt(I)-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase

6.4.1 Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$, Zn, ZnI_2

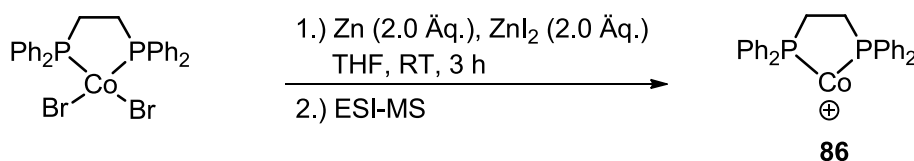
6.4.1.1 Synthese von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-kobalt(II)-bromid ($\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$)

$\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ wurde nach literaturbekannter Vorschrift von Dipl.-Chem. Julian Kuttner im Arbeitskreis von Prof. Gerhart Hilt (Phillips-Universität Marburg) synthetisiert und ohne weitere Aufreinigung verwendet.²⁸¹ Zur (+)ESI-MS-Analyse wurde eine 10^{-5}M Lösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ in Acetonitril in die ESI-Quelle infundiert. Das *Full Scan*-Massenspektrum zeigte das Komplex-Ion $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(\text{Br})]^+$ (**84**) als Basis-Ion neben den Komplex-Ionen $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(\text{Br})(\text{MeCN})]^+$ (**84**·MeCN) und $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})_2(\text{Br})]^+$ (**85**).

HR-MS	$[\text{M}]^+$ (84)	ber.: 535.9863	
	$[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrCoP}_2]^+$	gef.: 535.9865	
MS² (CID <i>m/z</i> 536)	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (100)	ber.: 507.9550	
LTO, He	$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BrCoP}_2]^+$	gef.: 507.9539	
	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{HBr}]^+$ (61)	ber.: 428.0289	
	$[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 428.0283	
	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Brombenzol}]^+$ (52)	ber.: 351.9976	
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 351.9971	
	$[\text{M}-\text{Co}(\text{Br})(\text{Ph})]^+$ (43)	ber.: 321.0957	
	$[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{P}_2]^+$	gef.: 321.0951	
	$[\text{M}-\text{Brombenzol}]^+$ (17)	ber.: 380.0289	
	$[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 380.0283	
	$[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Co}(\text{Br})(\text{Ph})]^+$ (7)	ber.: 293.0644	
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}_2]^+$	gef.: 293.0640	
	$[\text{M}-\text{Co}(\text{Br})(\text{Ph})-\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$ (6)	ber.: 213.0828	
	$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{P}]^+$	gef.: 213.0824	
HR-MS	$[\text{M}]^+$ (85)	ber.: 934.1216	
	$[\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BrCoP}_4]^+$	gef.: 934.1226	
MS² (CID <i>m/z</i> 934)	$[\text{M}-\text{Dppe}]^+$ (100)	ber.: 535.9863	
LTO, He	$[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrCoP}_2]^+$	gef.: 535.9844	
	$[\text{M}-\text{Dppe}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (1)	ber.: 507.9550	
	$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BrCoP}_2]^+$	gef.: 507.9533	

HR-MS	[M] ⁺ (84 ·MeCN) [C ₂₈ H ₂₇ BrCoNP ₂] ⁺	ber.: 577.0129 gef.: 577.0131	<p>84·MeCN</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 577)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 535.9863	
LTO, He	[C ₂₆ H ₂₄ BrCoP ₂] ⁺	gef.: 535.9845	

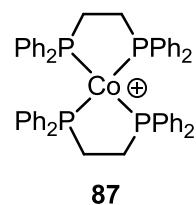
6.4.1.2 *In situ* Reduktion von Co(Dppe)Br₂



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 62.0 mg (0.10 mmol, 1.0 Äq.) Co(Dppe)Br₂, 13.0 mg Zinkpulver (0.20 mmol, 2.0 Äq.) und 64.0 mg Zinkiodid (0.20 mmol, 2.0 Äq.) vorgelegt und das Schlenkrohr nochmals ausgeheizt. Es wurden 3 ml absolutes THF hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Zur (+)ESI-MS-Analyse wurde ein Teil der Reaktionslösung zentrifugiert und der Überstand filtriert. Das Filtrat wurde mit absolutem THF verdünnt und in die ESI-Quelle infundiert. Im (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum konnten die Co(I)-Komplex-Ionen [Co(I)(Dppe)]⁺ (**86**) und [Co(I)(Dppe)₂]⁺ (**87**) detektiert werden.

HR-MS	[M] ⁺ (86) [C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	ber.: 457.0680 gef.: 457.0686	<p>86</p>
MS² (CID <i>m/z</i> 457)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 429.0367	
LTO, He	[C ₂₄ H ₂₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 429.0373	
MS³ (CID <i>m/z</i> 429)	[M-C ₂ H ₄ -Benzol] ⁺ (100)	ber.: 350.9897	
LTO, He	[C ₁₈ H ₁₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 350.9902	
	[M-C ₂ H ₄ -C ₁₂ H ₉ P] ⁺ (22)	ber.: 244.9925	
	[C ₁₂ H ₁₁ CoP] ⁺	gef.: 244.9929	
	[M-C ₂ H ₄ -2Benzol+H ₂ O] ⁺ (14)	ber.: 290.9533	
	[C ₁₂ H ₁₀ CoOP ₂] ⁺	gef.: 290.9538	
	[M-C ₂ H ₄ -Biphenyl] ⁺ (8)	ber.: 274.9584	
	[C ₁₂ H ₁₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 274.9588	
	[M-C ₂ H ₄ -2Benzol] ⁺ (7)	ber.: 272.9428	
	[C ₁₂ H ₈ CoP ₂] ⁺	gef.: 272.9432	
	[M-C ₂ H ₄ -Co(PPh ₂) ₂] ⁺ (4)	ber.: 183.0358	
	[C ₁₂ H ₈ P] ⁺	gef.: 183.0360	

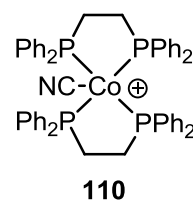
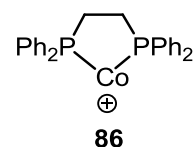
HR-MS	[M] ⁺ (87) [C ₅₂ H ₄₈ CoP ₄] ⁺	ber.: 855.2033 gef.: 855.2044
MS² (CID <i>m/z</i> 855)	[M-Dppe] ⁺ (100)	ber.: 457.0680
LTQ, He	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 457.0671
	[M-Dppe-C ₂ H ₄] ⁺ (55)	ber.: 429.0367
	[C ₂₄ H ₂₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 429.0359
	[M-Dppe-C ₂ H ₄ -Benzol] ⁺ (6)	ber.: 350.9897
	[C ₁₈ H ₁₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 350.9891



6.4.1.3 ESI-Reduktion von Co(Dppe)Br₂

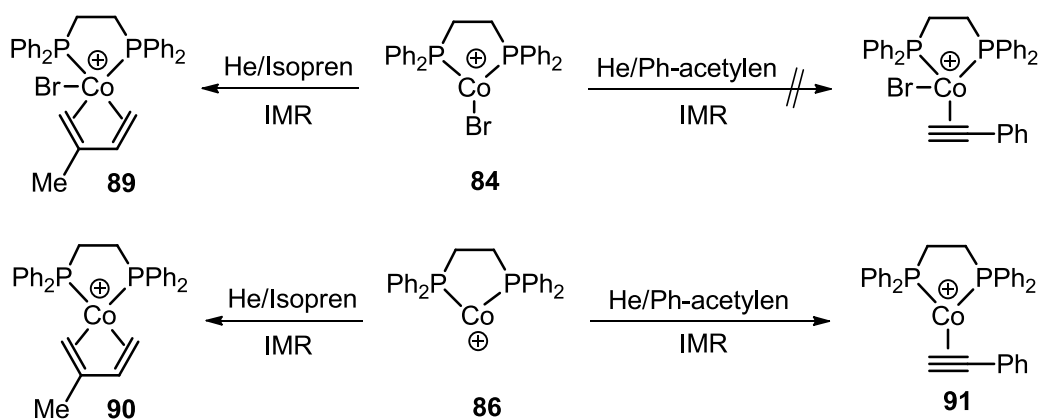
Eine 10⁻⁵ M Lösung von Co(Dppe)Br₂ in Acetonitril wurde kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert und die ESI-Spannung auf 5.5 kV heraufgesetzt. Das (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum wurde von den Komplex-Ionen [Co(I)(Dppe)]⁺ (**86**) und [Co(II)(Dppe)₂(CN)]⁺ (**110**) dominiert.

HR-MS	[M] ⁺ (86) [C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	ber.: 457.0680 gef.: 457.0682
MS² (CID <i>m/z</i> 457)	[M-C ₂ H ₄] ⁺ (100)	ber.: 429.0367
LTQ, He	[C ₂₄ H ₂₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 429.0355
MS³ (CID <i>m/z</i> 429)	[M-C ₂ H ₄ -Benzol] ⁺ (100)	ber.: 350.9897
LTQ, He	[C ₁₈ H ₁₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 350.9890
	[M-C ₂ H ₄ -C ₁₂ H ₉ P] ⁺ (23)	ber.: 244.9925
	[C ₁₂ H ₁₁ CoP] ⁺	gef.: 244.9919
	[M-C ₂ H ₄ -2Benzol+H ₂ O] ⁺ (11)	ber.: 290.9533
	[C ₁₂ H ₁₀ CoOP ₂] ⁺	gef.: 290.9527
	[M-C ₂ H ₄ -2Benzol] ⁺ (11)	ber.: 272.9428
	[C ₁₂ H ₈ CoP ₂] ⁺	gef.: 272.9421
	[M-C ₂ H ₄ -Biphenyl] ⁺ (9)	ber.: 274.9584
	[C ₁₂ H ₁₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 274.9577
	[M-C ₂ H ₄ -Co(PPh ₂)] ⁺ (3)	ber.: 183.0358
	[C ₁₂ H ₈ P] ⁺	gef.: 183.0354
HR-MS	[M] ⁺ (110) [C ₅₃ H ₄₈ NCOP ₄] ⁺	ber.: 881.2064 gef.: 881.2078
MS² (CID <i>m/z</i> 881)	[M-Dppe] ⁺ (100)	ber.: 483.0710
LTQ, He	[C ₂₇ H ₂₄ NCOP ₂] ⁺	gef.: 483.0691
	[M-Dppe-HCN] ⁺ (15)	ber.: 456.0602
	[C ₂₆ H ₂₃ CoP ₂] ⁺	gef.: 456.0586



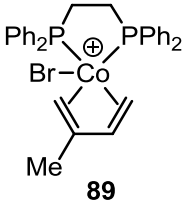
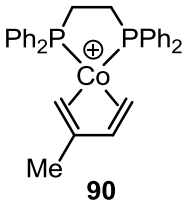
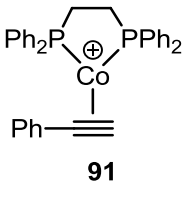
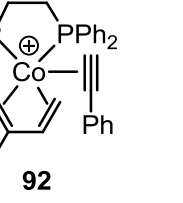
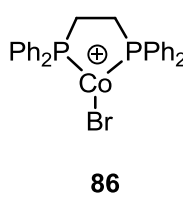
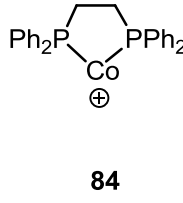
$[M\text{-Dppe-HCN-C}_2\text{H}_4]^+$ (10)	ber.: 428.0289
$[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 428.0273
$[M\text{-Dppe-C}_2\text{H}_4]^+$ (6)	ber.: 455.0397
$[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NCoP}_2]^+$	gef.: 455.0385
$[M\text{-HCN}]^+$ (5)	ber.: 854.1955
$[\text{C}_{52}\text{H}_{47}\text{CoP}_4]^+$	gef.: 854.1931
$[M\text{-Dppe-C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$ (4)	ber.: 380.0289
$[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 380.0276
$[M\text{-Dppe-C}_2\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$ (4)	ber.: 351.9976
$[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CoP}_2]^+$	gef.: 351.9963

6.4.1.4 Gasphasen-Reaktivität der Co-Dppe-Komplex-Ionen **84** und **86** gegenüber Isopren und Phenylacetylen

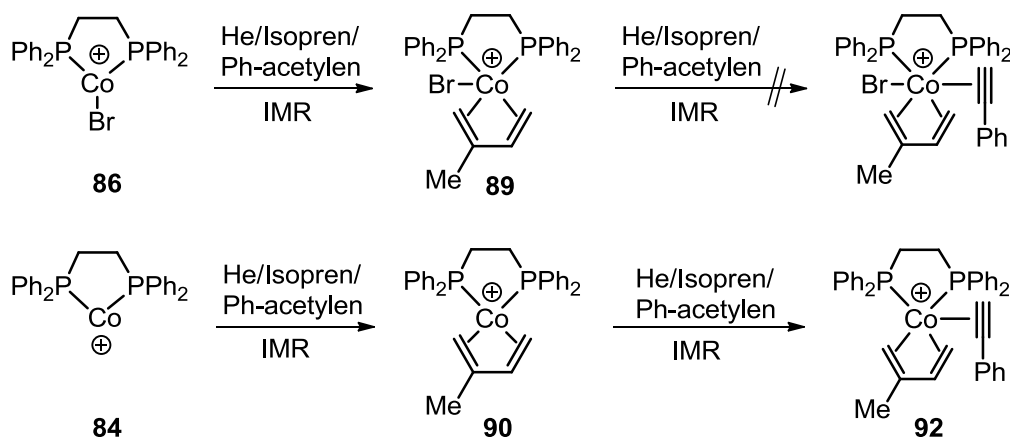


Zur Generierung der gasförmigen Komplex-Ionen $[\text{Co(II)(Dppe)}(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**) und $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) wurden die verdünnten Reaktionslösungen aus Abschnitt 6.4.1.1 bzw. 6.4.1.2 kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert. Das jeweilige Komplex-Ion wurde in der LTQ monoisotopisch selektiert und mit Isopren bzw. Phenylacetylen bei verschiedenen Reaktionszeiten (0.03-400 ms) zu IMR gebracht, die ausschließlich die Addukt-Ionen **89**, **90** und **91** lieferten. Komplex-Ion **84** und Phenylacetylen zeigten keine IMR bei Reaktionszeiten von 0.03-10000 ms. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind jeweils Mittelwerte mindestens zwei unabhängiger Messungen bei verschiedenen Olefin-Flussraten (0.5-1.6 $\mu\text{l}/\text{min}$) und verschiedenen Helium-Flussraten (120-195 sl/h).

Für ein Re-Selektionsexperiment wurde $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit Phenylacetylen bei einer Reaktionszeit von 200 ms zur IMR gebracht (Flussrate Phenylacetylen 0.548 $\mu\text{l}/\text{min}$, Flussrate Helium 195 sl/h) und das Vorläufer-Ion **86** ein zweites Mal selektiert. Die Abnahme der relativen Intensität des Vorläufer-Ions **86** nach Re-Selektion wurde als Funktion der Reaktionszeit aufgenommen.

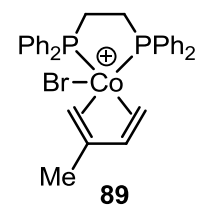
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (89)	ber.: 604.0489	 89
LTQ, He/Isopren	[C ₃₁ H ₃₂ BrCoP ₂] ⁺	gef.: 604.0478	
MS³ (CID <i>m/z</i> 604)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 535.9863	 90
LTQ, He/Isopren	[C ₂₆ H ₂₄ BrCoP ₂] ⁺	gef.: 535.9846	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (90)	ber.: 525.1306	 91
LTQ, He/Isopren	[C ₃₁ H ₃₂ CoP ₂] ⁺	gef.: 525.1297	
MS³ (CID <i>m/z</i> 525)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 457.0680	 92
LTQ, He/Isopren	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 457.0670	
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (91)	ber.: 559.1149	 84
LTQ, He/Ph-acetylen	[C ₃₄ H ₃₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 559.1140	
MS³ (CID <i>m/z</i> 559)	[M-(Ph-acetylen)] ⁺ (100)	ber.: 457.0680	 86
LTQ, He/Ph-acetylen	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 457.0669	

6.4.1.5 Kobalt(I)-vermittelte DAR in der Gasphase

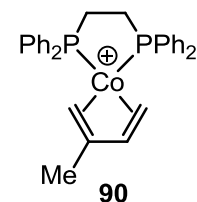


Zur Generierung der gasförmigen Komplex-Ionen [Co(II)(Dppe)(⁷⁹Br)]⁺ (**86**) und [Co(I)(Dppe)]⁺ (**84**) wurden die verdünnten Reaktionslösungen aus Abschnitt 6.4.1.1 bzw. 6.4.1.2 kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert. Das jeweilige Komplex-Ion wurde in der LTQ monoisotopisch selektiert und mit einer etwa äquimolaren Mischung von Isopren und Phenylacetylen zur IMR gebracht (Flussrate Neutralsubstrate 2.5 µl/min, Flussrate Helium 195 sl/h).

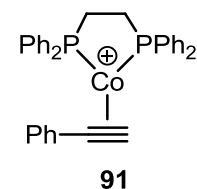
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (89)	ber.: 604.0489
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₃₁ H ₃₂ BrCoP ₂] ⁺	gef.: 604.0490
MS³ (CID <i>m/z</i> 604)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 535.9863
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₂₆ H ₂₄ BrCoP ₂] ⁺	gef.: 535.9849



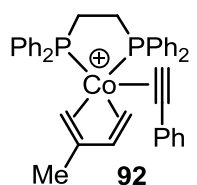
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (90)	ber.: 525.1306
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₃₁ H ₃₂ CoP ₂] ⁺	gef.: 525.1296
MS³ (CID <i>m/z</i> 525)	[M-Isopren+(Ph-acetylen)] ⁺	ber.: 559.1149
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	(100)	gef.: 559.1135
	[C ₃₄ H ₃₀ CoP ₂] ⁺	
	[M-Isopren] ⁺ (4)	ber.: 457.0680
	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 457.0668



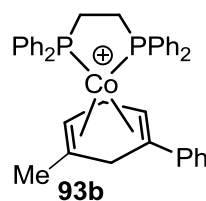
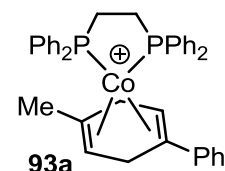
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (91)	ber.: 559.1149
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₃₄ H ₃₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 559.1138
MS³ (CID <i>m/z</i> 559)	[M-(Ph-acetylen)+Isopren] ⁺	ber.: 525.1306
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	(100)	gef.: 525.1295
	[C ₃₁ H ₃₂ CoP ₂] ⁺	
	[M-(Ph-acetylen)] ⁺ (7)	ber.: 457.0680
	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	gef.: 457.0669
	[M-(Ph-acetylen)-C ₂ H ₄] ⁺ (3)	ber.: 429.0367
	[C ₂₄ H ₂₀ CoP ₂] ⁺	gef.: 429.0253



IMR (MS ²)	[M] ⁺ (92/93)	ber.: 627.1775
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₃₉ H ₃₈ P ₂ Co] ⁺	gef.: 627.1764
MS³ (CID <i>m/z</i> 627)	[M-(Me-Ph-Hexadien)] ⁺	ber.: 457.0680
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	(100)	gef.: 457.0672
E _{CID} = 15 SKT	[C ₂₆ H ₂₄ CoP ₂] ⁺	



	[M-(Me-Ph-Hexadien) + (Isopren)] ⁺ (42)	ber.: 525.1306 gef.: 525.1287
	[C ₃₁ H ₃₂ P ₂ Co] ⁺	
	[M-(Me-Ph-Hexadien) + (Ph-acetylen)] ⁺ (38)	ber.: 559.1149 gef.: 559.1135
	[C ₃₄ H ₃₀ CoP ₂] ⁺	



6.4.1.6 Quantenchemische Rechnungen

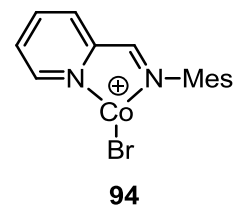
Die quantenchemischen Rechnungen der Kobalt(Dppe)-Komplexe wurden von Dr. Martin Schwarzer im Arbeitskreis von Prof. Gernot Frenking (Philipps-Universität Marburg) durchgeführt. Für die Geometrie-Optimierungen der Moleküle wurde das DFT-Funktional BP86^{113,117} mit def2-TZVPP Basissätzen verwendet.¹¹⁹⁻¹²¹ Die RI-Näherung²⁸²⁻²⁸⁵ wurde unter Anwendung von Basishilfsfunktionen durchgeführt und die Grimme Dispersionskorrektur DFTD3 mit Becke-Johnson Dämpfung angewendet.²⁸⁶⁻²⁹⁰ Die optimierten Geometrien wurden als Minima auf der Potentialenergiehyperfläche durch analytische Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf dem Theorie-Level RI-BP86+D/TZVPP (AOFORCE) verifiziert.²⁹¹⁻²⁹³

6.4.2 Katalysatorsystem Co(Imin)Br₂, Zn, ZnI₂

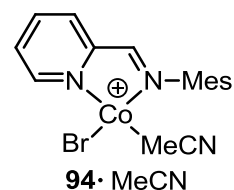
6.4.2.1 Synthese von *N*-Mesityl-2-pyridylmethanimin-kobalt(II)-bromid (Co(Imin)Br₂)

Co(Imin)Br₂ wurde analog der Vorschrift für Co(Dppe)Br₂ (Kapitel 6.4.1.1) von Dipl.-Chem. Julian Kuttner im Arbeitskreis von Prof. Gerhart Hilt (Philipps-Universität Marburg) synthetisiert und ohne weitere Aufreinigung verwendet.²⁹⁴ Zur (+)ESI-MS-Analyse wurde eine 10⁻⁴ M Lösung von Co(Imin)Br₂ in Acetonitril in die ESI-Quelle infundiert. Im *Full Scan*-Massenspektrum konnten die Co(II)-Komplex-Ionen [Co(II)(Imin)(Br)]⁺ (**94**), [Co(II)(Imin)(Br)(MeCN)]⁺ (**94**·MeCN) und [Co(II)(Imin)₂(Br)]⁺ (**95**) detektiert werden.

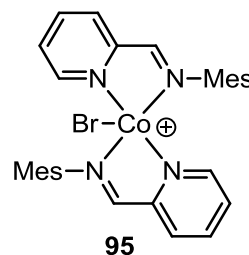
HR-MS	[M] ⁺ (94)	ber.: 361.9823
	[C ₁₅ H ₁₆ BrCoN ₂] ⁺	gef.: 361.9826
MS² (CID <i>m/z</i> 362)	[M-HBr] ⁺ (100)	ber.: 282.0562
LTQ, He	[C ₁₅ H ₁₅ CoN ₂] ⁺	gef.: 282.0559
	[M-HBr+O] ⁺ (97)	ber.: 298.0511
	[C ₁₅ H ₁₅ CoN ₂ O] ⁺	gef.: 298.0509
	[M-HBr+H ₂ O] ⁺ (57)	ber.: 300.0667
	[C ₁₅ H ₁₇ CoN ₂ O] ⁺	gef.: 300.0665
	[M-HBr+H ₂ O-Pyridin] ⁺ (23)	ber.: 221.0245
	[C ₁₀ H ₁₂ CoNO] ⁺	gef.: 221.0246
	[M-Co(H)(Br)] ⁺ (15)	ber.: 223.1230
	[C ₁₅ H ₁₅ N ₂] ⁺	gef.: 223.1230
	[M-HBr-Pyridin] ⁺ (3)	ber.: 203.0140
	[C ₁₀ H ₁₀ CoN] ⁺	gef.: 203.0140
	[M-HBr+2O] ⁺ (2)	ber.: 314.0460
	[C ₁₅ H ₁₅ CoN ₂ O ₂] ⁺	gef.: 314.0455
	[M-Co(H)(Br)-Pyridin] ⁺ (2)	ber.: 144.0808
	[C ₁₀ H ₁₀ N] ⁺	gef.: 144.0807



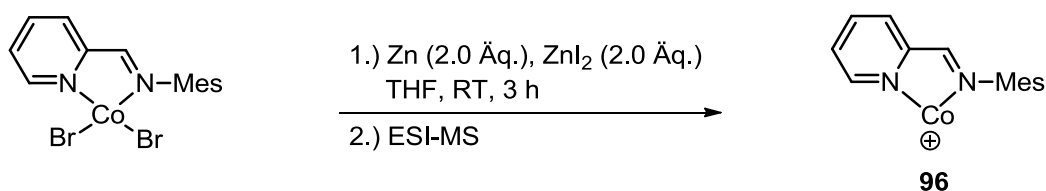
HR-MS	[M] ⁺ (94 ·MeCN) [C ₁₇ H ₁₉ BrCoN ₃] ⁺	ber.: 403.0089 gef.: 403.0091
MS² (CID <i>m/z</i> 403)	[M-MeCN] ⁺ (100)	ber.: 361.9823
LTQ, He	[C ₁₅ H ₁₆ BrCoN ₂] ⁺	gef.: 361.9813



HR-MS	[M] ⁺ (95) [C ₃₀ H ₃₂ BrCoN ₄] ⁺	ber.: 586.1137 gef.: 586.1140
MS² (CID <i>m/z</i> 586)	[M-Imin] ⁺ (100)	ber.: 361.9823
LTQ, He	[C ₁₅ H ₁₆ BrCoN ₂] ⁺	gef.: 361.9813

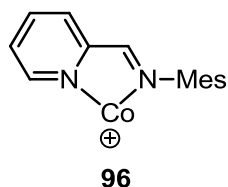


6.4.2.2 *In situ* Reduktion von Co(Imin)Br₂



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 44.0 mg (0.10 mmol, 1.0 Äq.) Co(Imin)Br₂, 13.0 mg Zinkpulver (0.20 mmol, 2.0 Äq.) und 64.0 mg Zinkiodid (0.20 mmol, 2.0 Äq.) vorgelegt und das Schlenkrohr nochmals ausgeheizt. Es wurden 3 ml absolutes THF hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Zur (+)ESI-MS-Analyse wurde ein Teil der Reaktionslösung zentrifugiert und der Überstand filtriert. Das Filtrat wurde mit absolutem THF verdünnt und in die ESI-Quelle infundiert. Das Komplex-Ion [Co(I)(Imin)]⁺ (**96**) konnte im (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum in geringer Intensität detektiert werden.

HR-MS	[M] ⁺ (96) [C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂] ⁺	ber.: 283.0640 gef.: 283.0647
MS² (CID <i>m/z</i> 283)	[M-H ₂ +O] ⁺ (100)	ber.: 297.0433
LTQ, He	[C ₁₅ H ₁₄ CoN ₂ O] ⁺	gef.: 297.0432
	[M+O-CH ₄] ⁺ (93)	ber.: 283.0277
	[C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂] ⁺	gef.: 283.0277
	[M-H ₂] ⁺ (73)	ber.: 281.0484
	[C ₁₅ H ₁₄ CoN ₂] ⁺	gef.: 281.0484
	[M+O] ⁺ (20)	ber.: 299.0589
	[C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂ O] ⁺	gef.: 299.0588

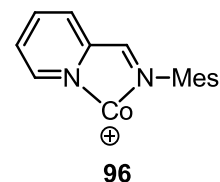


$[M-H_2+2O]^+$ (10)	ber.: 313.0382
$[C_{15}H_{14}CoN_2O_2]^+$	gef.: 313.0381
$[M+O-Pyridin]^+$ (3)	ber.: 220.0167
$[C_{10}H_{11}CoNO]^+$	gef.: 220.0168

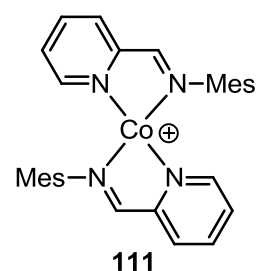
6.4.2.3 ESI-Reduktion von *Co(Imin)Br₂*

Eine 10^{-4} M Lösung von $Co(Imin)Br_2$ in Acetonitril wurde kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert und die ESI-Spannung auf 4.0 kV heraufgesetzt. Das (+)ESI-MS *Full Scan*-Massenspektrum wurde von den Komplex-Ionen $[Co(I)(Imin)]^+$ (**96**) und $[Co(I)(Imin)_2]^+$ (**111**) dominiert.

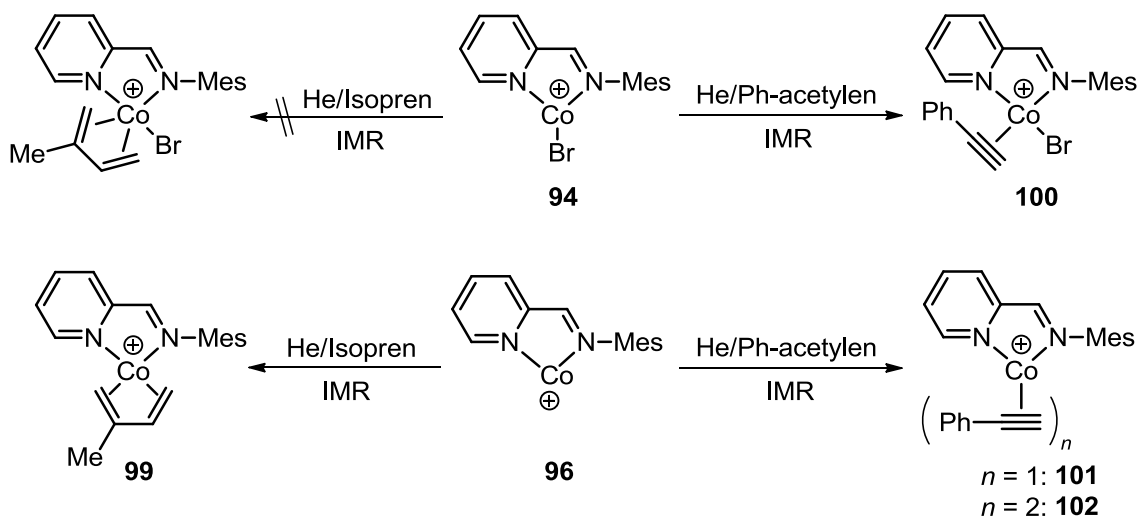
HR-MS	$[M]^+$ (96)	ber.: 283.0640
	$[C_{15}H_{16}CoN_2]^+$	gef.: 283.0643
MS² (CID <i>m/z</i> 283) LTO, He	$[M+O-CH_4]^+$ (100)	ber.: 283.0277
	$[C_{14}H_{12}CoN_2O]^+$	gef.: 283.0274
	$[M-H_2]^+$ (62)	ber.: 281.0484
	$[C_{15}H_{14}CoN_2]^+$	gef.: 281.0479
	$[M-H_2+O]^+$ (53)	ber.: 297.0433
	$[C_{15}H_{14}CoN_2O]^+$	gef.: 297.0429
	$[M+O]^+$ (28)	ber.: 299.0589
	$[C_{15}H_{16}CoN_2O]^+$	gef.: 299.0585
	$[M-H_2+2O]^+$ (11)	ber.: 313.0382
	$[C_{15}H_{14}CoN_2O_2]^+$	gef.: 313.0378



HR-MS	$[M]^+$ (111)	ber.: 507.1953
	$[C_{30}H_{32}CoN_4]^+$	gef.: 507.1950
MS² (CID <i>m/z</i> 507) LTO, He	$[M-Imin]^+$ (100)	ber.: 283.0640
	$[C_{15}H_{16}CoN_2]^+$	gef.: 283.0634

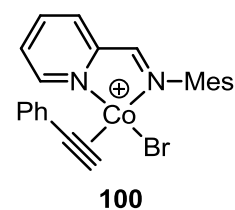


6.4.2.4 Gasphasen-Reaktivität der Co-Imin-Komplexe **94** und **96** gegenüber Isopren und Phenylacetylen

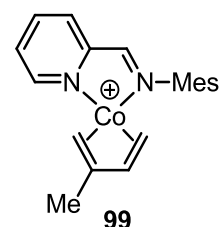


Zur Generierung der gasförmigen Komplex-Ionen $[\text{Co(II)}(\text{Imin})(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**) und $[\text{Co(I)}(\text{Imin})]^+$ (**96**) wurden die verdünnten Reaktionslösungen aus Abschnitt 6.4.2.1 bzw. 6.4.2.2 kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert. Das jeweilige Komplex-Ion wurde in der LTQ monoisotopisch selektiert und mit Isopren bzw. Phenylacetylen bei verschiedenen Reaktionszeiten (0.03-800 ms) zu IMR gebracht, die die Addukt-Ionen **99-102** lieferten. Komplex-Ion **94** und Isopren zeigten keine IMR bei Reaktionszeiten von 0.03-10000 ms. Zur Bestimmung der Isopren- bzw. Phenylacetylen-Gasphasen-Affinitäten wurde die Abnahme der relativen Intensität des jeweiligen Vorläufer-Ions **94** bzw. **96** als Funktion der Reaktionszeit gemessen und mindestens einmal bei anderen Neutralreagenz- und Helium-Flussraten reproduziert.

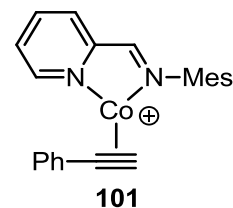
IMR (MS^2)	$[\text{M}]^+$ (100)	ber.: 464.0293
LTQ, He/Ph-acetylen	$[\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BrCoN}_2]^+$	gef.: 464.0288
MS³ (CID m/z 464)	$[\text{M}-(\text{Ph-acetylen})]^+$ (100)	ber.: 361.9823
LTQ, He/Ph-acetylen	$[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrCoN}_2]^+$	gef.: 361.9815



IMR (MS^2)	$[\text{M}]^+$ (99)	ber.: 351.1266
LTQ, He/Isopren	$[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CoN}_2]^+$	gef.: 351.1260
MS³ (CID S , m/z 351)	$[\text{M}-\text{Isopren}]^+$ (100)	ber.: 283.0640
LTQ, He/Isopren	$[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{CoN}_2]^+$	gef.: 283.0636

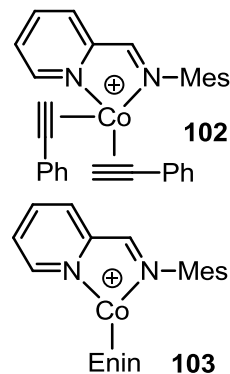


IMR (MS²)	[M]⁺ (101)	ber.: 385.1110
LTQ, He/Ph-acetylen	[C ₂₃ H ₂₂ CoN ₂] ⁺	gef.: 385.1106
MS³ (CID m/z 385)	[M-(Ph-acetylen)]⁺ (100)	ber.: 283.0640
LTQ, He/Ph-acetylen	[C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂] ⁺	gef.: 283.0636

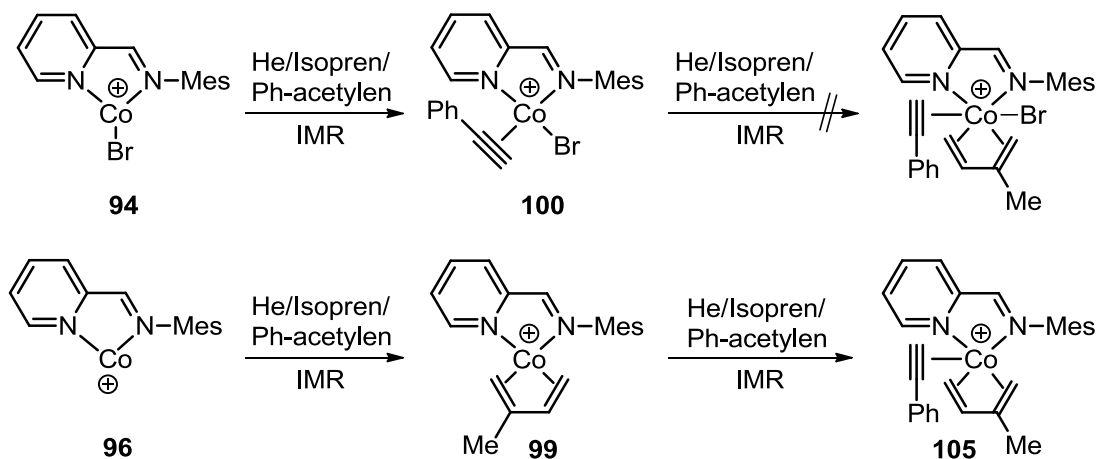


IMR (MS²)	[M]⁺ (102/103)	ber.: 487.1579
LTQ, He/Ph-acetylen	[C ₃₁ H ₂₈ CoN ₂] ⁺	gef.: 487.1201

Das Produkt-Ion bei m/z 487 konnte lediglich in sehr geringer Intensität detektiert werden, so dass eine Selektion und Stoßfragmentierung nicht möglich war.



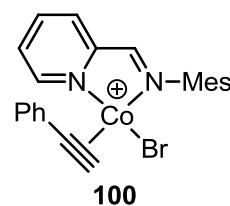
6.4.2.5 Gasphasen-Reaktivität der Co-Imin-Komplexe 94 und 96 gegenüber einer Mischung aus Isopren und Phenylacetylen



Zur Generierung der gasförmigen Komplex-Ionen [Co(II)(Imin)(⁷⁹Br)]⁺ (**96**) und [Co(I)(Imin)]⁺ (**94**) wurden die verdünnten Reaktionslösungen aus Abschnitt 6.4.2.1 bzw. 6.4.2.2 kontinuierlich in die ESI-Quelle infundiert. Das jeweilige Komplex-Ion wurde in der LTQ monoisotopisch selektiert und mit einer etwa äquimolaren Mischung von Isopren und Phenylacetylen zur IMR gebracht (Flussrate Neutralsubstrate 2.5 µl/min, Flussrate Helium 195 sl/h).

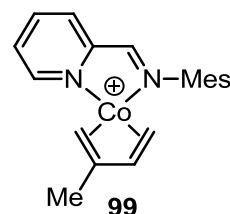
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (100)	ber.: 464.0293
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₂₃ H ₂₂ BrCoN ₂] ⁺	gef.: 464.0288

MS³ (CID <i>m/z</i> 464)	[M-(Ph-acetylen)] ⁺	ber.: 361.9823
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	(100)	gef.: 361.9815
	[C ₁₅ H ₁₆ BrCoN ₂] ⁺	



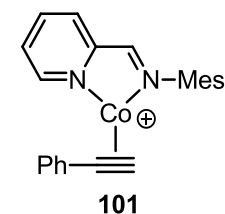
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (99)	ber.: 351.1266
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₂₀ H ₂₄ CoN ₂] ⁺	gef.: 351.1260

MS³ (CID <i>m/z</i> 351)	[M-Isopren] ⁺ (100)	ber.: 283.0640
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂] ⁺	gef.: 283.0636
	[M-Isopren+	ber.: 385.1110
	(Ph-acetylen)] ⁺ (2)	gef.: 385.1106
	[C ₂₃ H ₂₂ CoN ₂] ⁺	



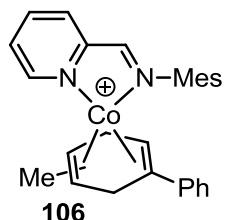
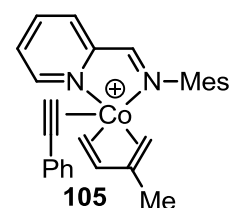
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (101)	ber.: 385.1110
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₂₃ H ₂₂ CoN ₂] ⁺	gef.: 385.1103

MS³ (CID <i>m/z</i> 385)	[M-(Ph-acetylen)] ⁺	ber.: 283.0640
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	(100)	gef.: 283.0635
	[C ₁₅ H ₁₆ CoN ₂] ⁺	
	[M-(Ph-acetylen)+	ber.: 351.1266
	Isopren] ⁺ (31)	gef.: 351.1259
	[C ₂₀ H ₂₄ CoN ₂] ⁺	



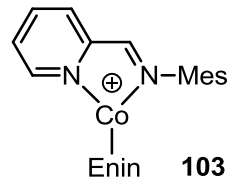
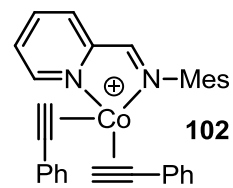
IMR (MS ²)	[M] ⁺ (105/106)	ber.: 453.1736
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen	[C ₂₈ H ₃₀ CoN ₂] ⁺	gef.: 453.1376

Das Produkt-Ion bei *m/z* 453 konnte lediglich in sehr geringer Intensität detektiert werden, so dass eine Selektion und Stoßfragmentierung nicht möglich war.



IMR (MS²) [M]⁺ (**102/103**) ber.: 487.1579
LTQ, He/Isopren/Ph-acetylen [C₃₁H₂₈CoN₂]⁺ gef.: 487.1209

Das Produkt-Ion bei *m/z* 487 konnte lediglich in sehr geringer Intensität detektiert werden, so dass eine Selektion und Stoßfragmentierung nicht möglich war.



7 Anhang

A) Qualitativer Nachweis von Reaktionsintermediaten

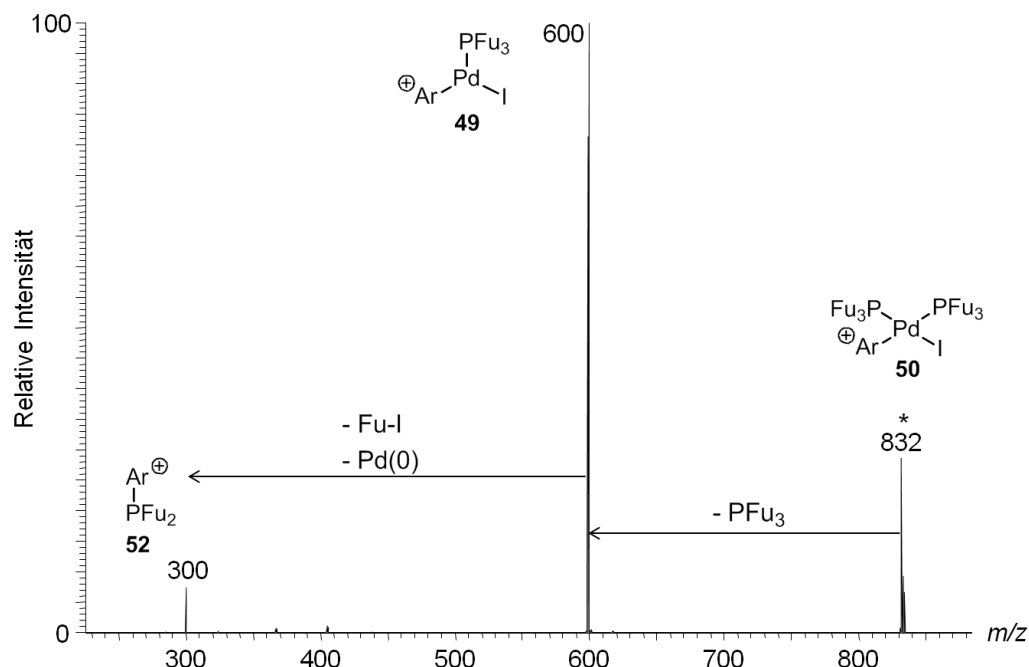


Abbildung I. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **50** (m/z 832). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 5 Da selektiert.

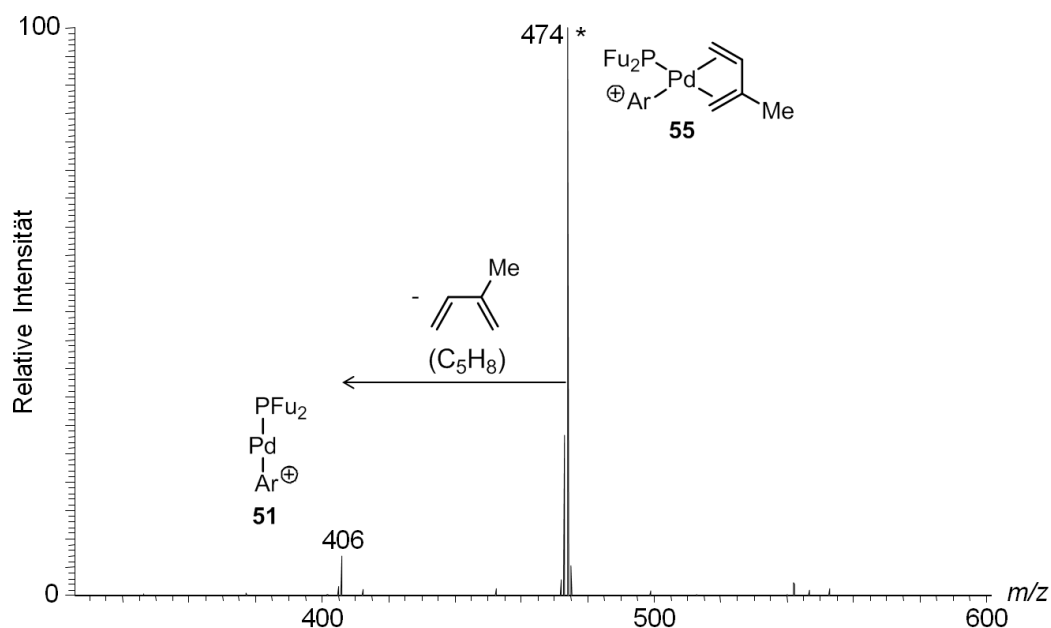


Abbildung II. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **55** (m/z 474). Das Vorläufer-Ion konnte auch bei höheren CID-Energien nicht vollständig fragmentiert werden. Dies ist möglicherweise auf erneute IMR des Fragment-Ions **51** mit Isopren im FT-Bereich zwischen LTQ und Orbitrap-Analysator zurückzuführen. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 5 Da selektiert.

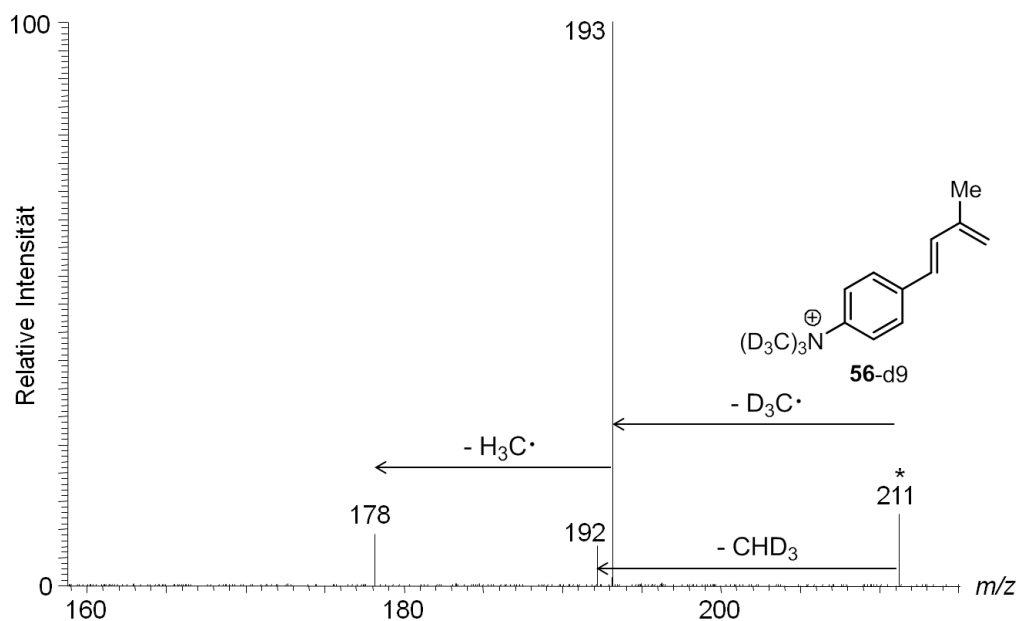


Abbildung III. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment des Produkt-Ions **56-d9** (m/z 211) der Gasphasen-MHR ausgehend vom deuterierten Startmaterial **48-d9**. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

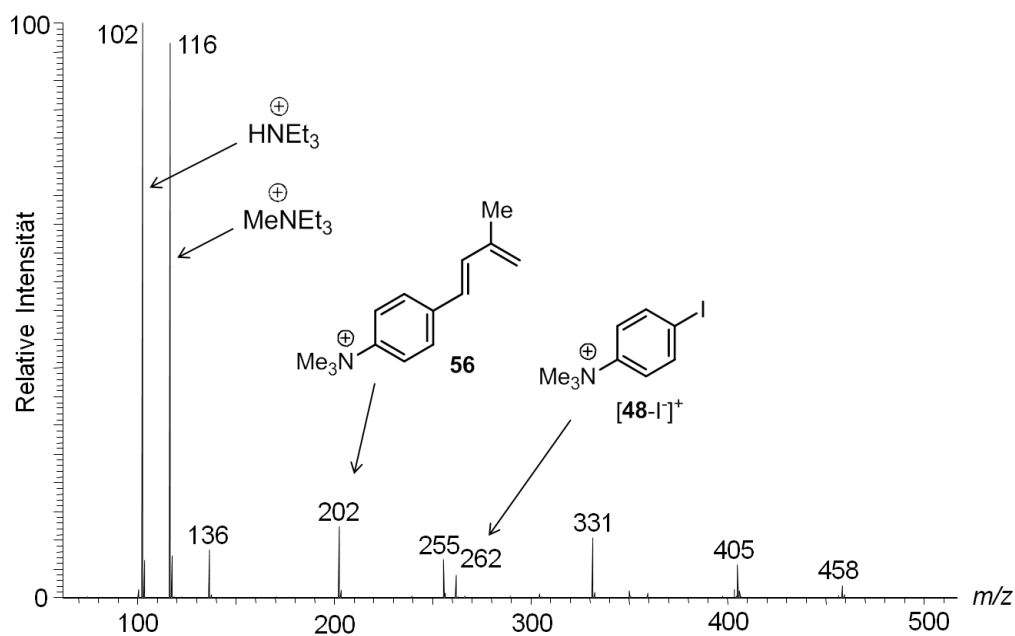


Abbildung IV. (+)ESI-MS einer Reaktionslösung von p -I(C₆H₄)NMe₃⁺I⁻ (**48**, 1.0 Äq.), Isopren (10.0 Äq.), Pd(Dba)₂ (10 mol%), PFu₃ (10 mol%) und Triethylamin in Acetonitril bei 100 °C nach 4 h.

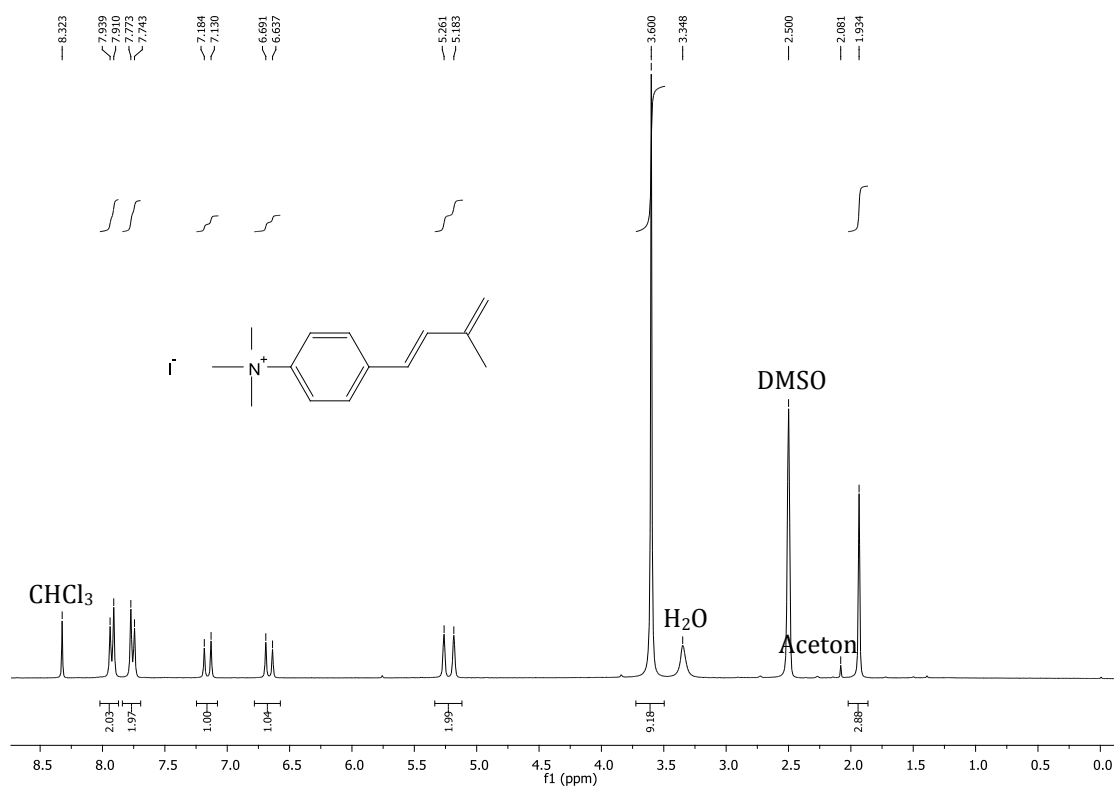


Abbildung Va. ¹H NMR von (*E*)-1-(*p*-Trimethylammoniumiodid-phenyl)-3-Methyl-1,3-Butadien, [56]I, gemessen in DMSO-d₆, 300 MHz.

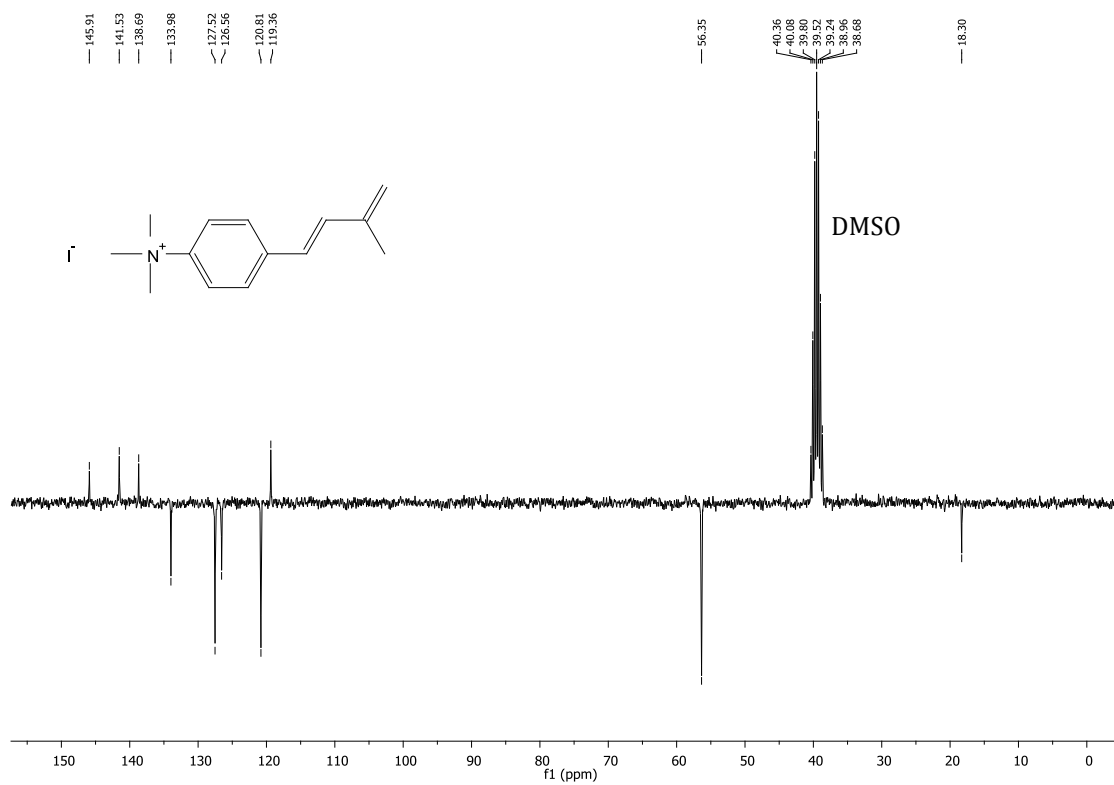


Abbildung Vb. ¹³C NMR von (*E*)-1-(*p*-Trimethylammoniumiodid-phenyl)-3-Methyl-1,3-Butadien, [56]I, gemessen in DMSO-d₆, 75 MHz.

B) Mechanistische Studien der Mizoroki-Heck-Reaktion in der Gasphase

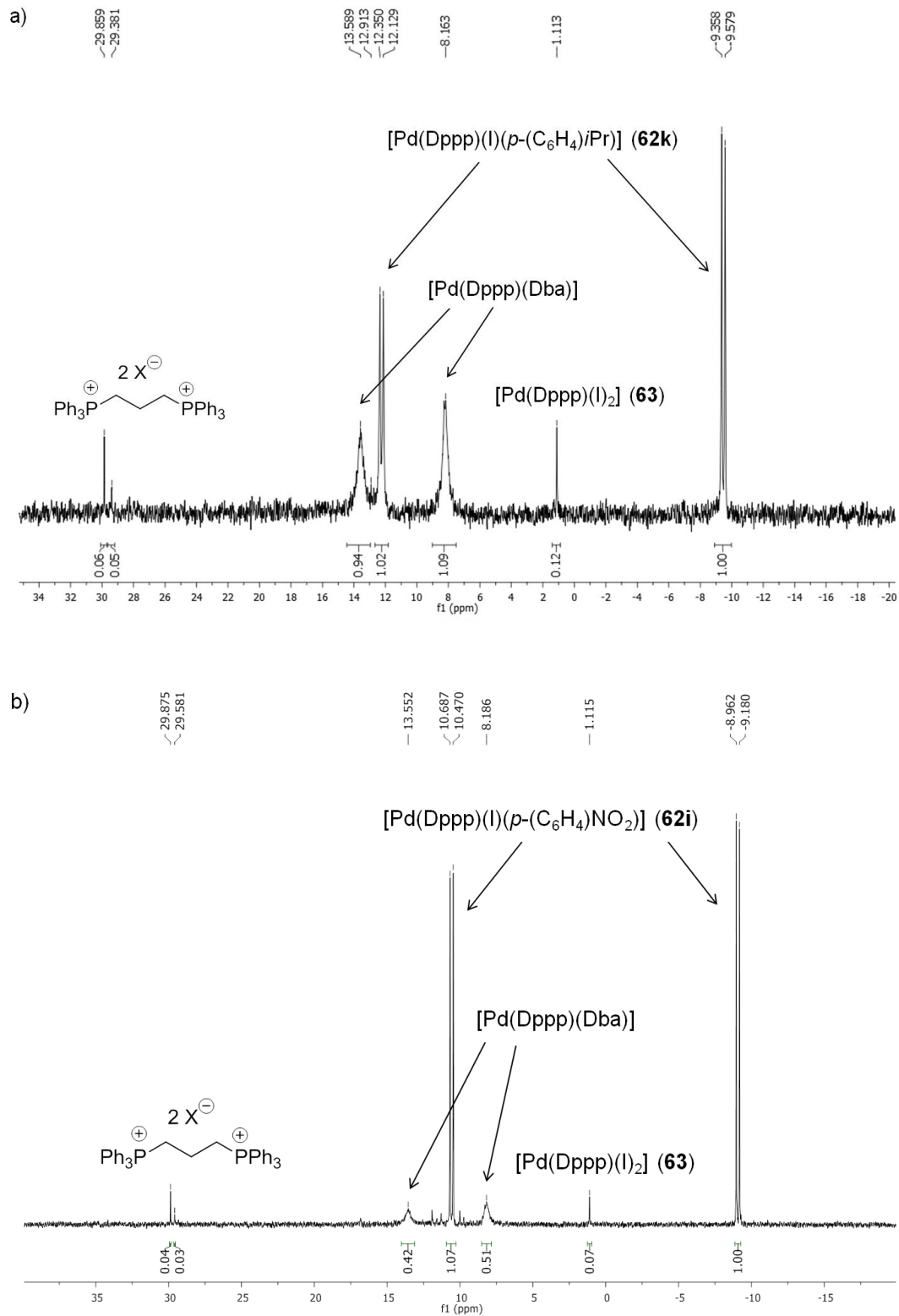


Abbildung I. ^{31}P NMR einer Reaktionslösung von ArI (1.0 Äq.), Pd(Dba) $_2$ (2.0 Äq.), Dppp (1.5 Äq.) in Acetonitril- d_3 bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre. a) Ar = $p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}i\text{Pr}$, b) Ar = $p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}\text{NO}_2$.

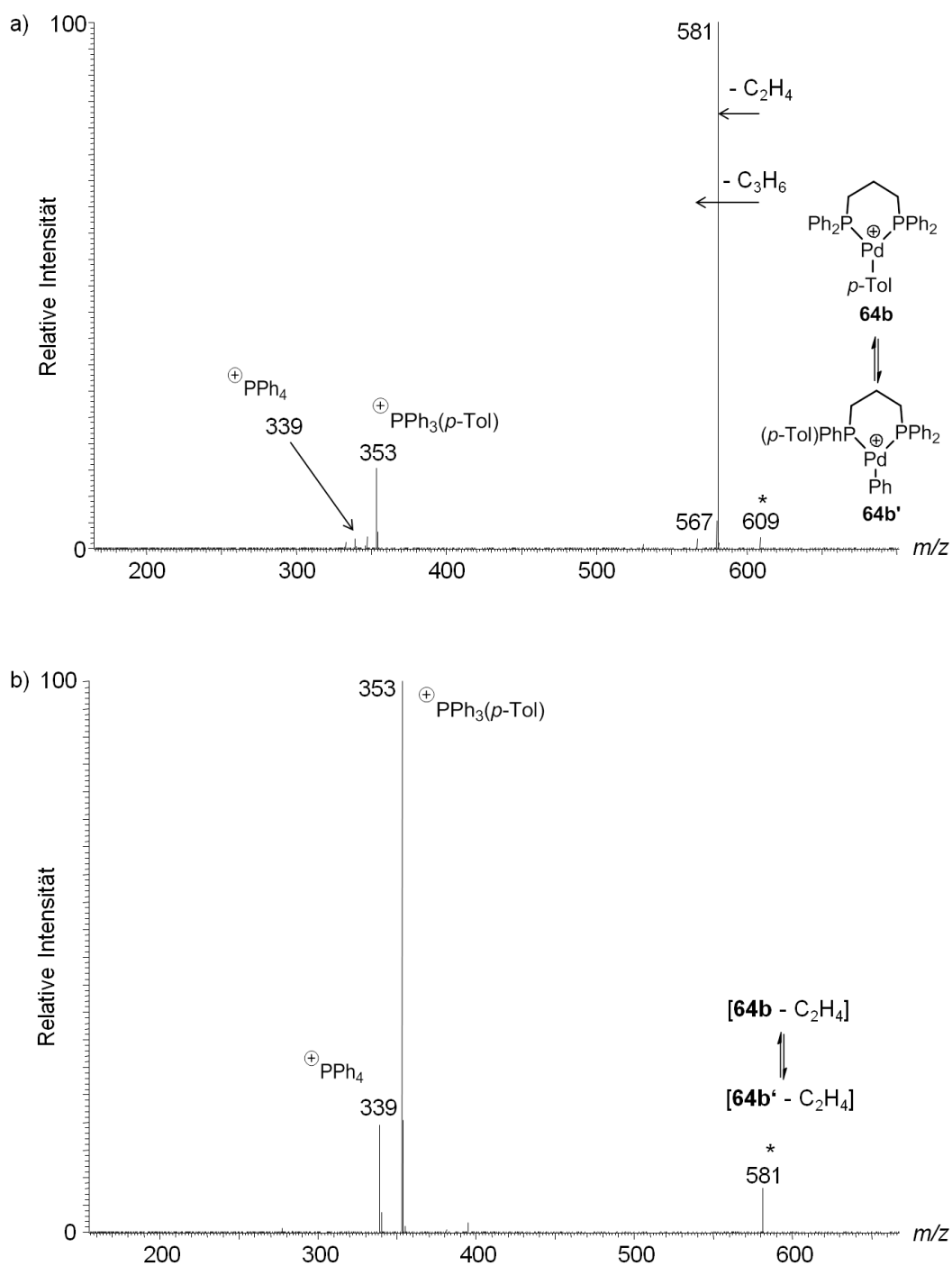


Abbildung II. CID-Charakterisierung der Komplex-Ionen **64b/64b'** (m/z 609), a) MS²-Produkt-Ionen-Experiment, b) MS³-Produkt-Ionen-Experiment. Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden monoisotopisch selektiert.

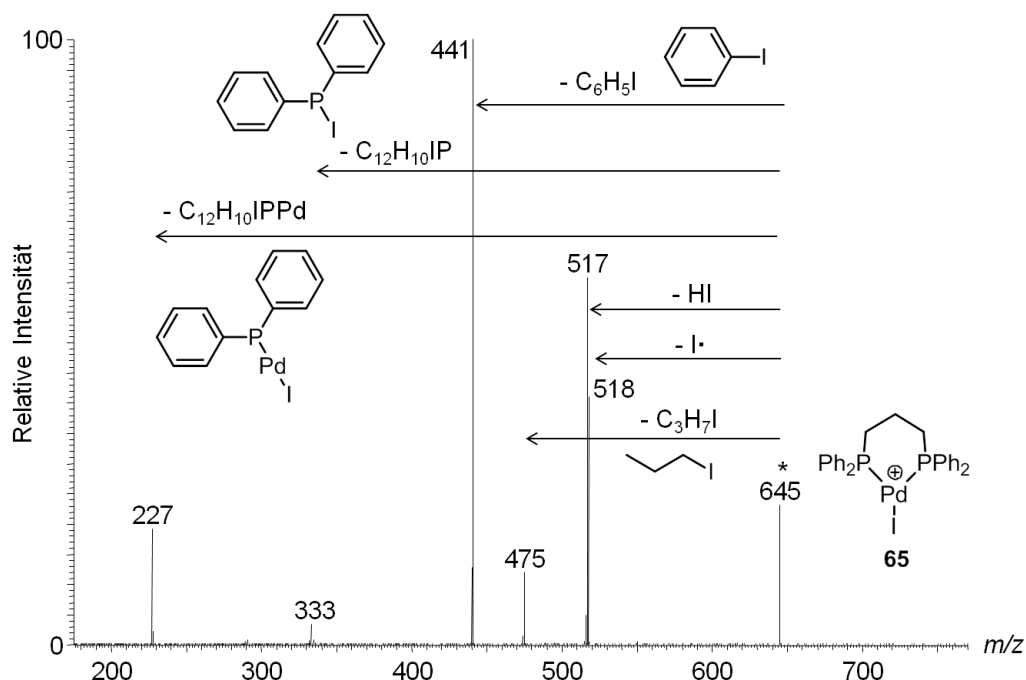


Abbildung III. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von [Pd(Dppp)(I)]⁺ (**65**, m/z 645). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

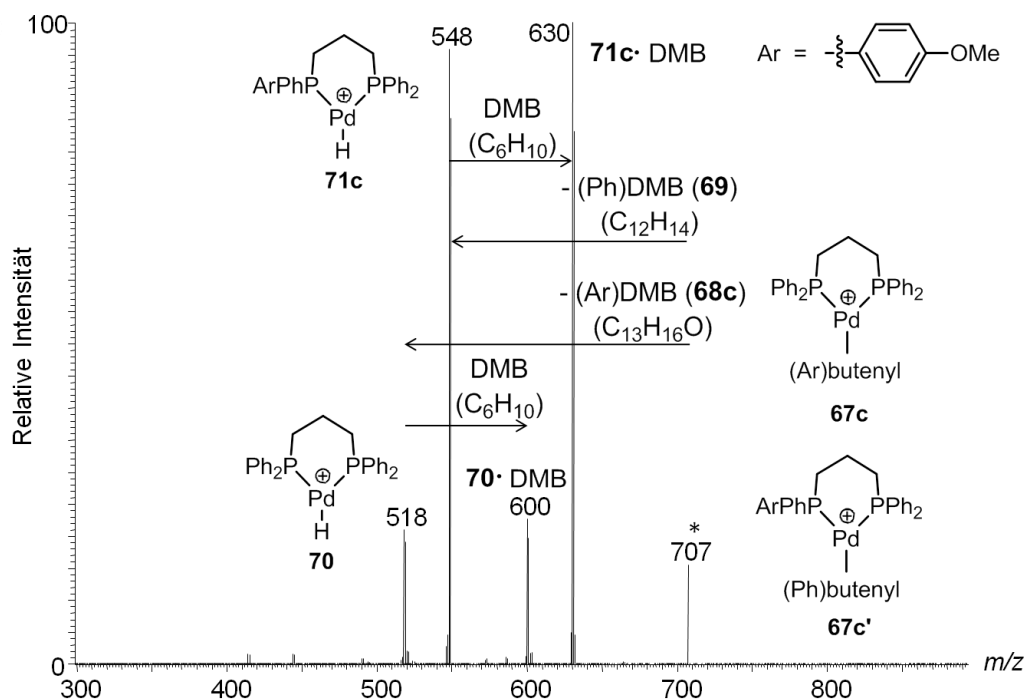


Abbildung IVa. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67c/67c'** (m/z 707). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

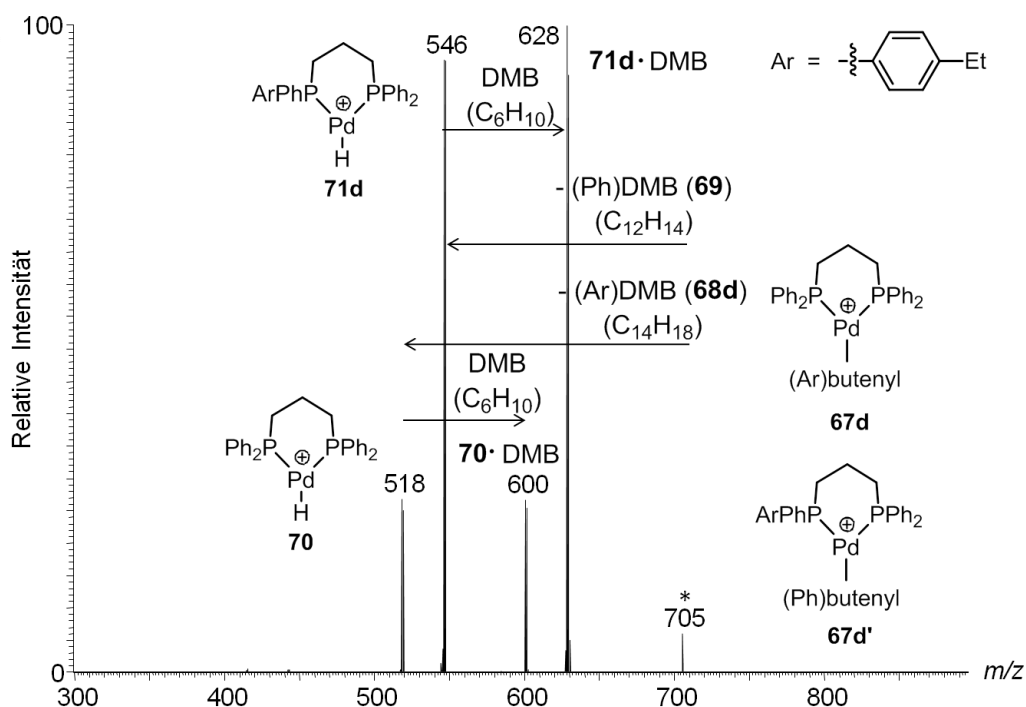


Abbildung IVb. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67d/67d'** (m/z 705). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

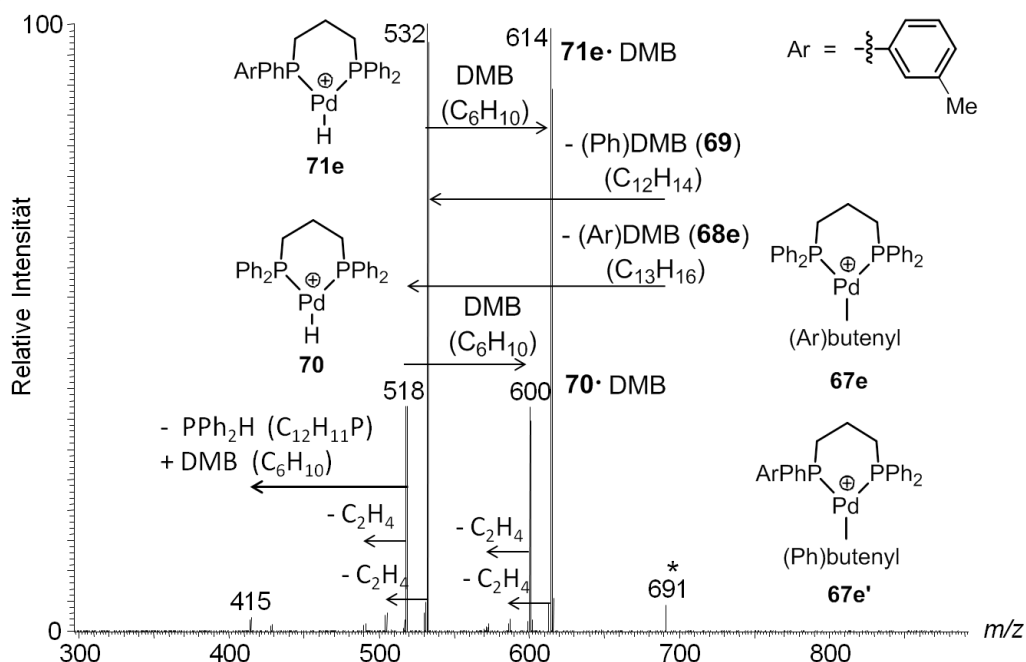


Abbildung IVc. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67e/67e'** (m/z 691). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

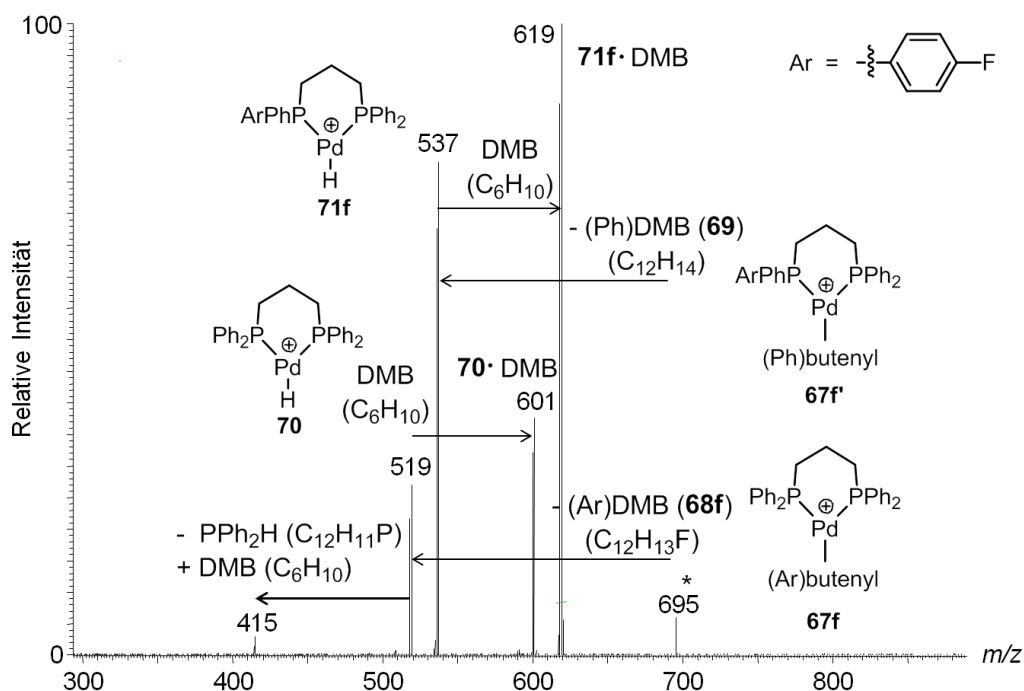


Abbildung IVd. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67f/67f'** (m/z 695). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

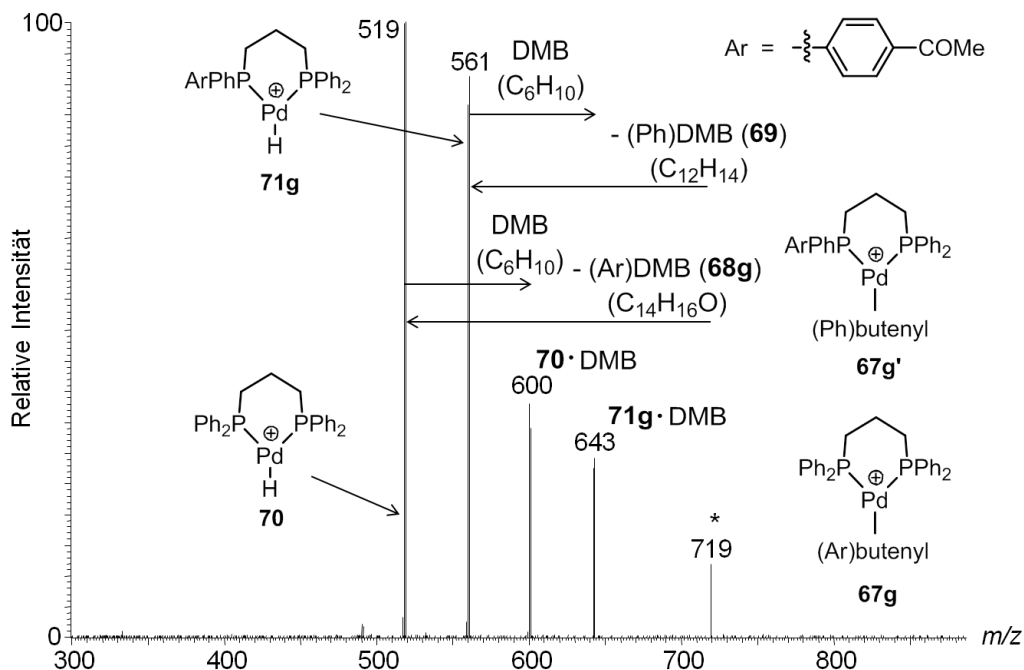


Abbildung IVe. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67g/67g'** (m/z 719). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

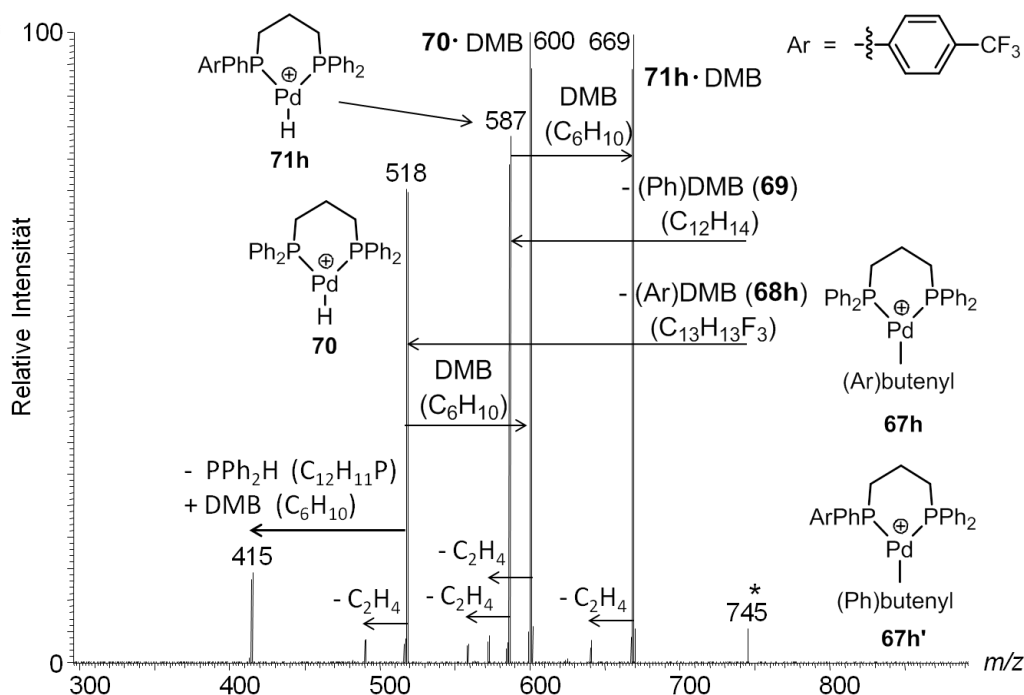


Abbildung IVf. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67h/67h'** (m/z 745). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

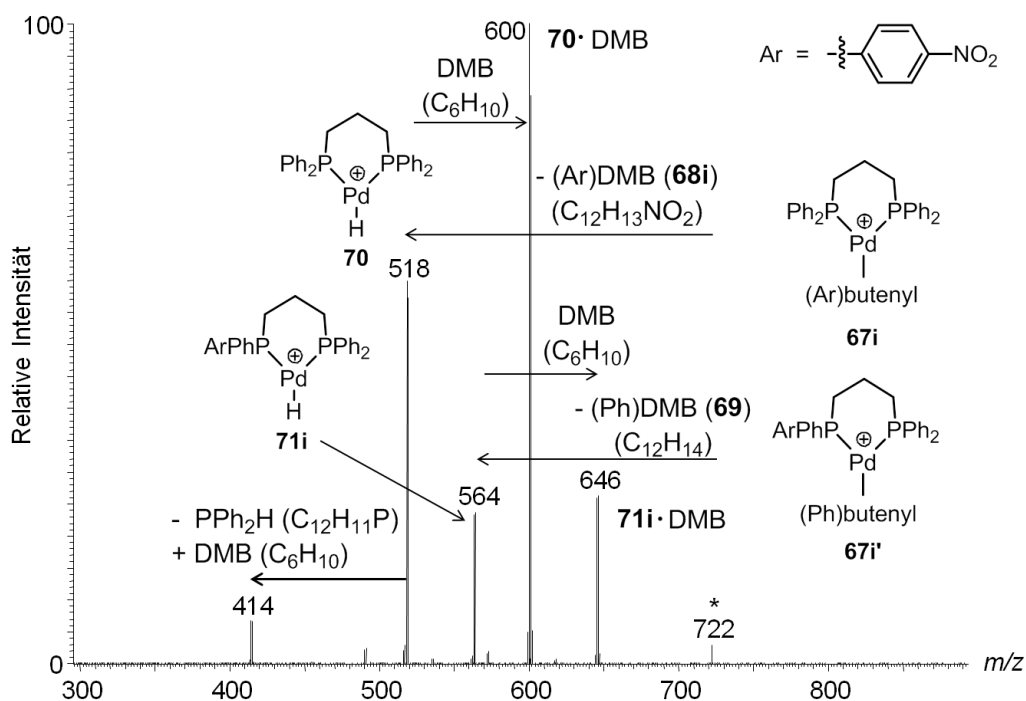


Abbildung IVg. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67i/67i'** (m/z 722). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

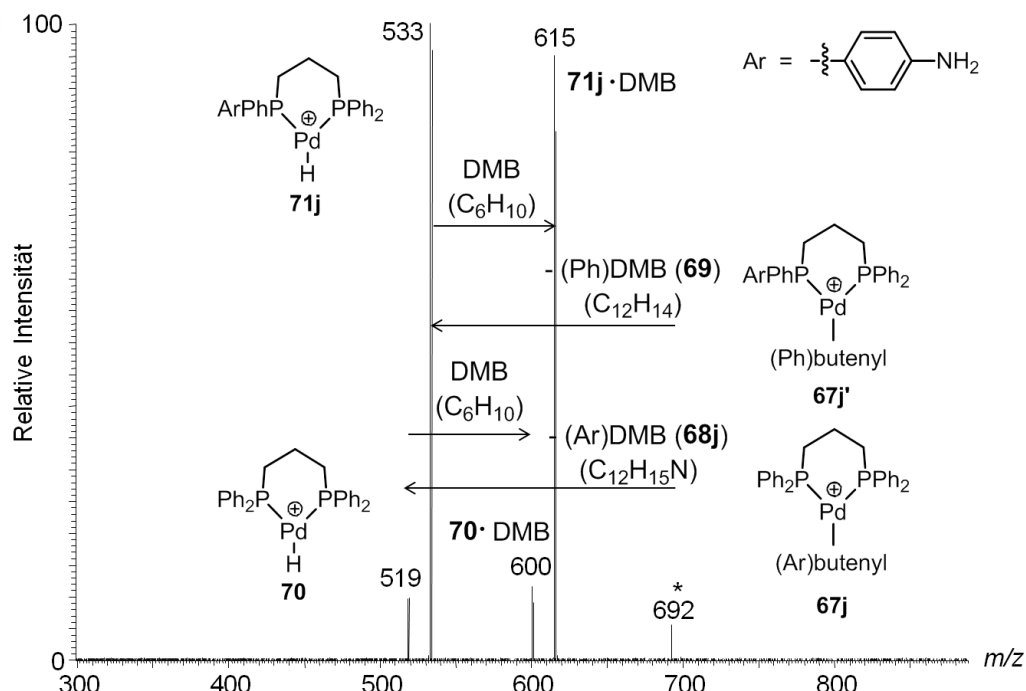


Abbildung IVh. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67j/67j'** (m/z 692). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

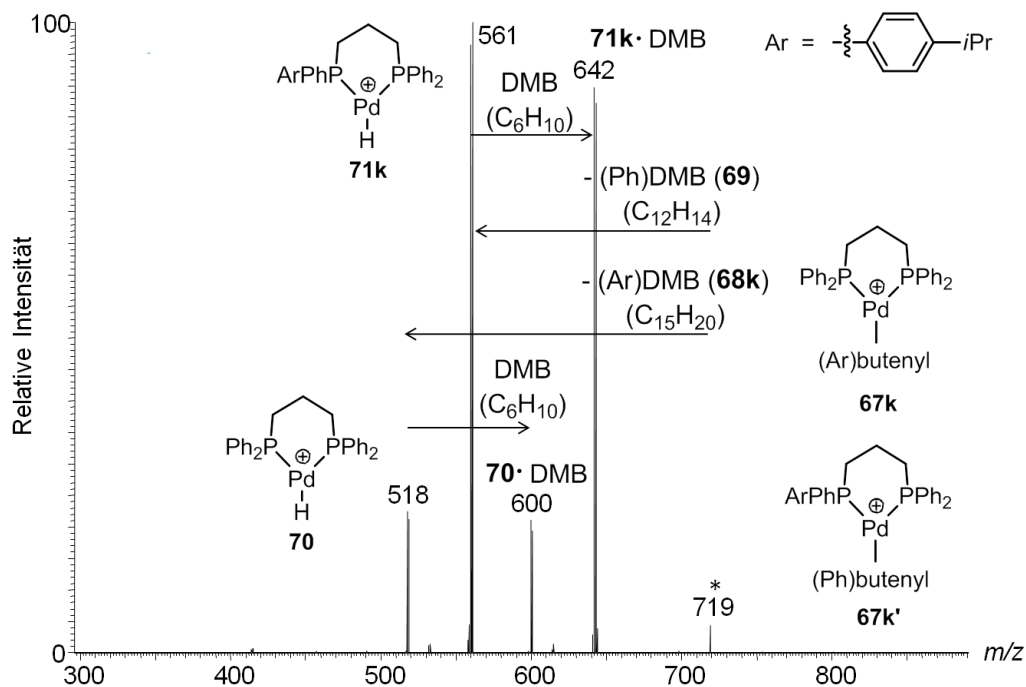


Abbildung IVi. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **67k/67k'** (m/z 719). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

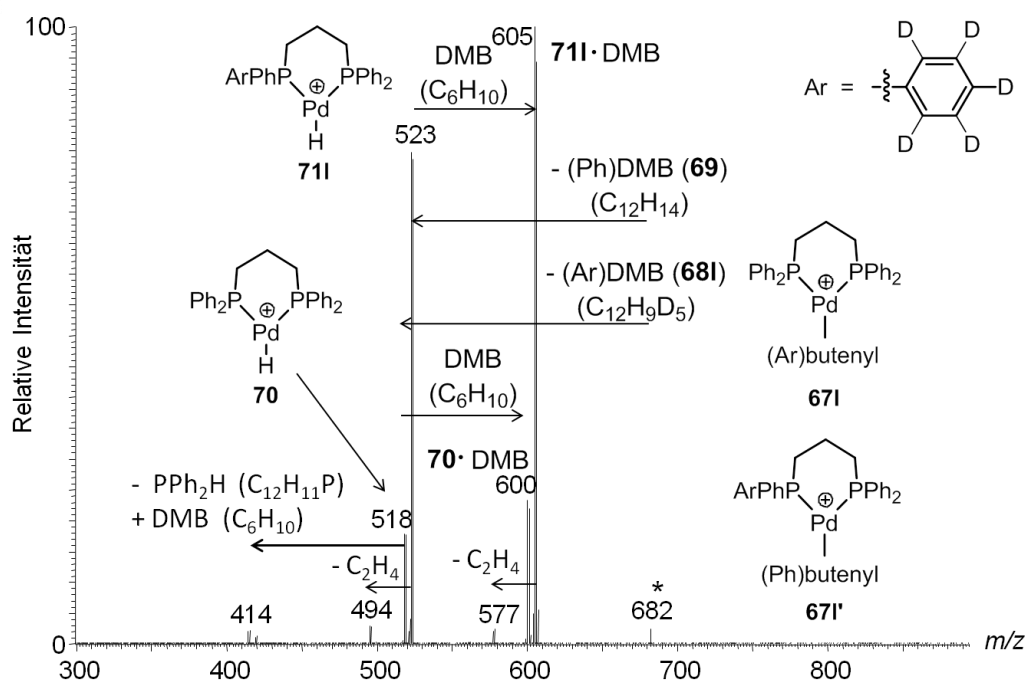


Abbildung IVj. MS³-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **671/671'** (*m/z* 682). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 2 Da selektiert.

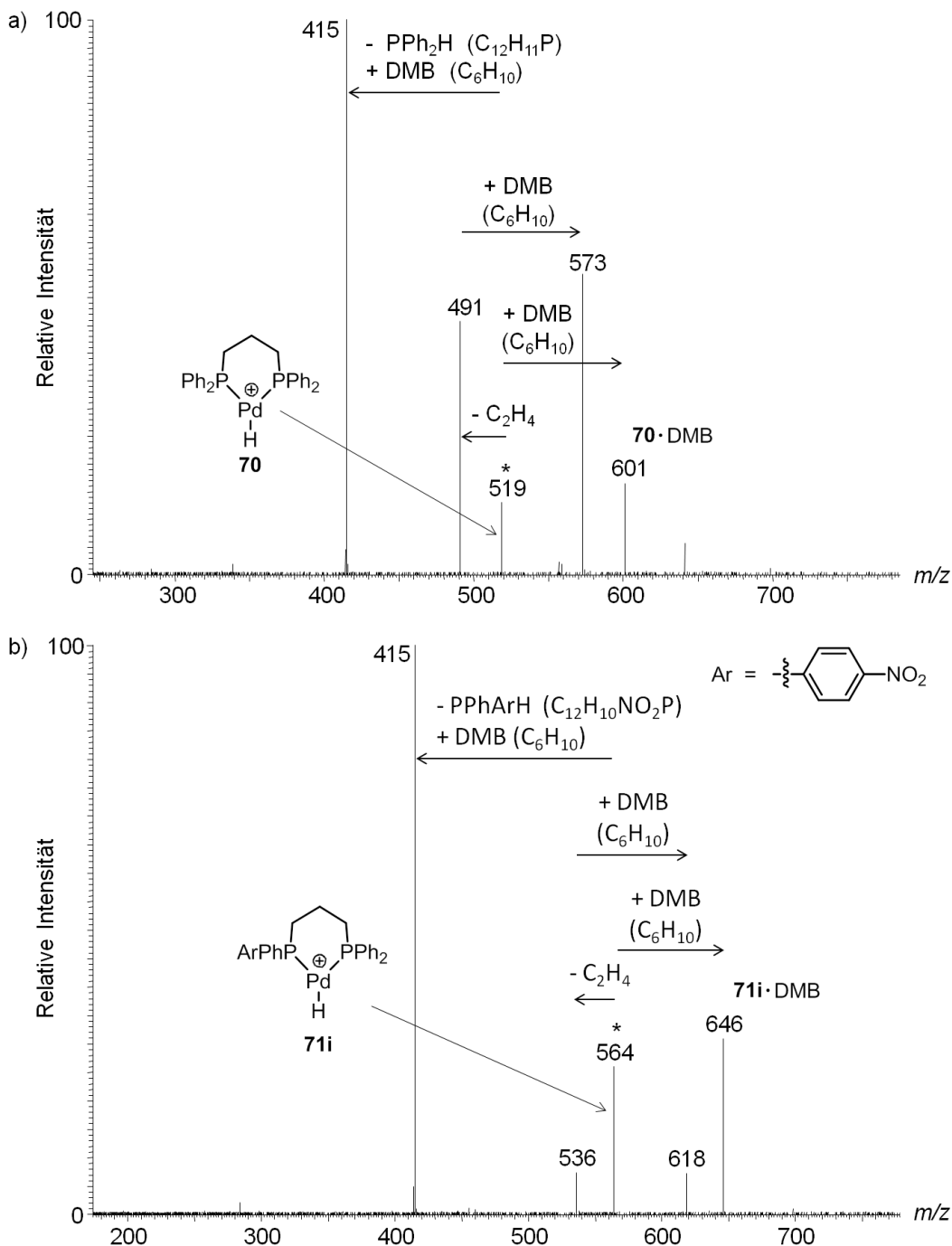


Abbildung V. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment von a) Komplex-Ion **70** (m/z 519), b) Komplex-Ion **71i** (m/z 564). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden monoisotopisch selektiert.

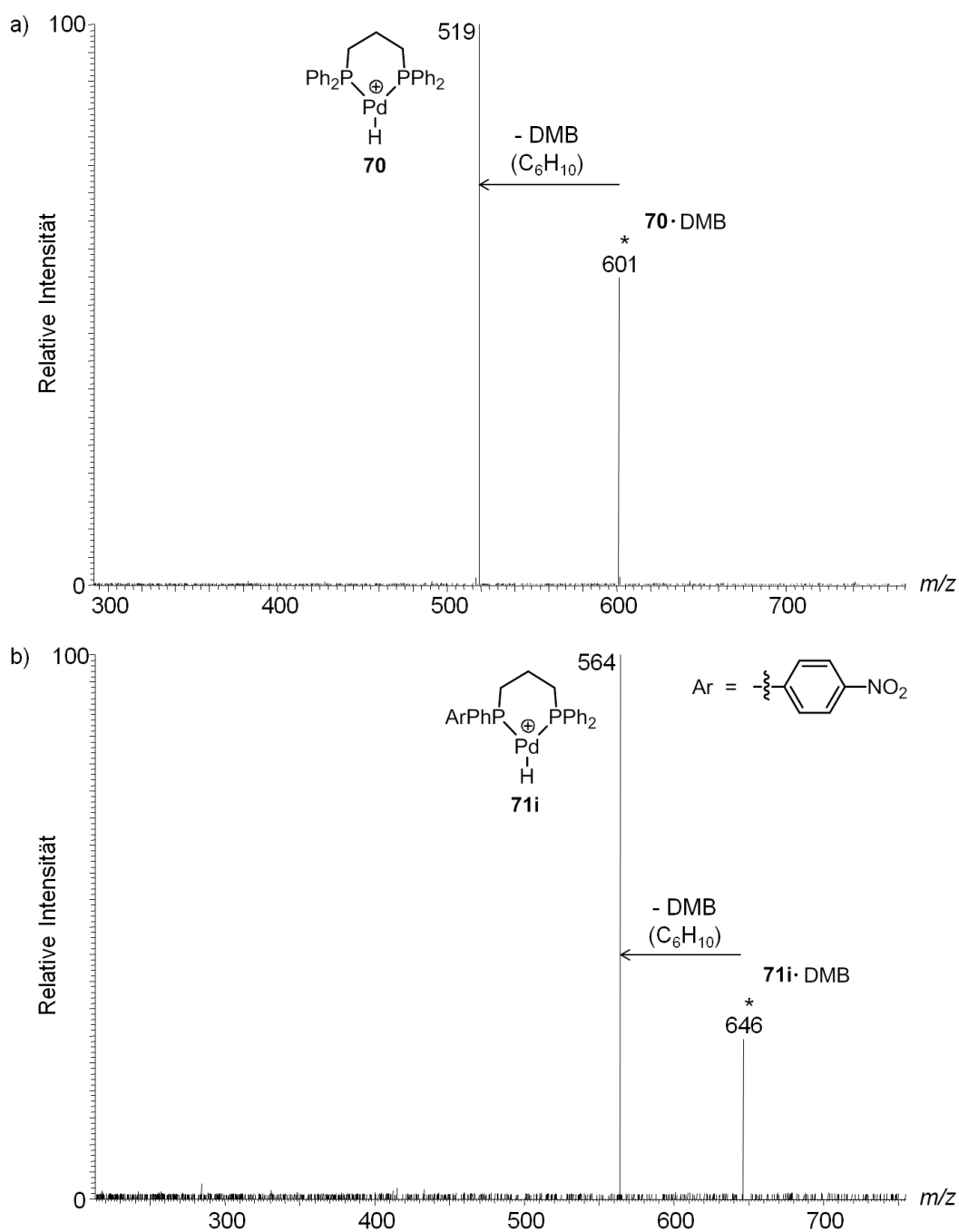


Abbildung VI. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment von a) Komplex-Ion **70**·DMB (m/z 601), b) Komplex-Ion **71i**·DMB (m/z 646). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden monoisotopisch selektiert.

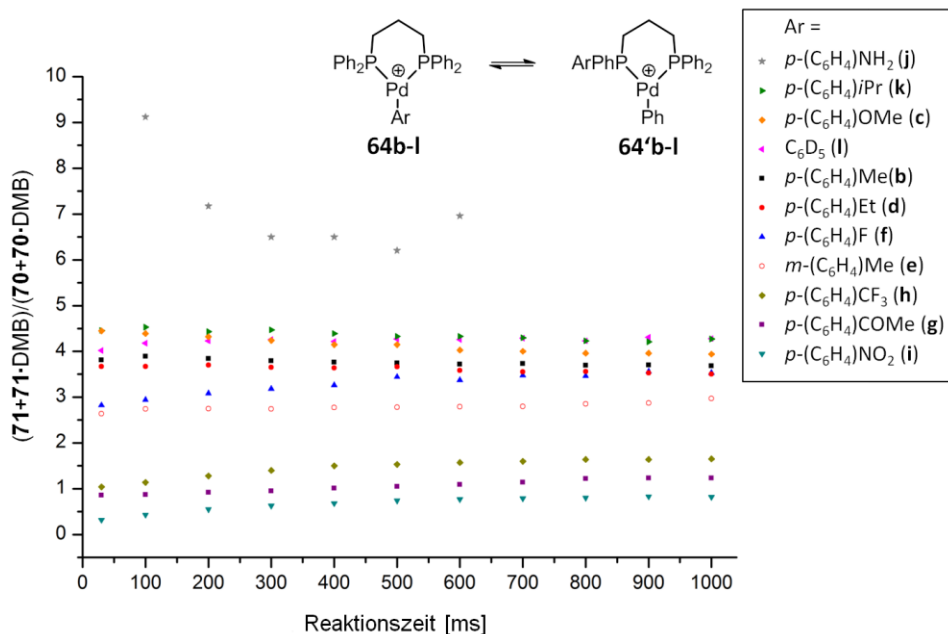


Abbildung VII. $(71+71 \cdot \text{DMB})/(70+70 \cdot \text{DMB})$ als Funktion der Reaktionszeit der IMR mit DMB. Das Ar/Ph-Austausch-Gleichgewicht der Komplex-Ionen $64j/64j'$ ($\text{Ar} = p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)NH}_2$) ist soweit zugunsten von $64j'$ verschoben, dass die Signale der aus $67j$ gebildeten Hydrid-Komplexe 70 und $70 \cdot \text{DMB}$ bei kleineren Reaktionszeiten ins Hintergrundrauschen übergehen und die Quantifizierung hier mit einem größeren Fehler verbunden ist.

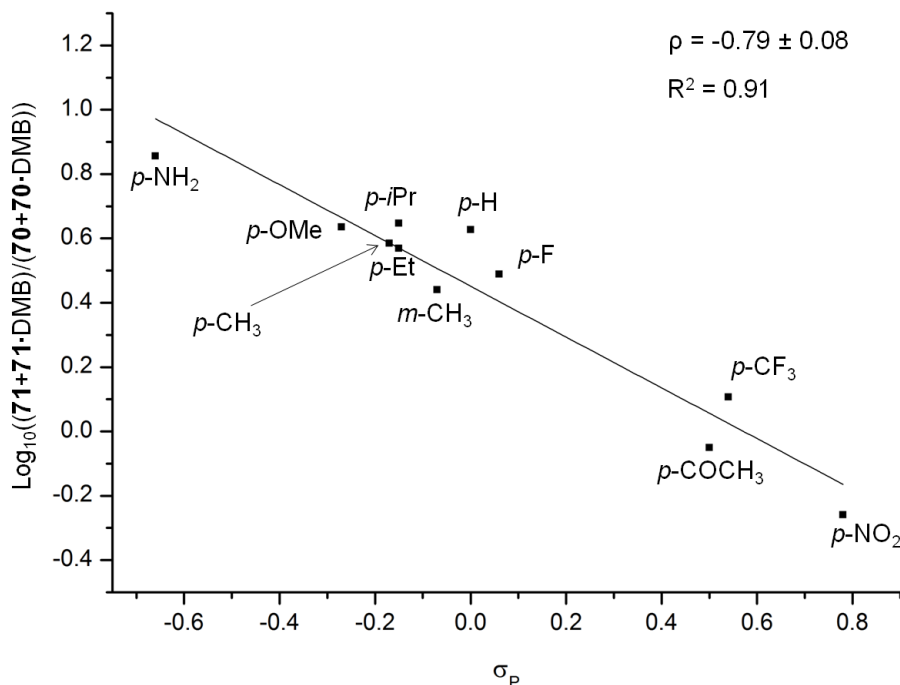


Abbildung VIII. \log_{10} -Plot des Intensitäts-Quotienten $(71+71 \cdot \text{DMB})/(70+70 \cdot \text{DMB})$ als Funktion des Hammett-Parameters σ_p (Reaktionszeit der IMR mit DMB: 200 ms).^{247,248} Für den Messpunkt $p\text{-H}$ wurde das Ausmaß an Ar/Ph-Scrambling in $[\text{Pd}(\text{Dppp})(\text{C}_6\text{D}_5)]^+$ ($64i$) bestimmt.

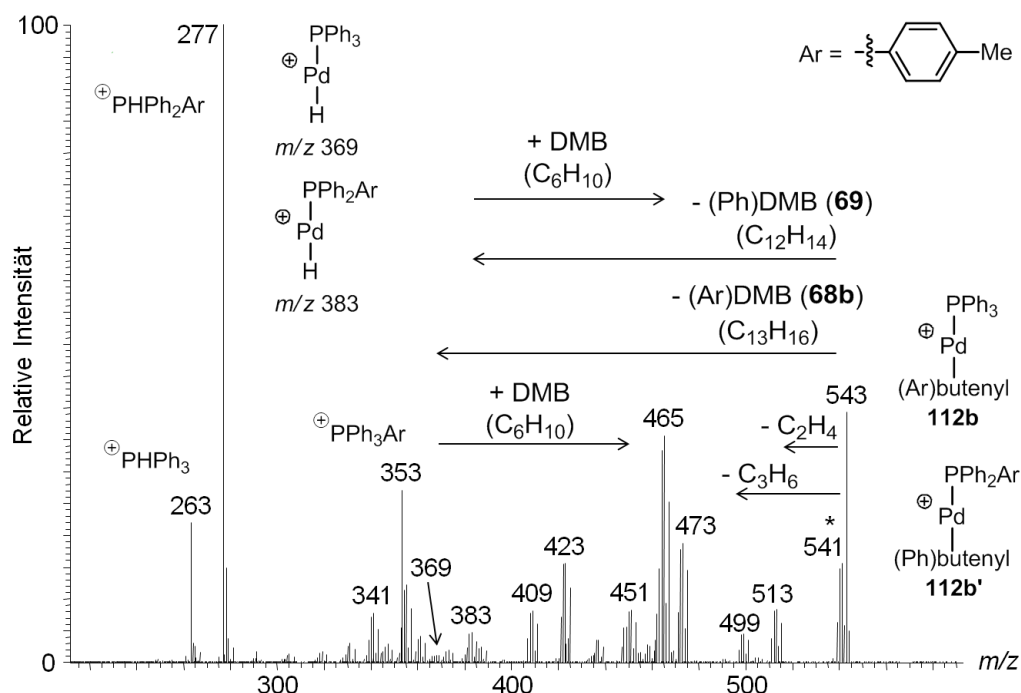


Abbildung IXa. MS²-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **112b/112b'** (m/z 541). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.

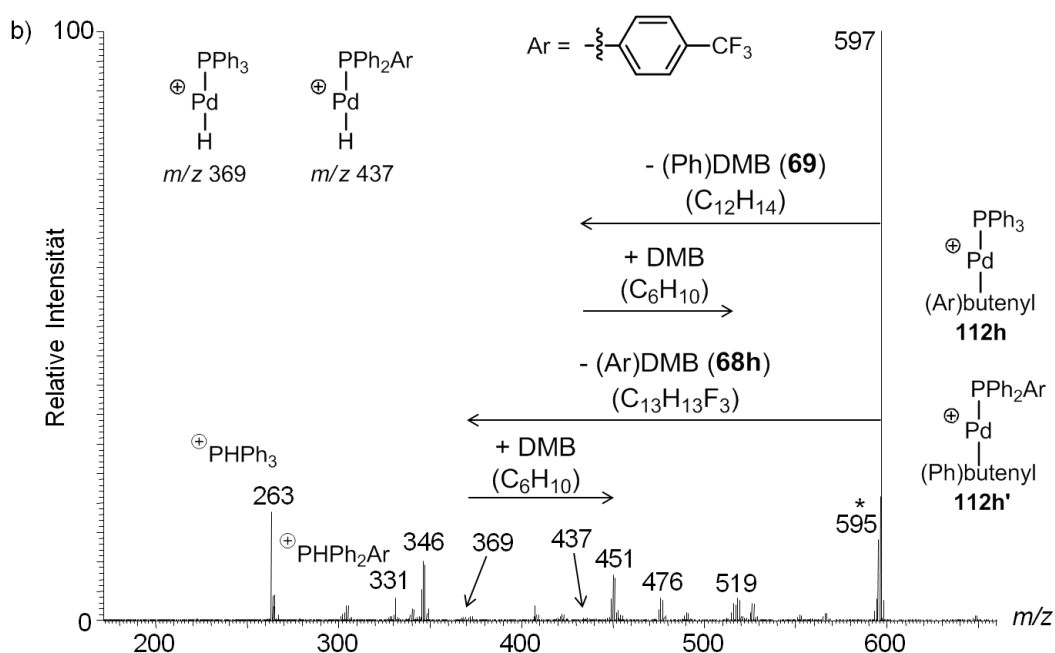


Abbildung IXb. MS²-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **112h/112h'** (m/z 595). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.

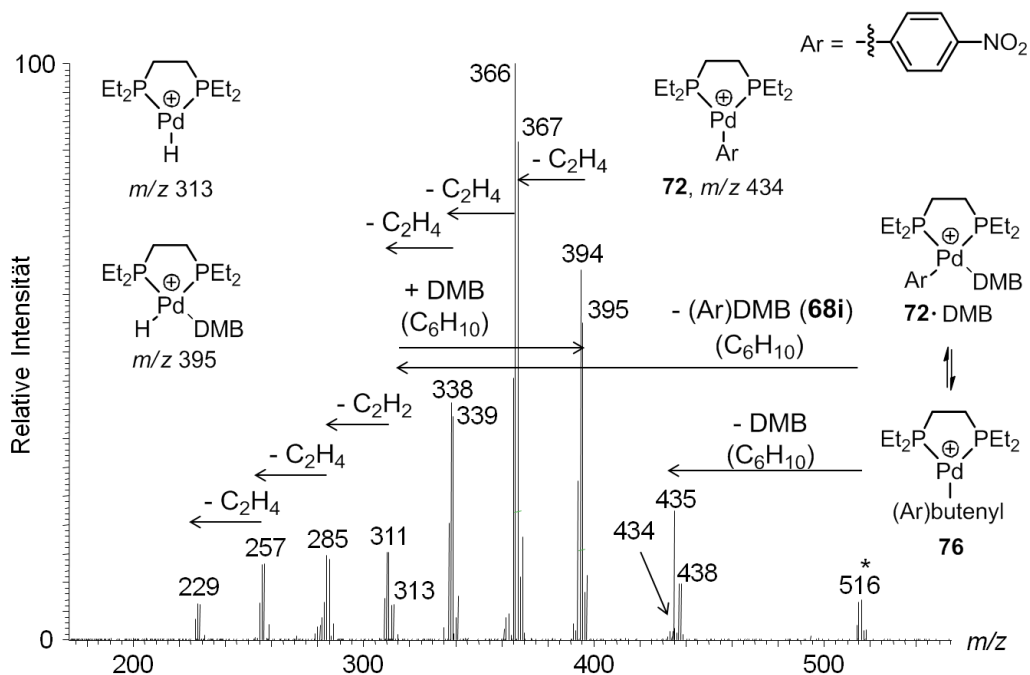


Abbildung X. MS²-Produkt-Ionen-Experiment der Komplex-Ionen **72·DMB** und **76** (*m/z* 516). Die Vorläufer-Ionen sind mit einem Stern markiert und wurden in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.

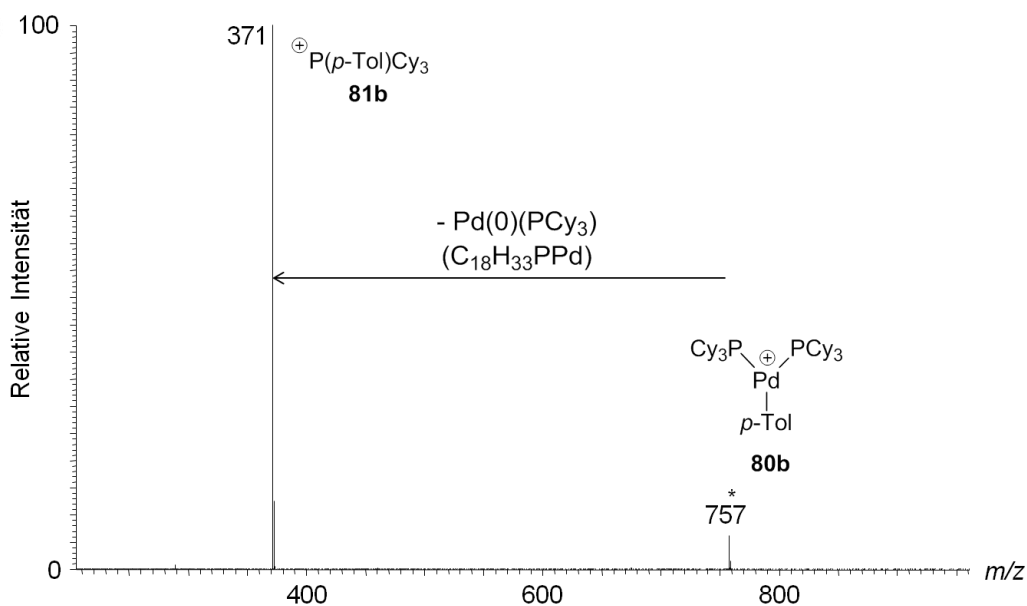


Abbildung XI. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **80b** (*m/z* 757). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

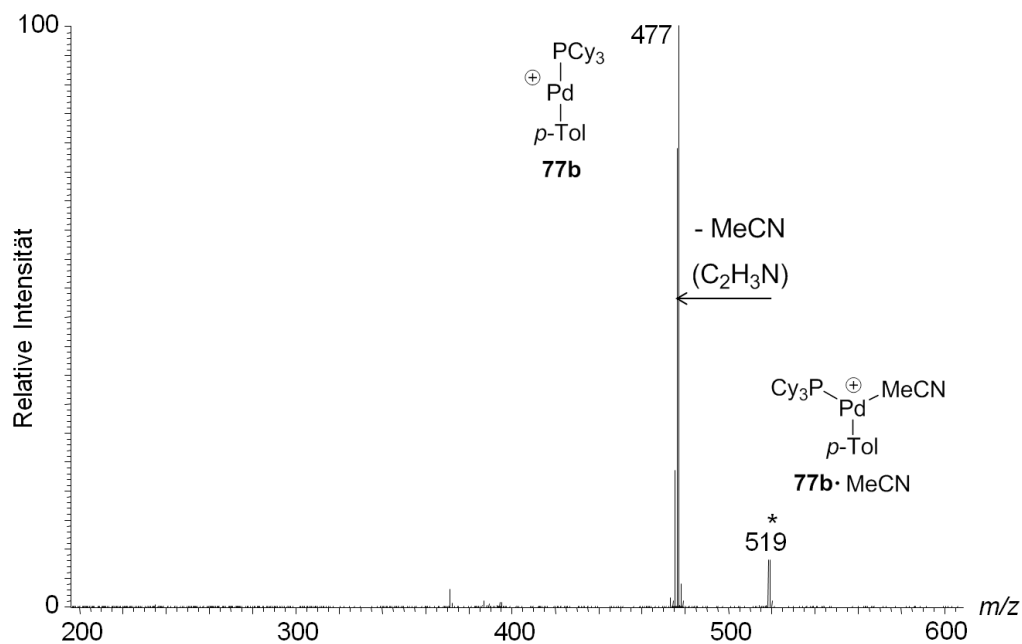


Abbildung XII. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **77b**·MeCN (m/z 519). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.

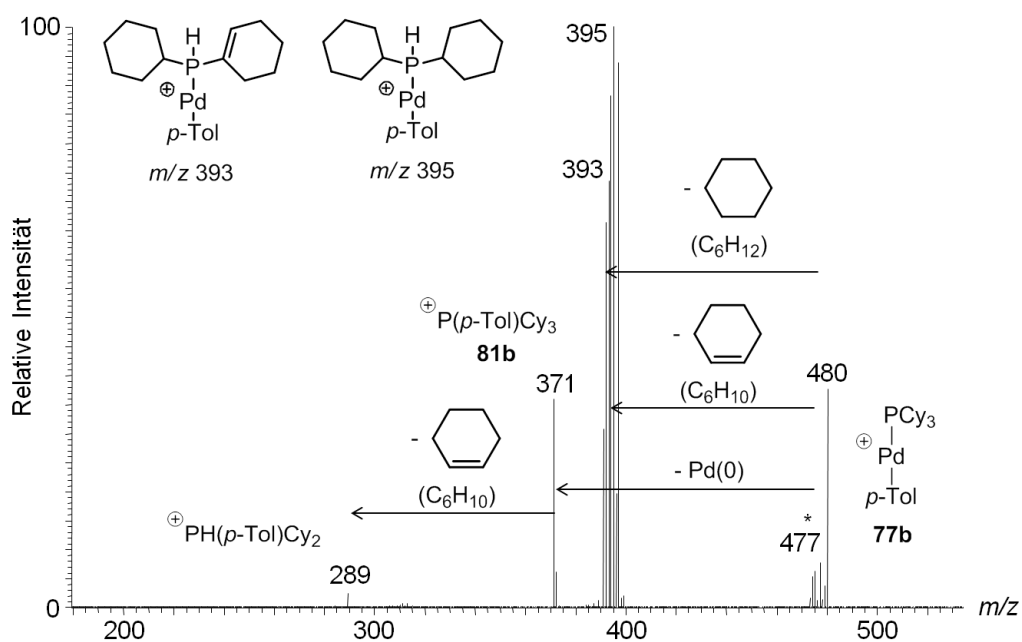


Abbildung XIII. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **77b** (m/z 477). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde in einem Massenbereich von 8 Da selektiert.

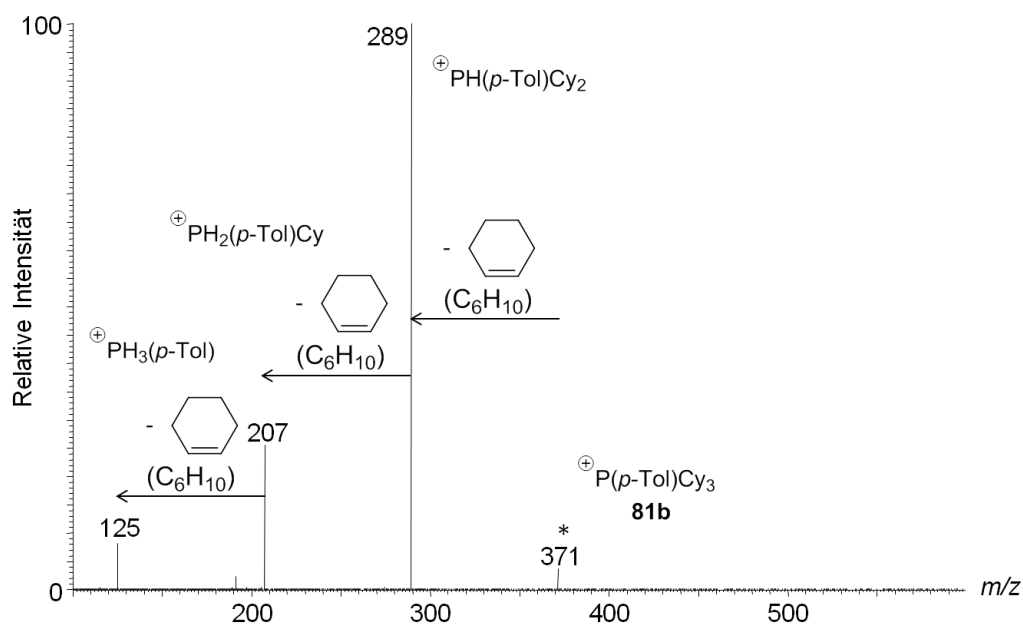


Abbildung XIV. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von Phosphonium-Ion **81b** (m/z 371). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

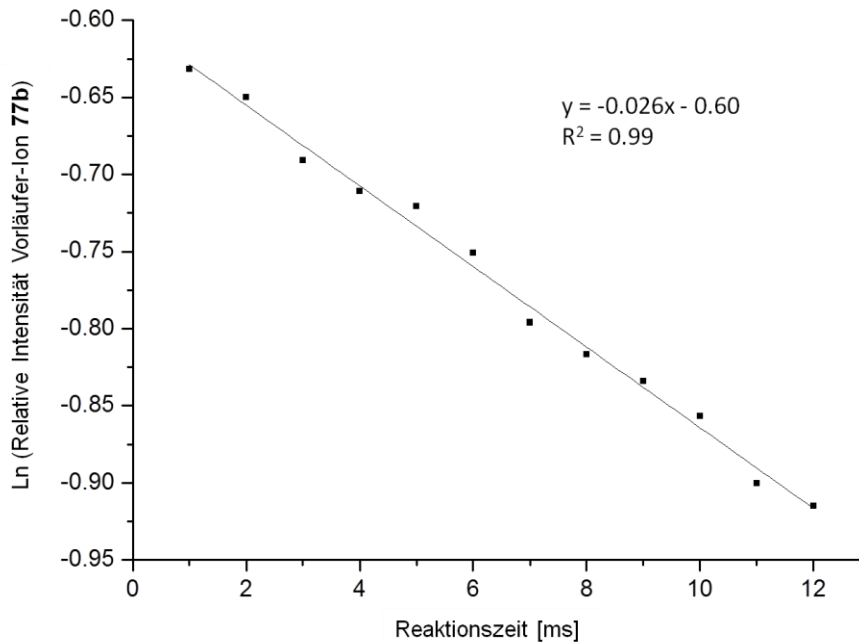


Abbildung XV. Ln-Plot der relativen Intensität des Vorläufer-Ions **77b** in der IMR mit DMB.

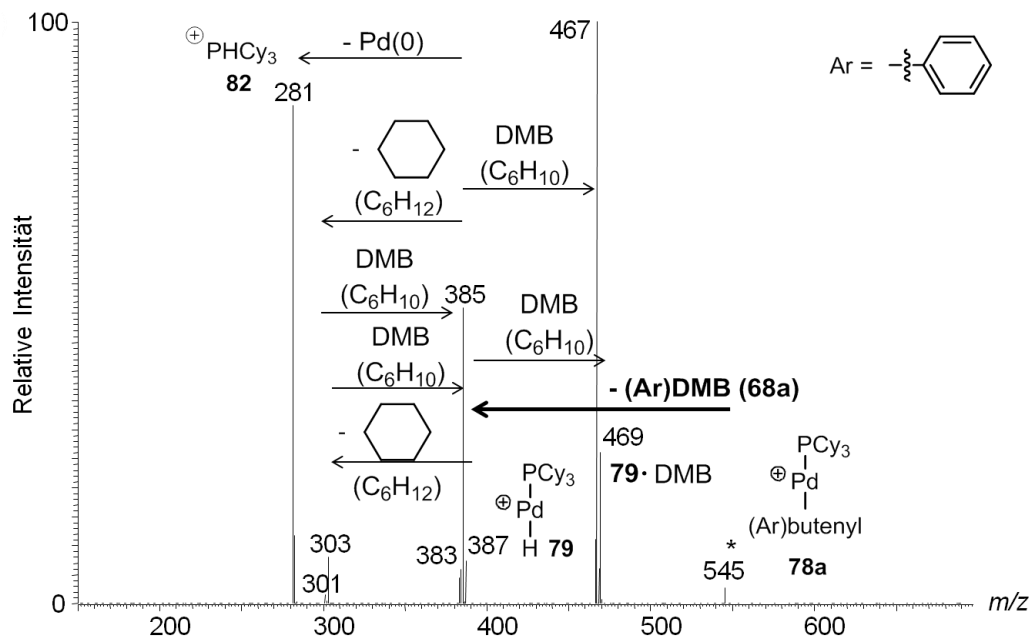


Abbildung XVIa. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78a** (m/z 545). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

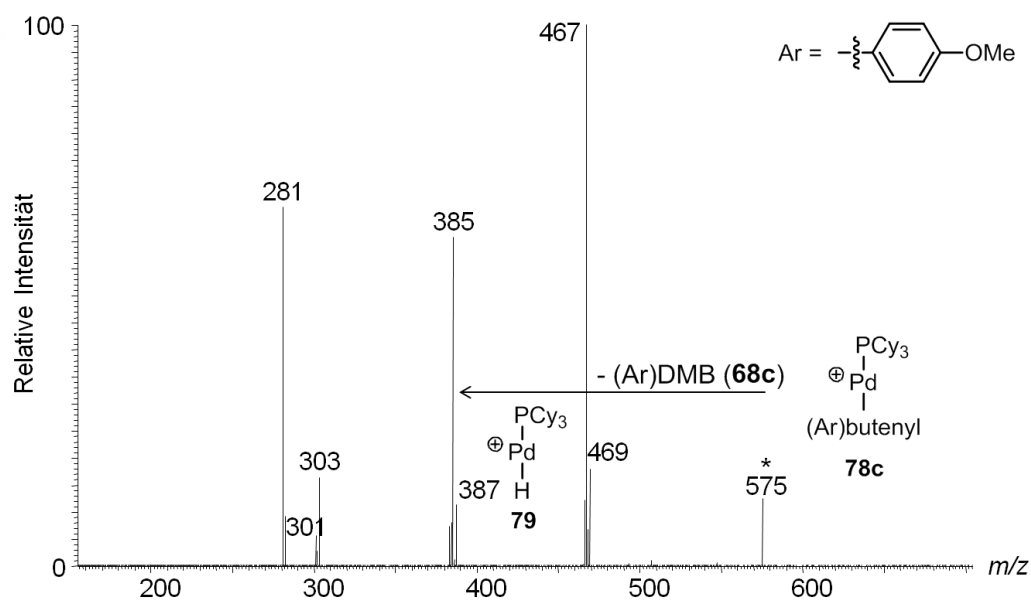


Abbildung XVIb. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78c** (m/z 575). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

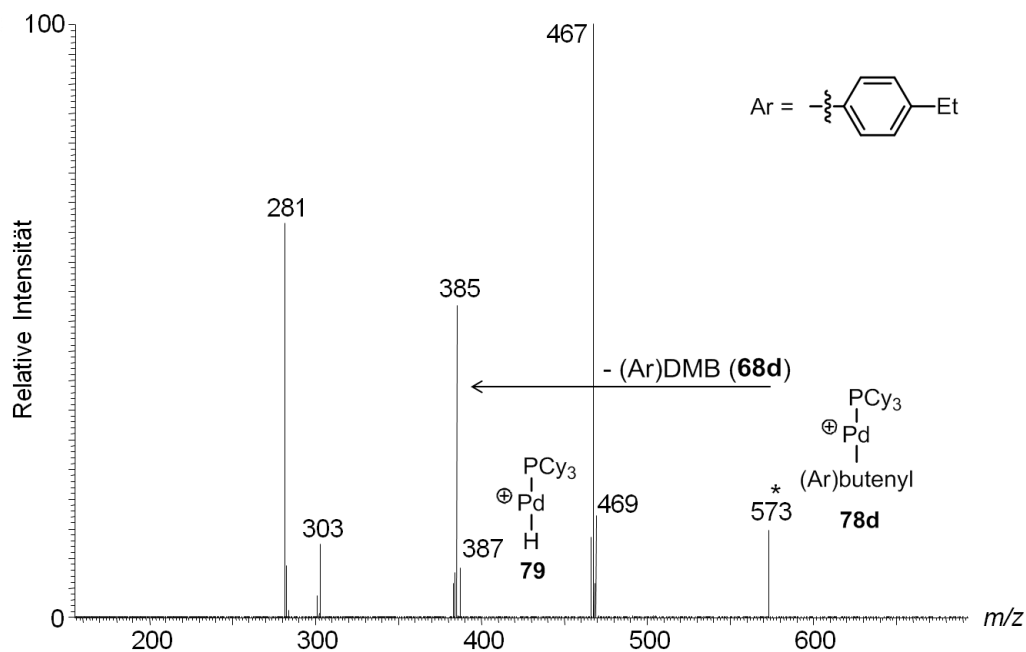


Abbildung XVIc. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78d** (m/z 573). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

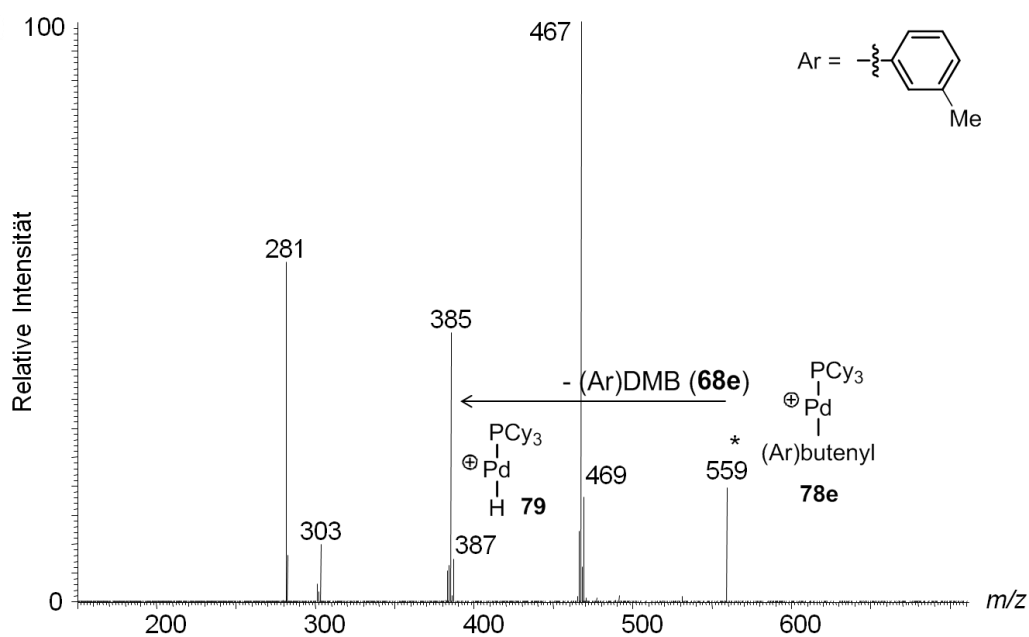


Abbildung XVIId. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78e** (m/z 559). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

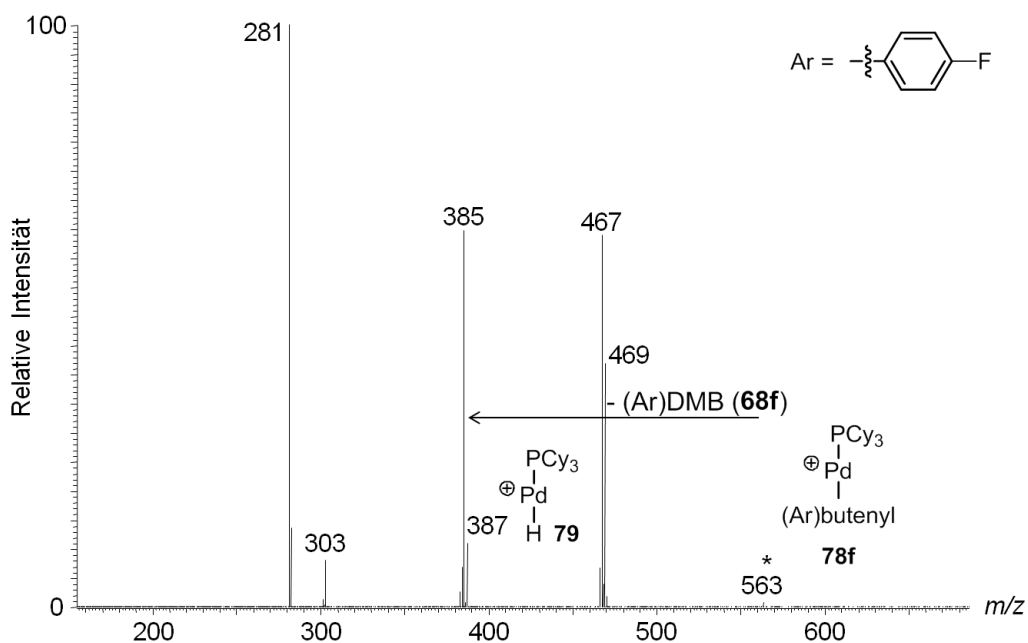


Abbildung XVI. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78f** (m/z 563). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

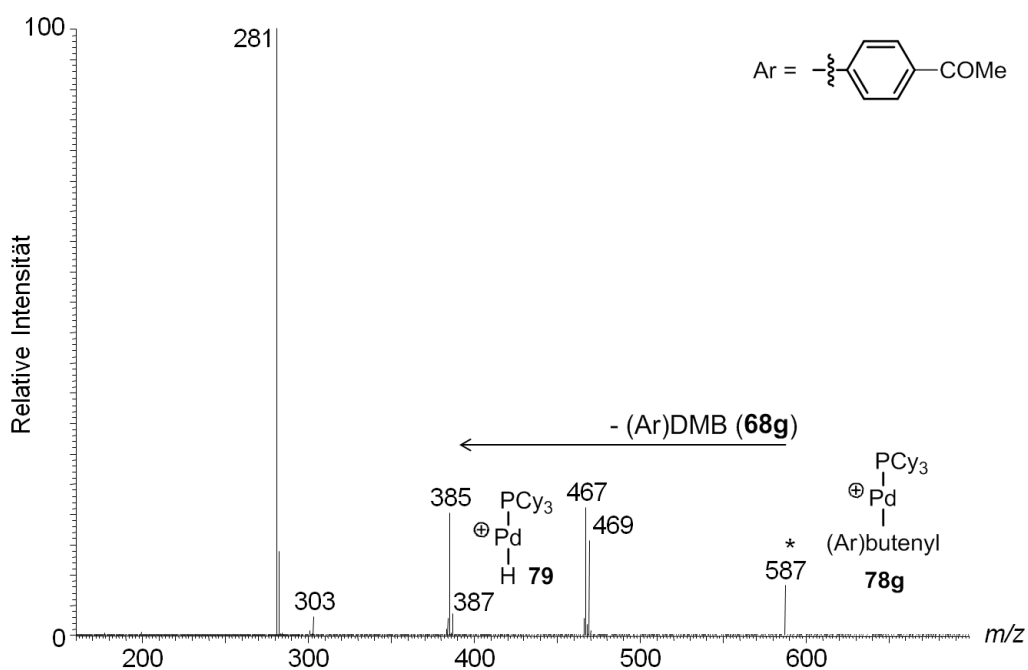


Abbildung XVII. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78g** (m/z 587). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

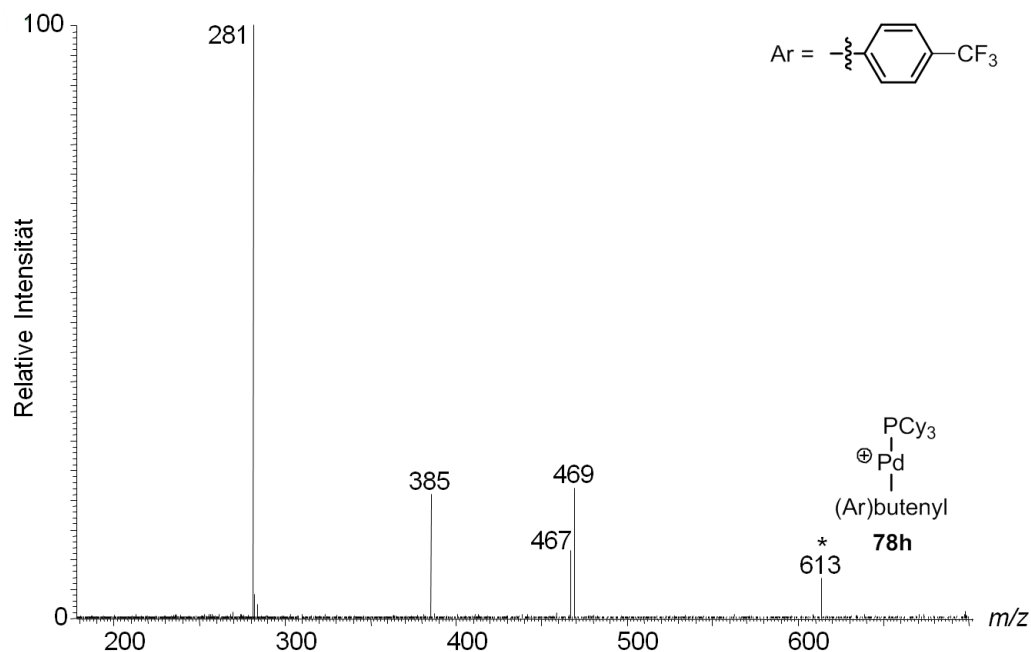


Abbildung XVIg. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78h** (m/z 613). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

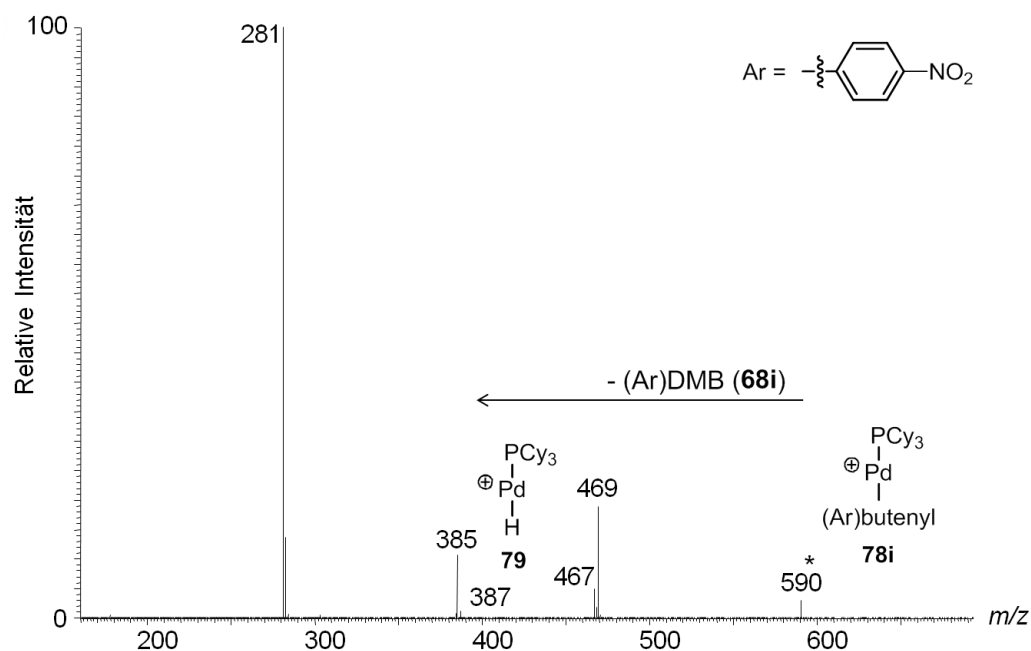


Abbildung XVIIh. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **78i** (m/z 590). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

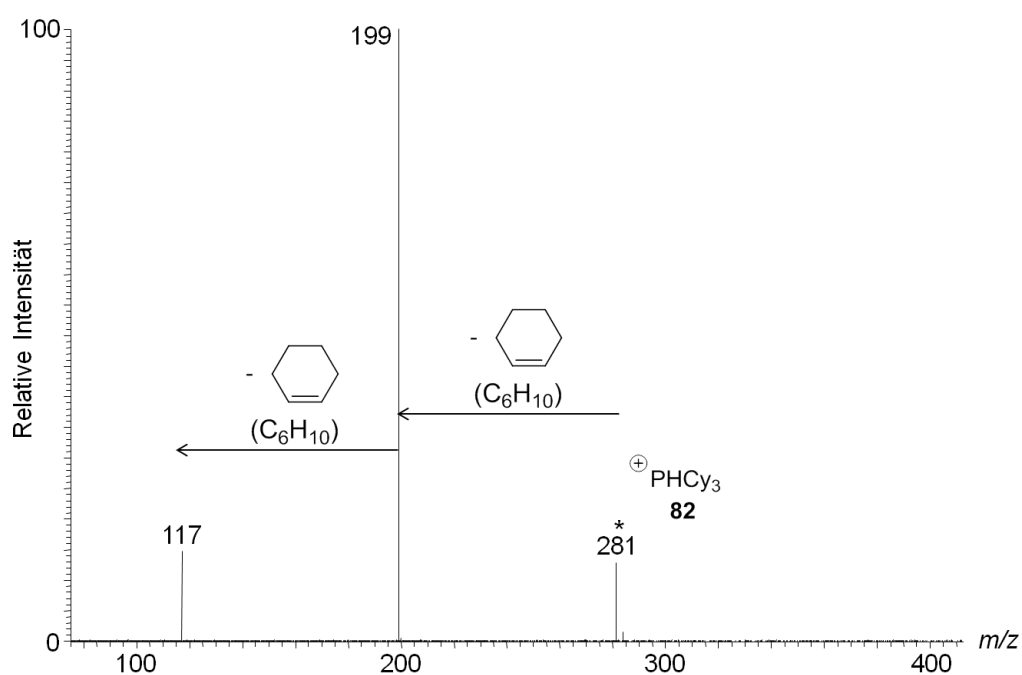


Abbildung XVII. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment von Komplex-Ion **82** (m/z 281). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

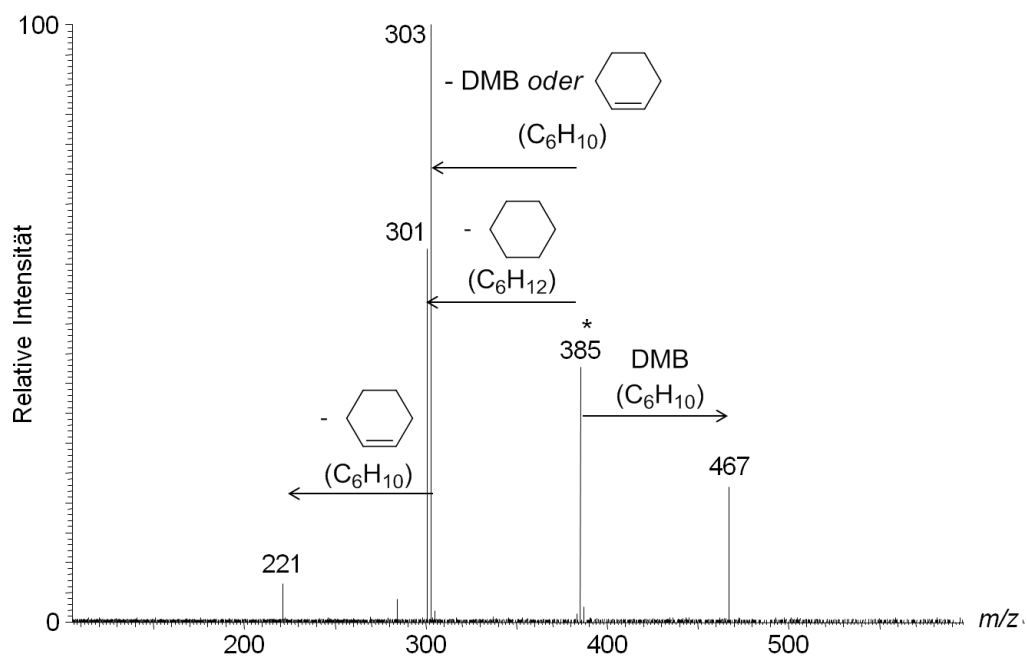


Abbildung XVIII. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment des Fragment-Ions bei m/z 385. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

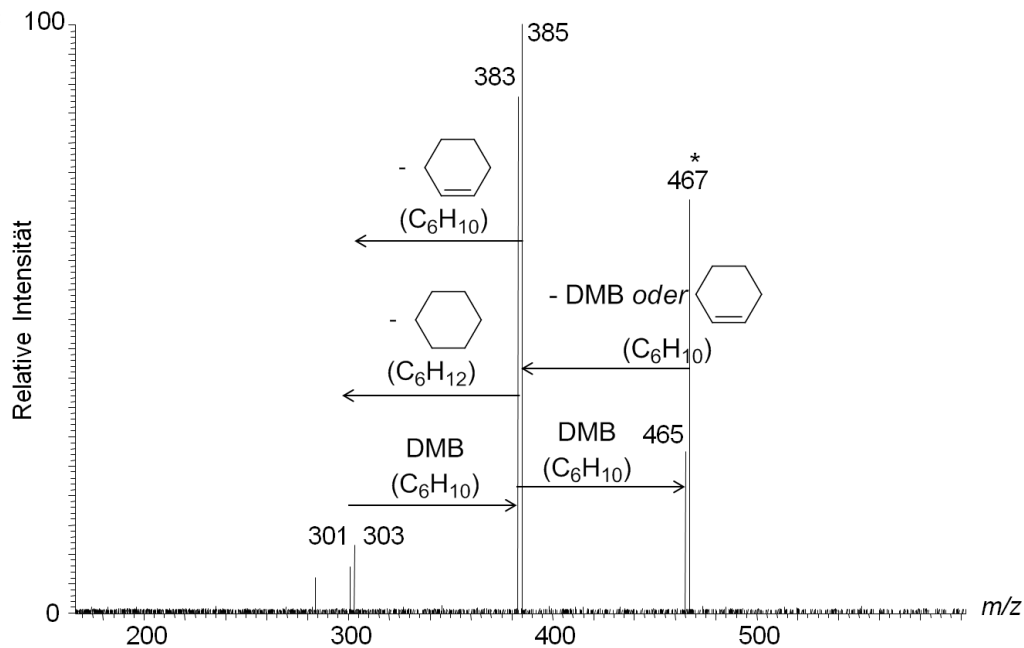


Abbildung XIX. MS⁴-Produkt-Ionen-Experiment des Fragment-Ions bei m/z 467. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

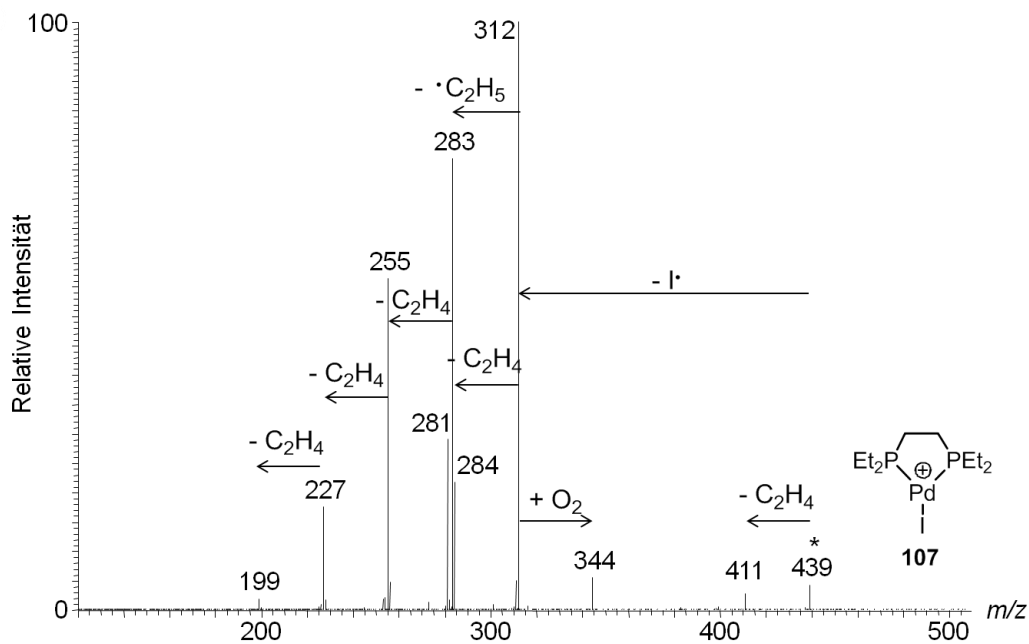


Abbildung XX. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von $[\text{Pd}(\text{Depe})(\text{I})]^+$ (**107**) bei m/z 439. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

C) Mechanistische Studien Kobalt-katalysierter Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase

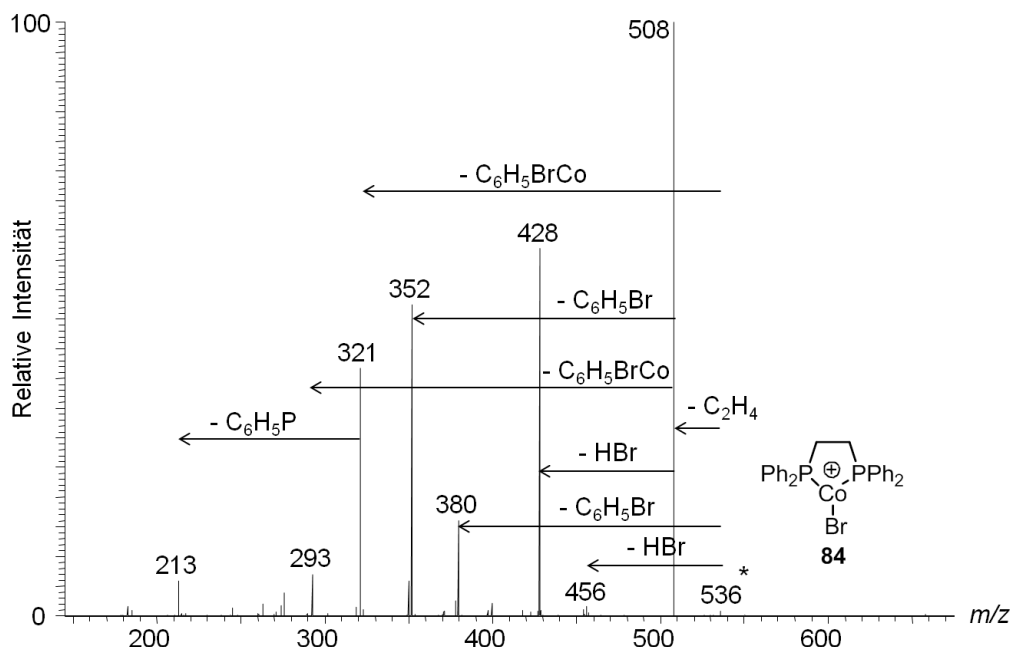


Abbildung I. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(II)(Dppe)(Br)]⁺ (**84**, m/z 536). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

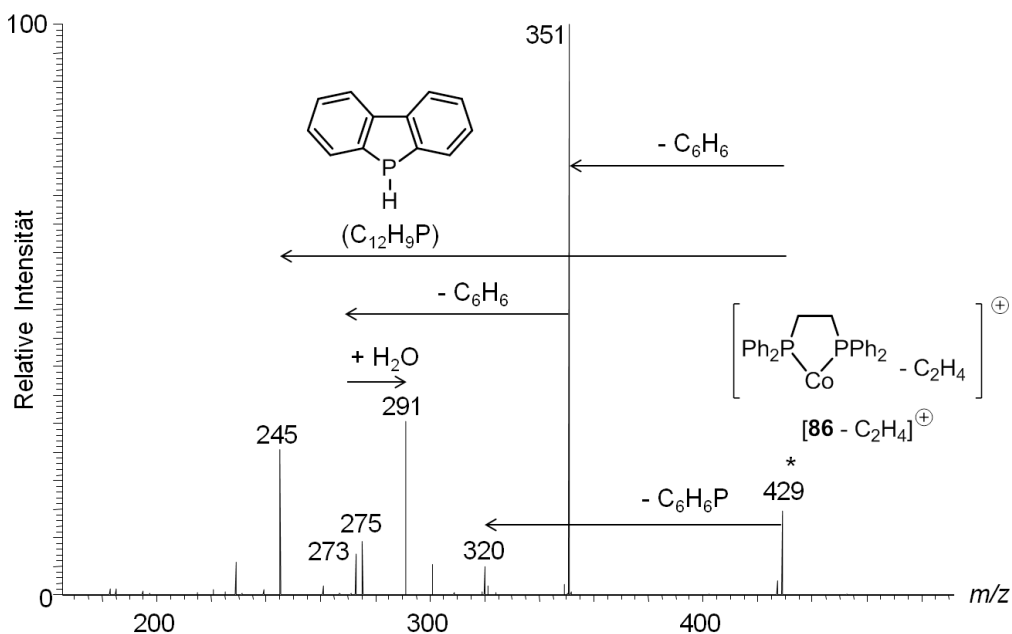


Abbildung IIa. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Dppe)-C₂H₄]⁺ (m/z 429), das als einziges Produkt-Ion im MS²-CID-Experiment von [Co(I)(Dppe)]⁺ (**86**, m/z 457) gebildet wurde. Komplex-Ion **86** wurde durch (+)ESI-MS einer Reaktionslösung von Co(Dppe)Br₂, Zn und ZnI₂ in THF erhalten. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert. Dem beobachteten Neutralverlust von C₁₂H₉P wurde die eingezeichnete Struktur zugeordnet, die jedoch spekulativ und experimentell nicht abgesichert ist. Die Addukt-Bildung mit Wasser in Quadrupol-Ionenfallen wurde in der Literatur bereits vielfach beschrieben.²⁷⁰⁻²⁷³

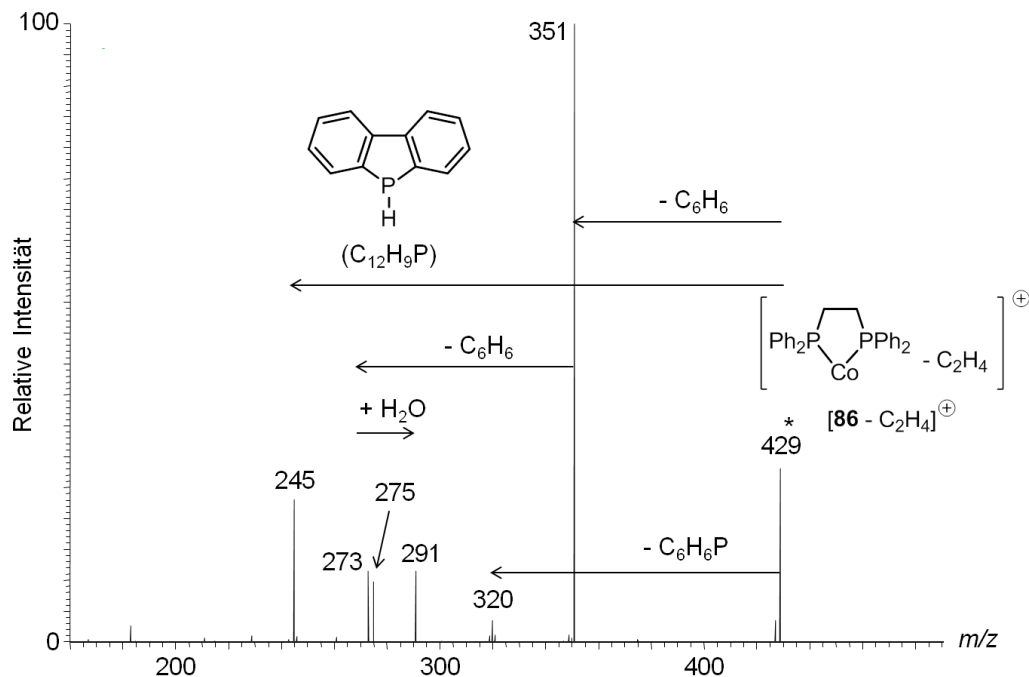


Abbildung IIb. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (m/z 429), das als einziges Produkt-Ion im MS²-CID-Experiment von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**, m/z 457) gebildet wurde. Komplex-Ion **86** wurde durch (+)ESI-MS einer Lösung von $\text{Co}(\text{Dppe})\text{Br}_2$ in Acetonitril bei Verwendung hoher Sprayspannungen erhalten (5.5 kV). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert. Dem beobachteten Neutralverlust von $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{P}$ wurde die eingezeichnete Struktur zugeordnet, die jedoch spekulativ und experimentell nicht abgesichert ist. Die Addukt-Bildung mit Wasser in Quadrupol-Ionenfallen wurde in der Literatur bereits vielfach beschrieben.²⁷⁰⁻²⁷³

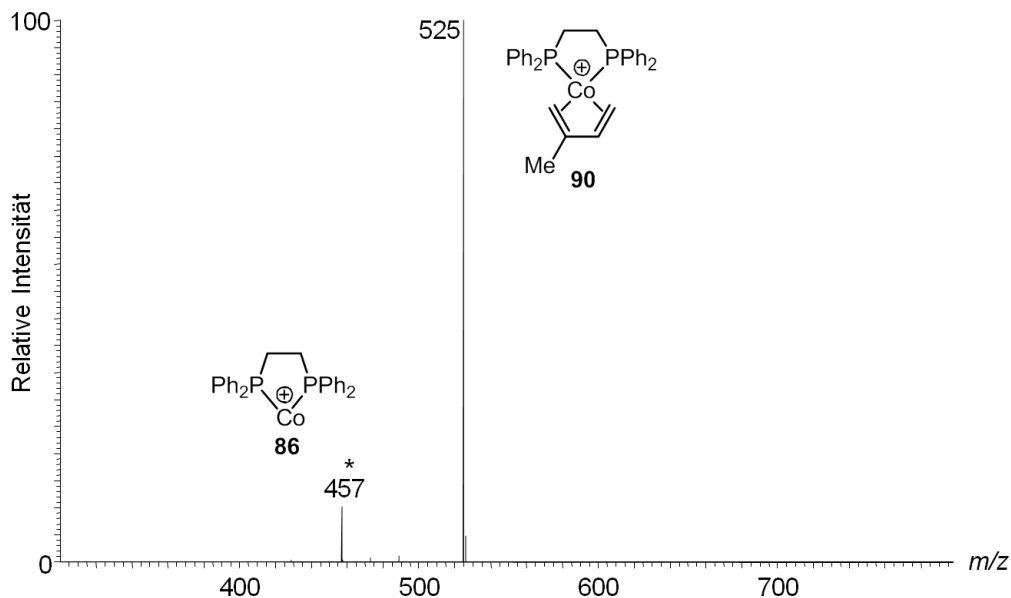


Abbildung IIIa. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**, m/z 457) mit Isopren. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 200 ms, etwa 10^{11} Moleküle Isopren vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

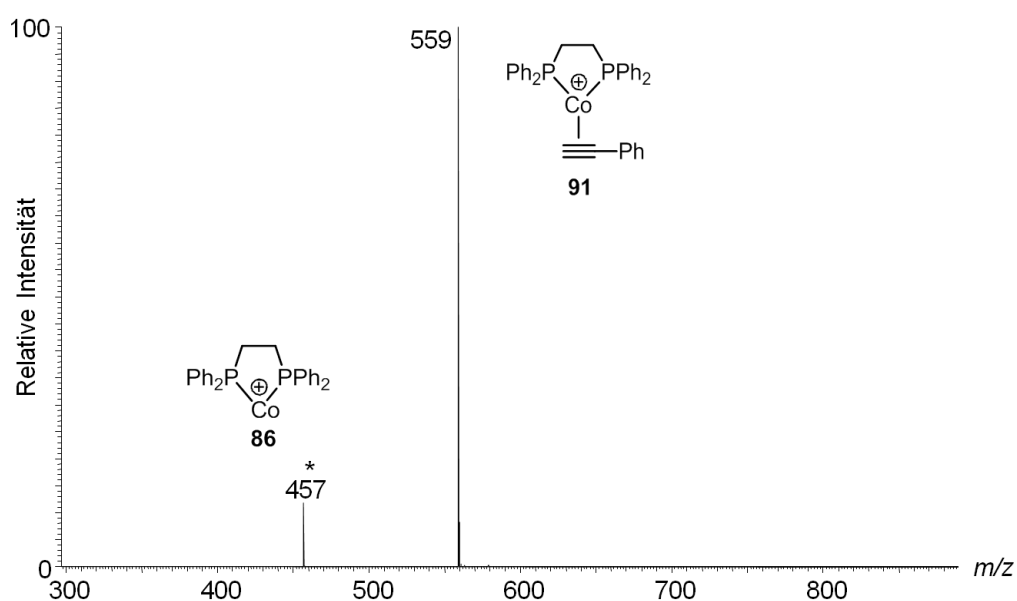


Abbildung IIIb. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**, m/z 457) mit Phenylacetylen. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 75 ms, etwa 10^{11} Moleküle Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

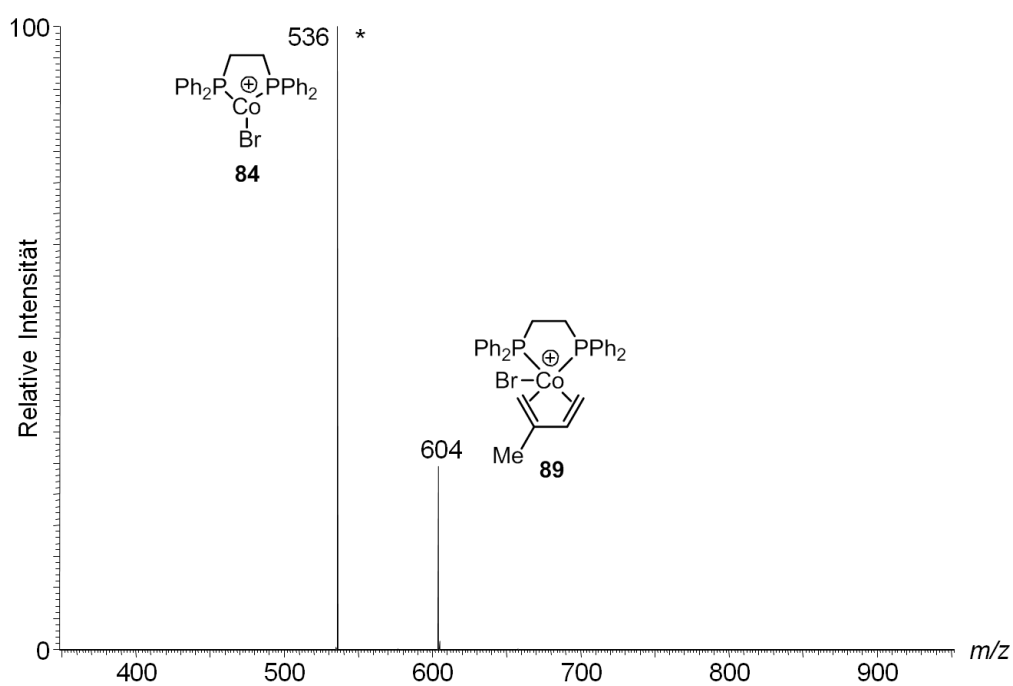


Abbildung IIIc. IMR von $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**, m/z 536) mit Isopren. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 200 ms, etwa 10^{11} Moleküle Isopren vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

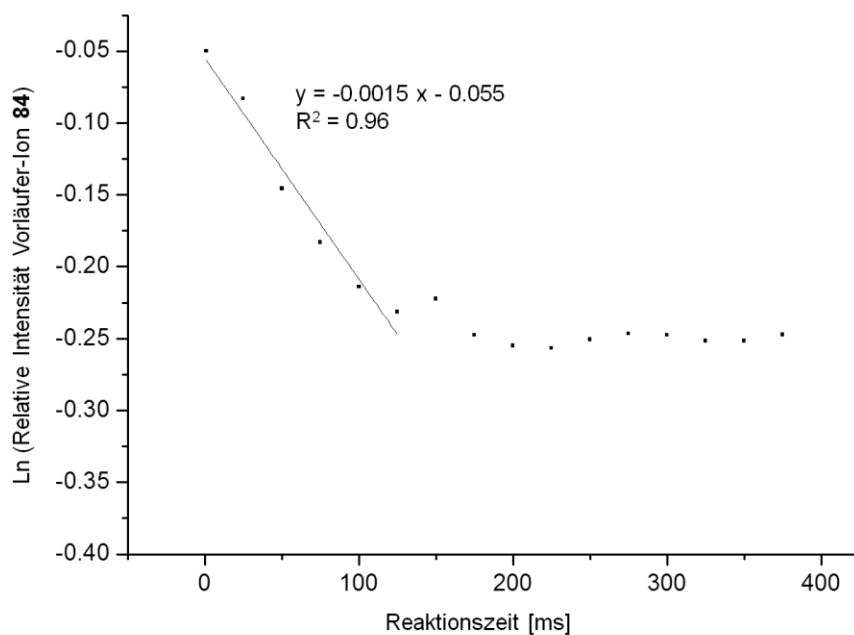


Abbildung IVa. Ln-Plot der relativen Vorläufer-Ion-Intensität in der IMR von $[\text{Co}(\text{II})(\text{Dppe})(^{79}\text{Br})]^+$ (**84**, m/z 536) mit Isopren.

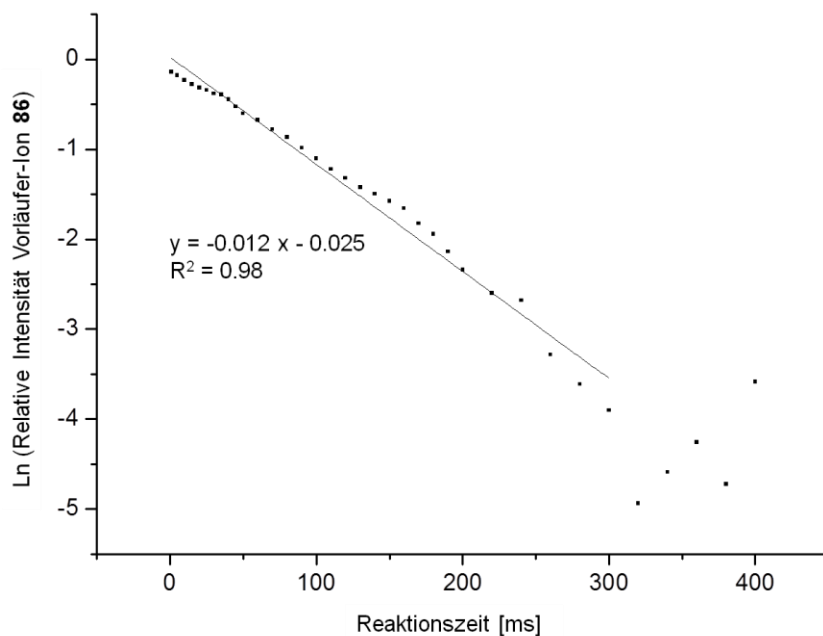


Abbildung IVb. Ln-Plot der relativen Vorläufer-Ion-Intensität in der IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Dppe})]^+$ (**86**, m/z 457) mit Isopren.

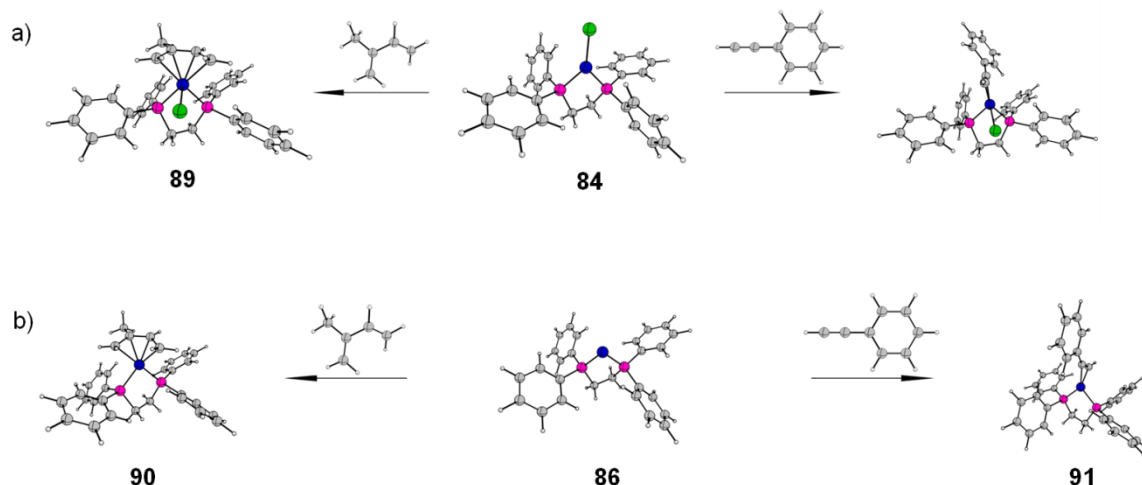


Abbildung V. Gerechnete IMR von a) $[\text{Co(II)(Dppe)(Br)}]^+$ (**84**) und b) $[\text{Co(I)(Dppe)}]^+$ (**86**) mit Isopren bzw. Phenylacetylen (blau: Kobalt-Atome, grün: Brom-Atom, pink: Phosphor-Atome). Die zugehörigen Reaktionsenergien befinden sich in Tabelle I.

Tabelle I. Berechnete elektronische und freie Energien (ΔE und $\Delta G_{298\text{K}}$) der Gasphasen-IMR der Co-Komplex-Ionen **84** und **86** mit Isopren und Phenylacetylen sowie verschiedener Substrat-Eliminierungsreaktionen ausgehend von den Komplex-Ionen **92**, **93a** und **93b** (**44a**: „*para*“-Diels-Alder-Produkt 1-Methyl-4-Phenylcyclohexa-1,4-dien; **44b**: „*meta*“-Diels-Alder-Produkt 1-Methyl-3-Phenyl-cyclohexa-1,4-dien. RI-BP86+D/TZVPP. $\Delta G_{298,15\text{K}}$ bei $p = 3.3 \cdot 10^{-3}$ mbar).

IMR	ΔE [kcal/mol]	ΔE_0 [kcal/mol]	$\Delta G_{298\text{K}}$ [kcal/mol]
84 + Isopren \rightarrow 89	-17.5		
84 + Phenylacetylen \rightarrow [Co(Dppe)(Br)(Ph-acetylen)] ⁺	-9.1		
86 + Isopren \rightarrow 90	-62.4	-60.6	-38.1
86 + Phenylacetylen \rightarrow 91	-51.9	-50.8	-31.5
92 \rightarrow 90 + Phenylacetylen	11.3	8.8	-14.3
92 \rightarrow 91 + Isopren	21.8	18.6	-7.6
92 \rightarrow 86 + Isopren + Phenylacetylen	73.7	69.4	23.9
92 \rightarrow 86 + 44a	16.9	17.6	-7.0
92 \rightarrow 86 + 44b	16.9	17.6	-7.0
92 \rightarrow 93a	-31.3	-29.1	-29.6
92 \rightarrow 93b	-32.2	-30.2	-30.5
93a \rightarrow 86 + 44a	48.2	46.7	22.6
93b \rightarrow 86 + 44b	49.1	47.8	23.5

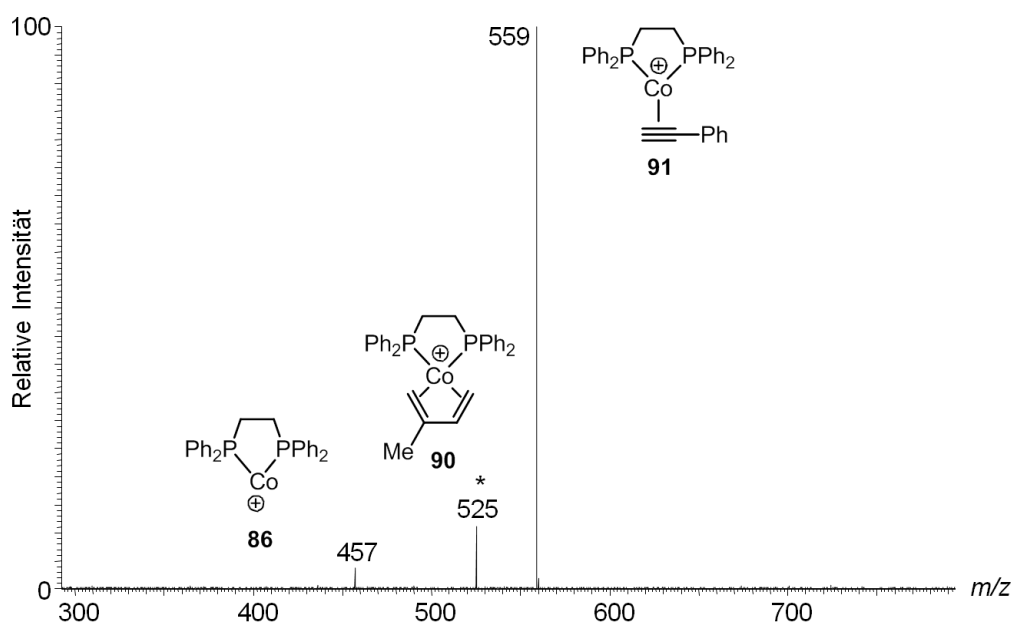


Abbildung VIa. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Dppe)(Isopren)]⁺ (**90**, *m/z* 525) in Gegenwart von Isopren und Phenylacetylen in der LTQ. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

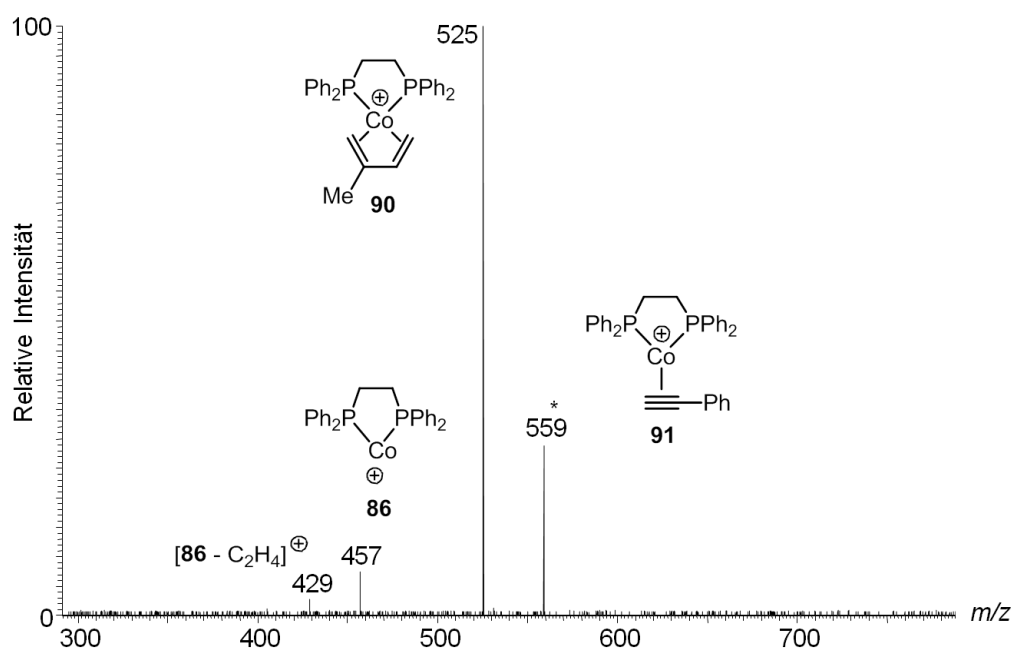


Abbildung VIb. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Dppe)(Ph-acetylen)]⁺ (**91**, *m/z* 559) in Gegenwart von Isopren und Phenylacetylen in der LTQ. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

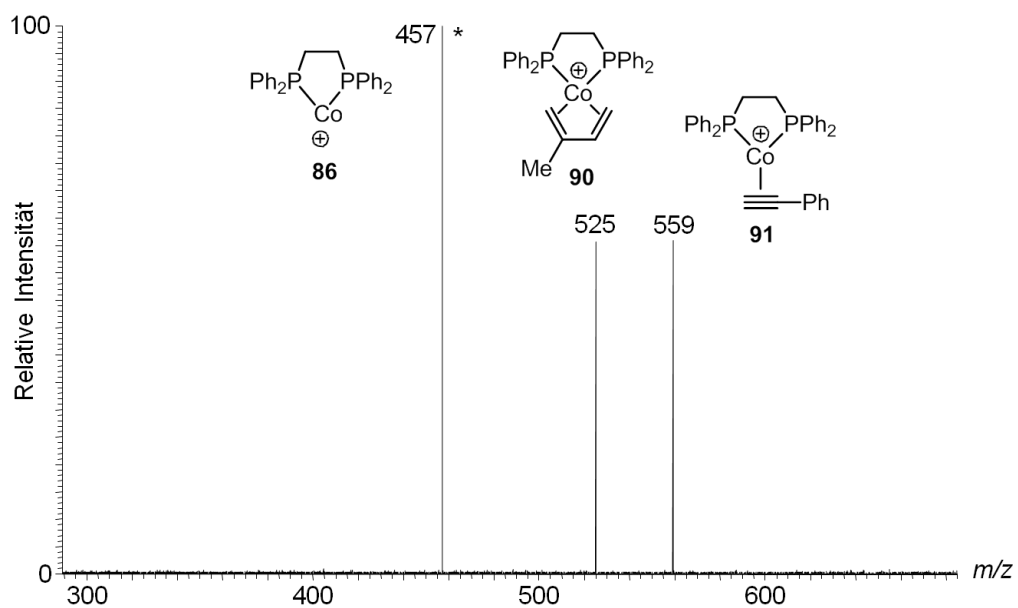


Abbildung VII. Re-Selektion des im CID-Experiment von Komplex-Ion **92/93** erhaltenen Produkt-Ions **86** (m/z 457). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 1 ms, jeweils etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

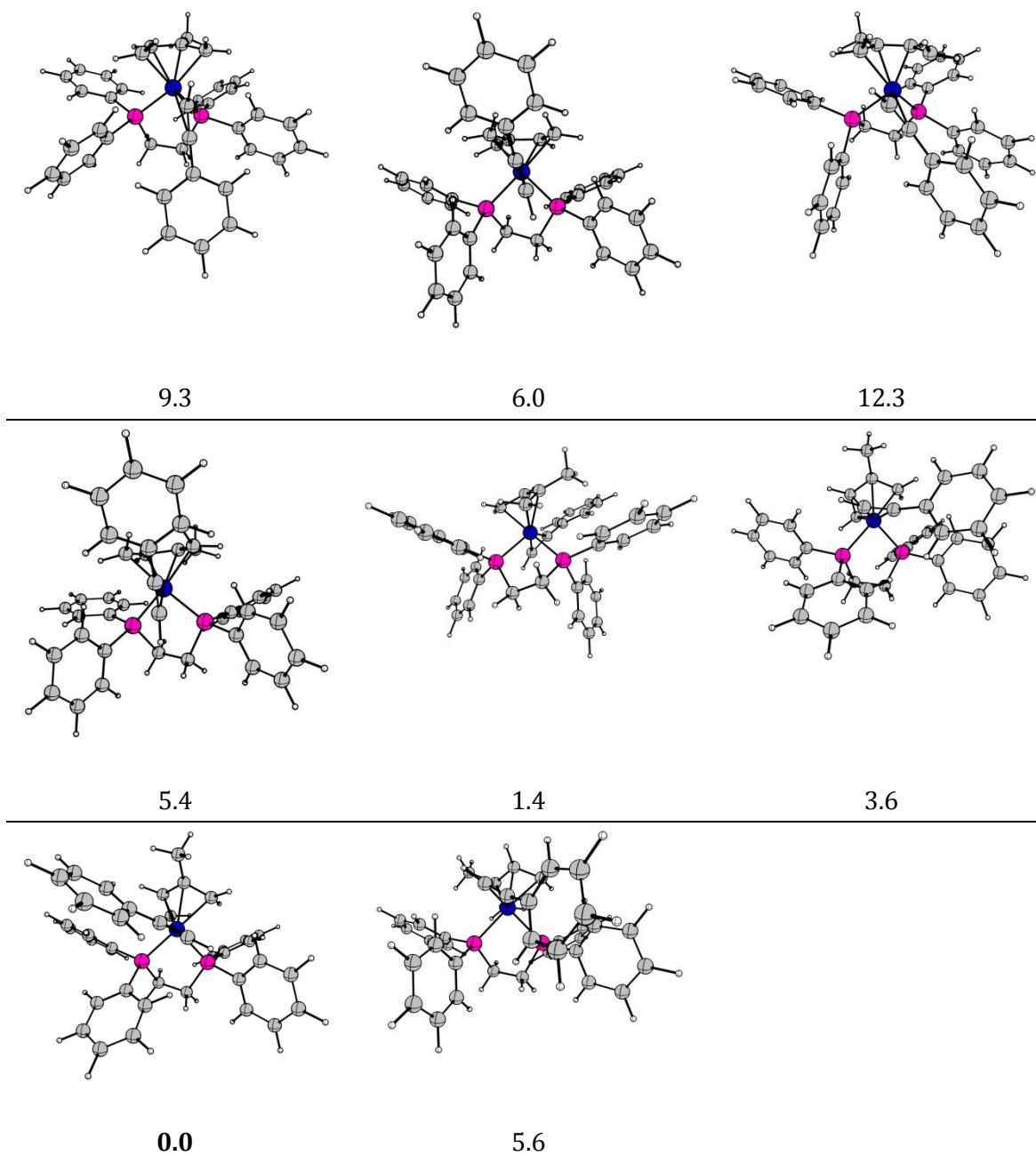


Abbildung VIIIa. Die Konformationsanalyse des Komplex-Ions **92** zeigte einen Bereich (*conformational space*) von $\Delta E = 12.3$ kcal/mol (Berechnung ohne Korrektur der Nullpunktenergie). Die Berechnung relativer Energien der IMR erfolgte ausgehend von der energetisch am tiefsten liegenden Struktur (blau: Kobalt-Atome, pink: Phosphor-Atome).

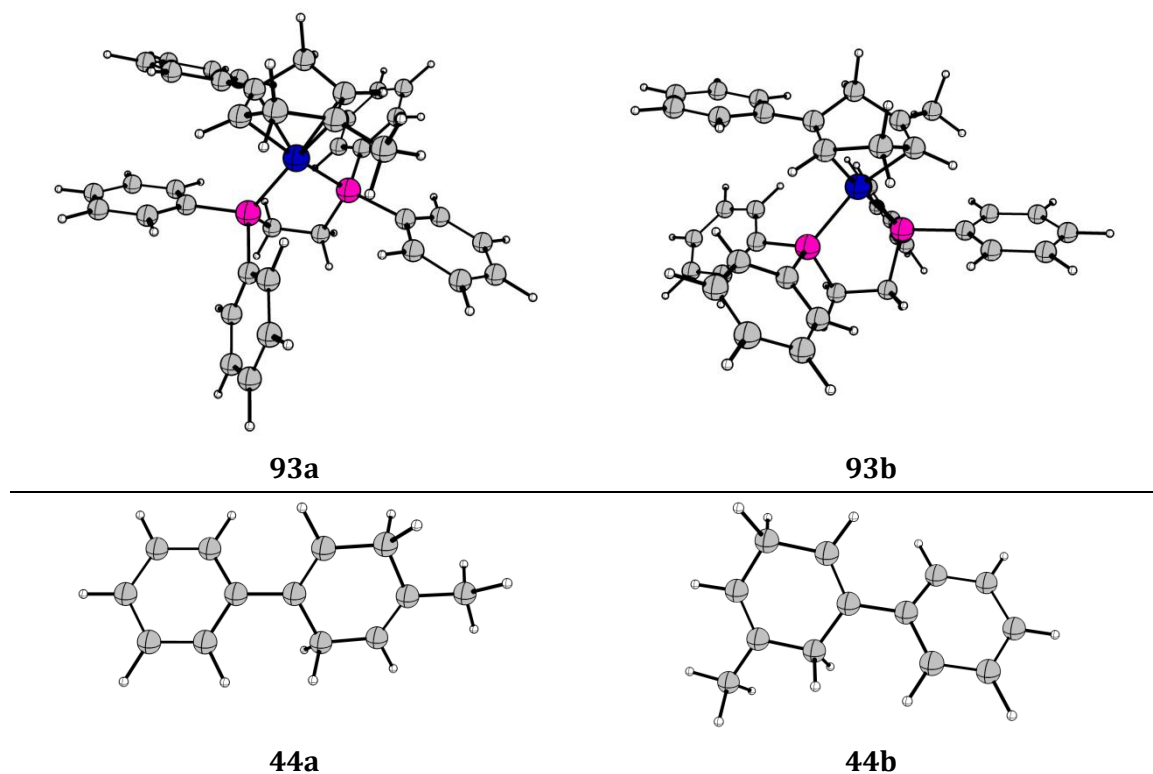


Abbildung VIIIb. Das Intermediat **93a** („*para*“) liegt energetisch um $\Delta E = 0.9$ kcal/mol tiefer als das Intermediat **93b** („*meta*“). Die Diels-Alder-Produkte **44a** und **44b** verfügen über annähernd gleiche elektronische Energien (blau: Kobalt-Atome, pink: Phosphor-Atome).

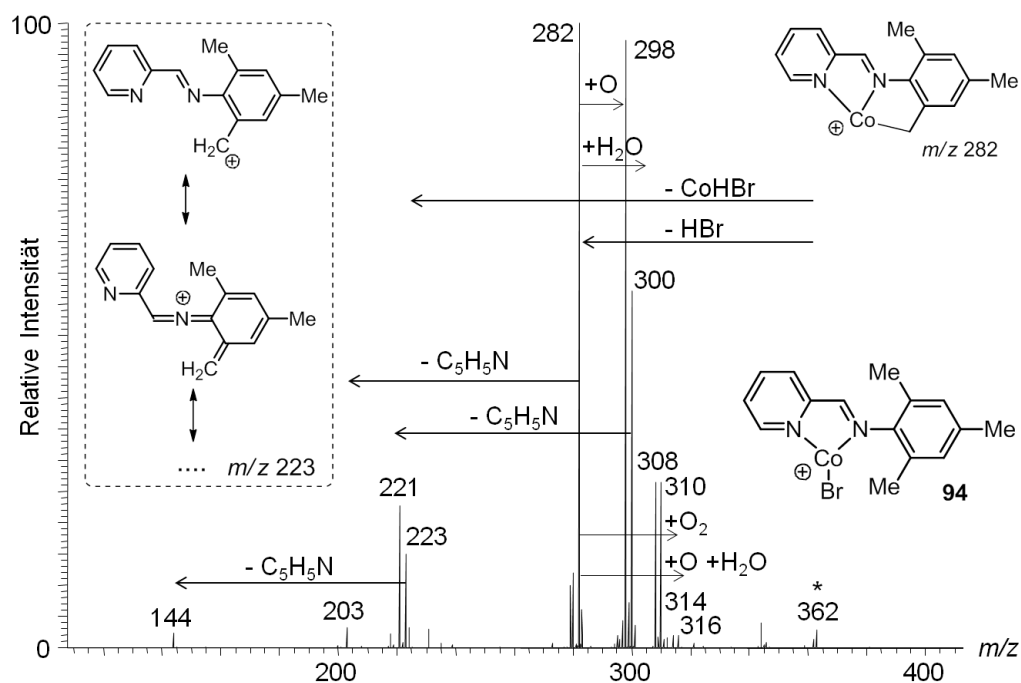


Abbildung IX. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(II)(Imin)(Br)]⁺ (**94**, m/z 362). Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert. Die Addukt-Bildung mit Wasser²⁷⁰⁻²⁷³ und Sauerstoff (Oxidation)²⁷⁴ in Quadrupol-Ionenfallen wurde bereits vielfach beobachtet.

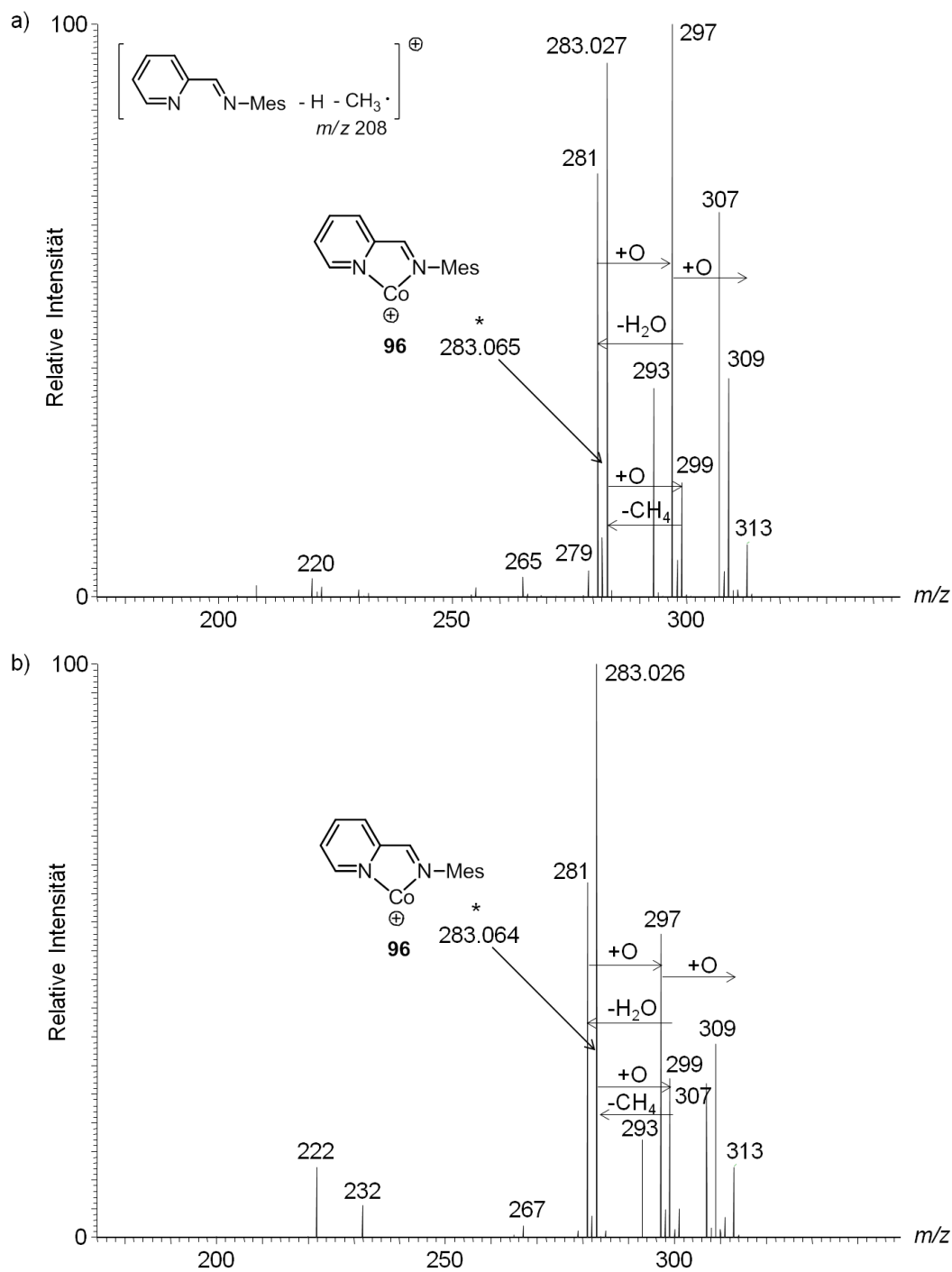


Abbildung X. MS²-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Imin)]⁺ (**96**, m/z 283), das a) aus *in situ* Reduktion mit Zn/ZnI₂ und b) aus ESI-Reduktion erhalten wurde. Das Vorläufer-Ion ist jeweils mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert. Die Addukt-Bildung mit Wasser²⁷⁰⁻²⁷³ und Sauerstoff (Oxidation)²⁷⁴ in Quadrupol-Ionenfallen wurde bereits vielfach beobachtet.

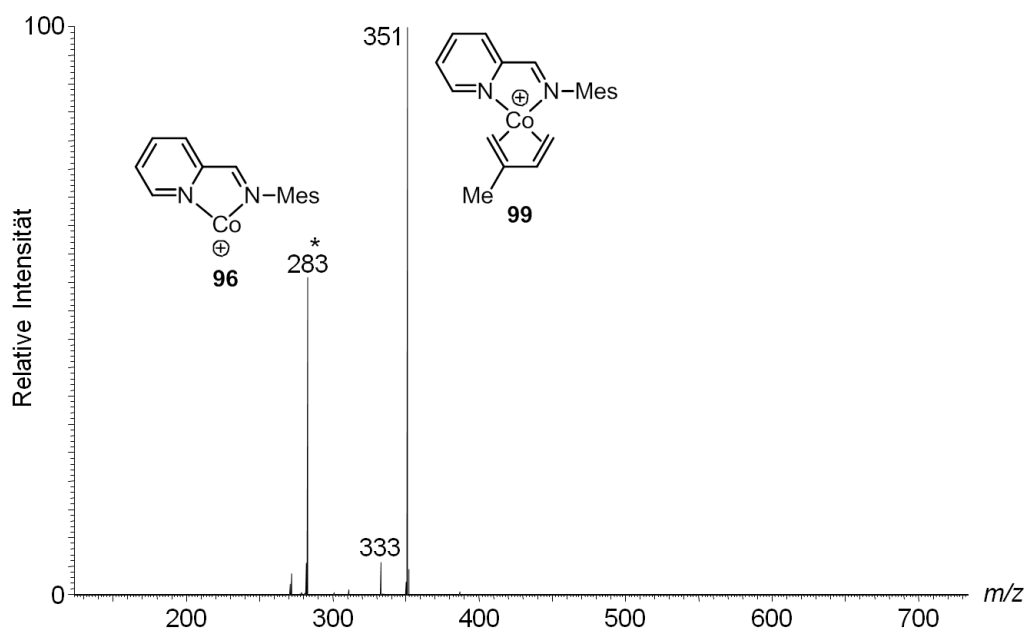


Abbildung XI. IMR von $[\text{Co}(\text{I})(\text{Imin})]^+$ (**96**, m/z 283) mit Isopren. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 200 ms, etwa 10^{11} Moleküle Isopren vs. 10^4 Ionen in der LTQ). Die Identität der in geringer Intensität auftretenden anderen Ionen konnte nicht geklärt werden. Ihr Auftreten ist vermutlich unspezifischen Fragmentierungen bzw. IMR des Vorläufer-Ions mit Verunreinigungen in der LTQ zuzuschreiben.

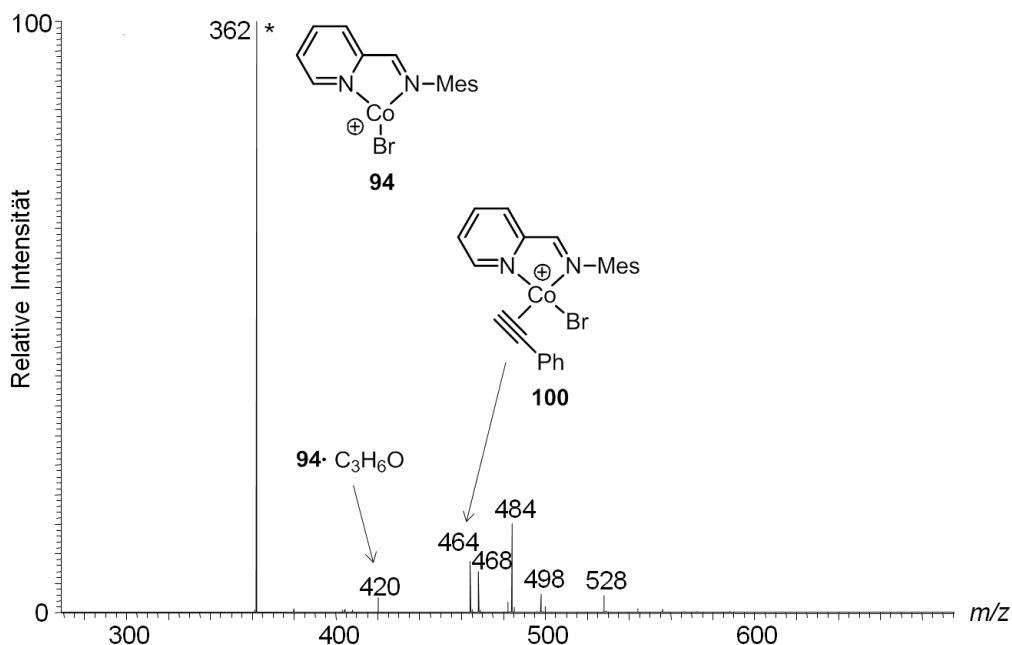


Abbildung XII. IMR von $[\text{Co}(\text{II})(\text{Imin})(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**, m/z 362) mit Phenylacetylen. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert (Reaktionszeit 150 ms, etwa 10^{11} Moleküle Isopren vs. 10^4 Ionen in der LTQ). Das Ion bei m/z 420 ist vermutlich auf die Addukt-Bildung mit Aceton zurückzuführen, das zum Spülen der Kapillaren für die Neutralreagenz-Einleitung verwendet wurde. Die Identität der in geringer Intensität auftretenden anderen Ionen konnte nicht geklärt werden. Ihr Auftreten ist vermutlich unspezifischen Fragmentierungen bzw. IMR des Vorläufer-Ions mit Verunreinigungen in der LTQ zuzuschreiben.

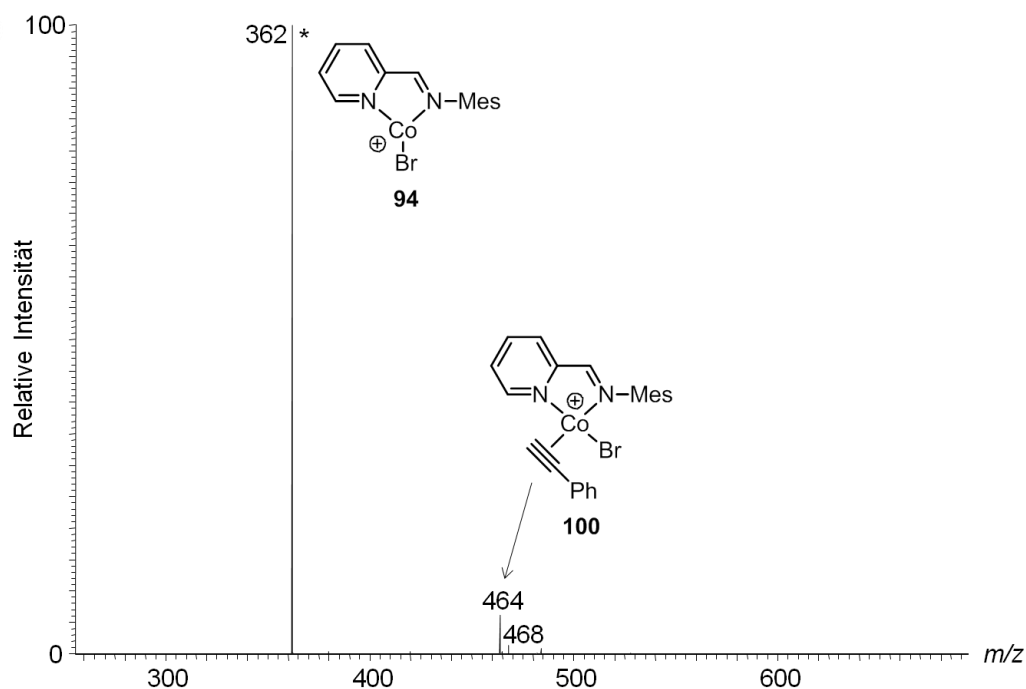


Abbildung XIII. IMR einer Mischung von Isopren und Phenylacetylen (etwa 1:1) mit $[\text{Co(II)}(\text{Imin})(^{79}\text{Br})]^+$ (**94**). Das Vorläufer-Ionen wurde monoisotopisch selektiert und ist mit einem Stern gekennzeichnet (Reaktionszeit 30 ms, jeweils etwa 10^{11} Moleküle Isopren und Phenylacetylen vs. 10^4 Ionen in der LTQ).

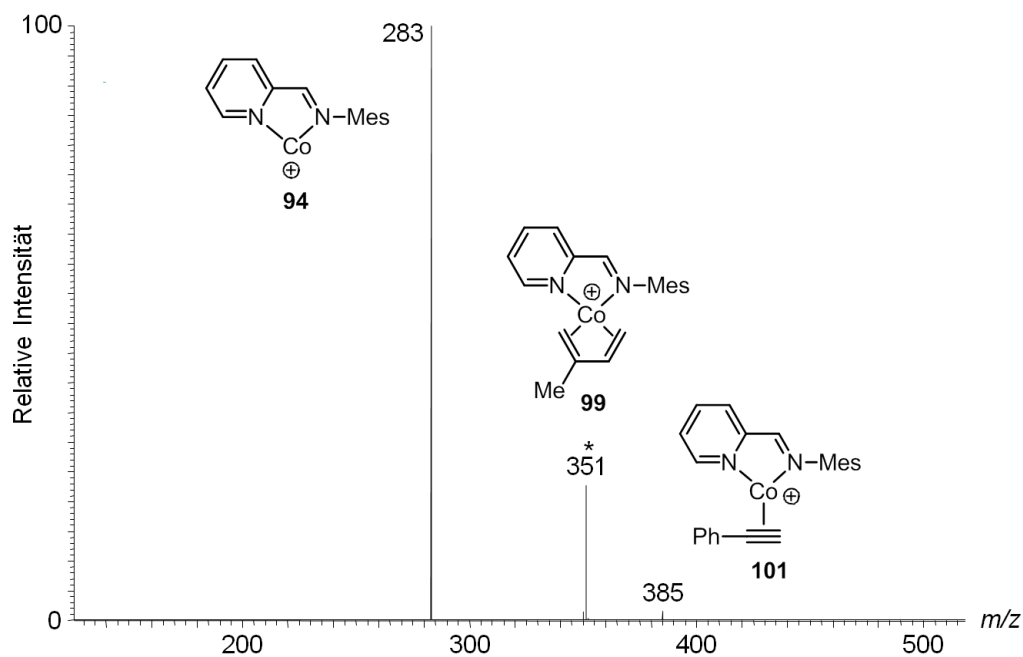


Abbildung XIVa. MS^3 -Produkt-Ionen-Experiment von $[\text{Co(I)}(\text{Imin})(\text{Isopren})]^+$ (**99**, m/z 351) in Gegenwart von Isopren und Phenylacetylen in der LTQ. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

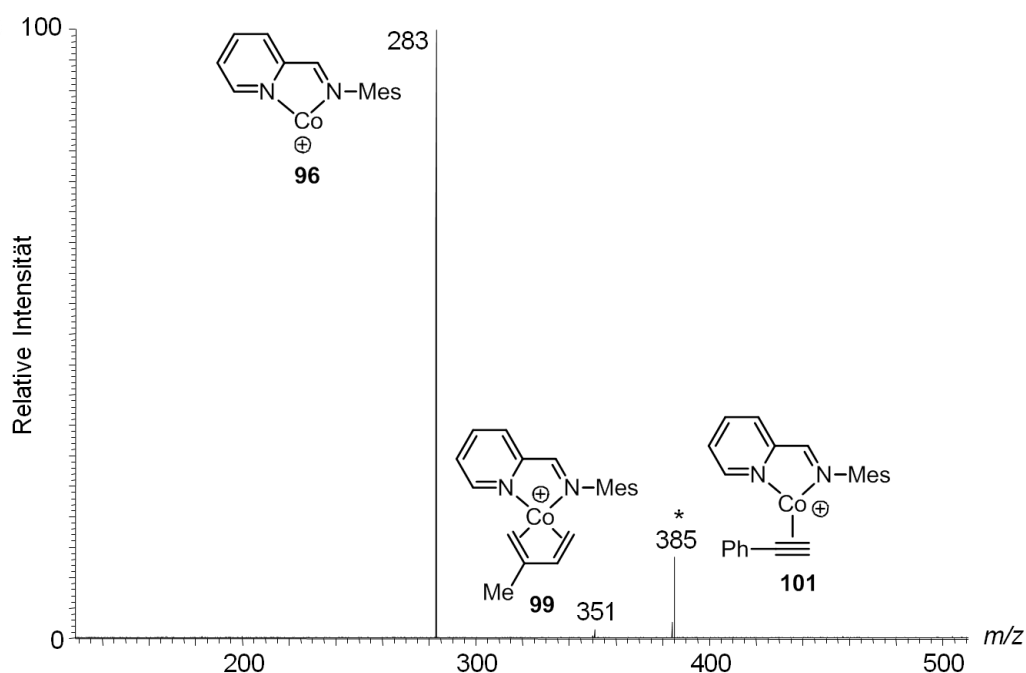


Abbildung XIVb. MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Imin)(Ph-acetylen)]⁺ (**101**, m/z 385) in Gegenwart von Isopren und Phenylacetylen in der LTQ. Das Vorläufer-Ion ist mit einem Stern markiert und wurde monoisotopisch selektiert.

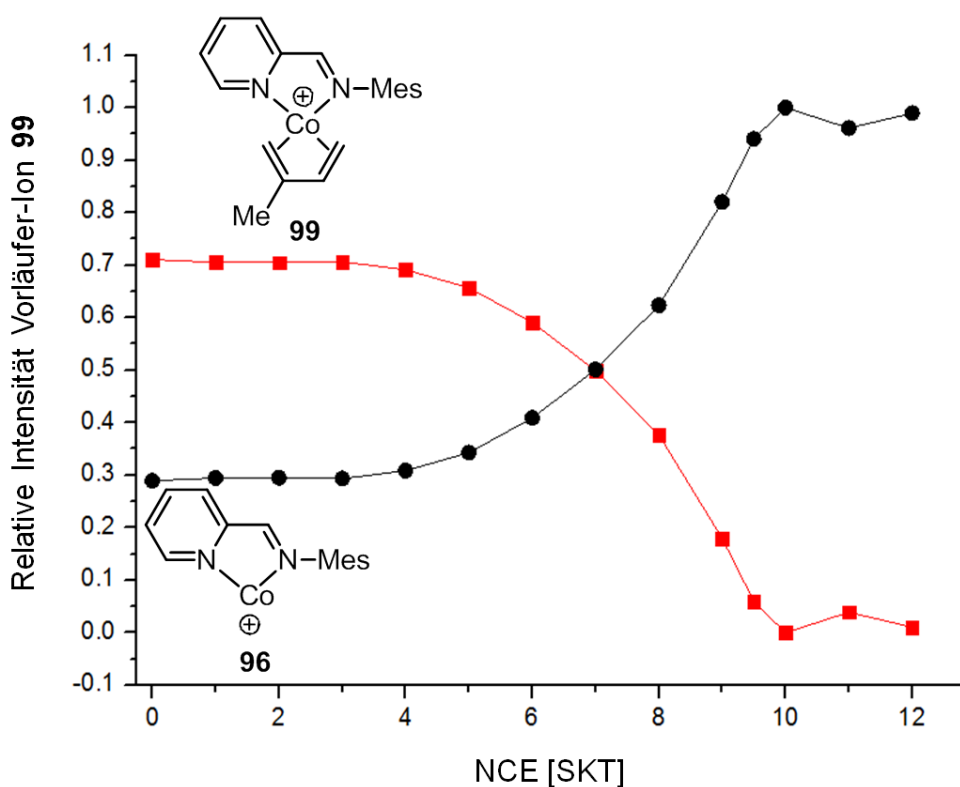


Abbildung XVa. Energieaufgelöstes MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Imin)(Isopren)]⁺ (**99**), das zuvor aus IMR zwischen [Co(I)(Imin)]⁺ (**96**) und Isopren gebildet wurde (NCE = *Normalized Collision Energy*).

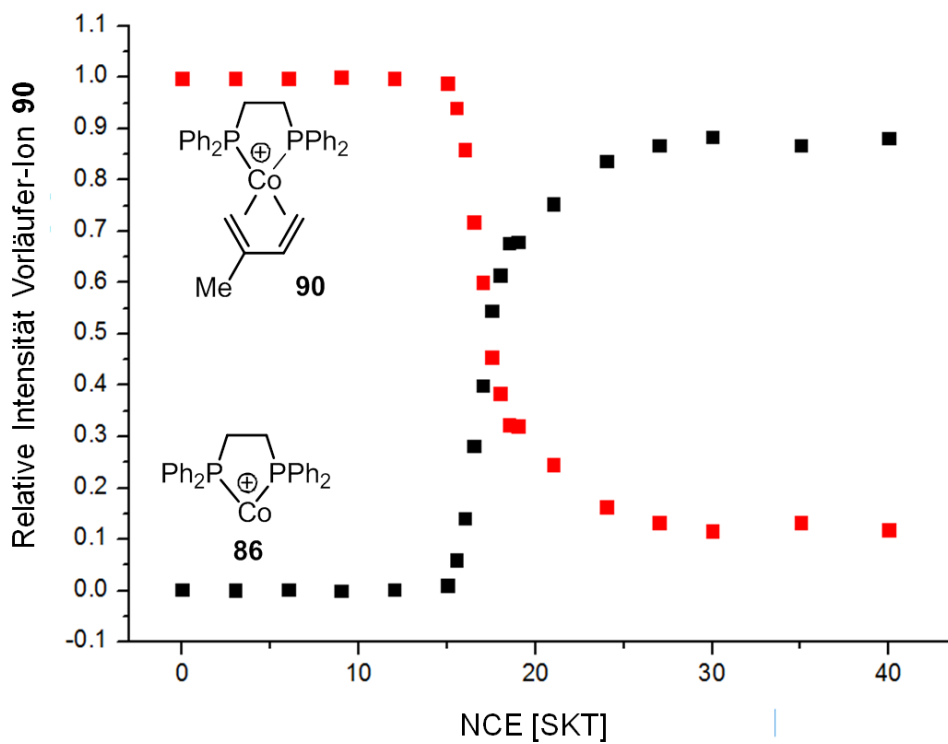


Abbildung XVb. Energieaufgelöstes MS³-Produkt-Ionen-Experiment von [Co(I)(Dppe)(Isopren)]⁺ (**90**), das zuvor aus IMR zwischen [Co(I)(Dppe)]⁺ (**86**) und Isopren gebildet wurde (NCE = *Normalized Collision Energy*).

8 Literaturverzeichnis

- (1) J. Berzelius, *Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind* (Hrsg.: W. Ostwald), Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1892**.
- (2) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, 67, 541-547.
- (3) G. Natta, G. Dallasta, G. Donegani, G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 723-729.
- (4) M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- (5) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 259-281.
- (6) H. Yamamoto (Hrsg.), *Lewis acids in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- (7) B. List, K. Maruoka (Hrsg.), *Asymmetric Organocatalysis*, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- (8) M. T. Reetz, B. List, S. Jaroch, H. Weinmann (Hrsg.), *Organocatalysis*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **2007**.
- (9) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121-1177.
- (10) L. Operti, R. Rabezzana, *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, 25, 483-513.
- (11) S. Gronert, *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, 24, 100-120.
- (12) R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469-1481.
- (13) D. A. Plattner, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 207, 125-144.
- (14) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240-2249.
- (15) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246, 64-71.
- (16) P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 898-917.
- (17) P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, 65, A972-A986.
- (18) G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 280, 383-397.
- (19) J. H. Gross, *Massenspektrometrie-Ein Lehrbuch*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.
- (20) L. Rayleigh, *Phil. Mag. J. Sci.* **1882**, 14, 184-186.
- (21) R. B. Cole, *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 763-772.
- (22) D. Duft, T. Achtzehn, R. Müller, B. A. Huber, T. Leisner, *Nature* **2003**, 421, 128.
- (23) P. Kebarle, *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 804-817.
- (24) N. Felitsyn, M. Peschke, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 219, 39-62.
- (25) J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3871-3894.
- (26) G. J. Van Berkel, V. Kertesz, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 5510-5520.
- (27) A. Makarov, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1156-1162.
- (28) A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Baischun, O. Lange, K. Strupat, S. Horning, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2113-2120.
- (29) A. Makarov, *54th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Seattle, USA, 2006.
- (30) R. H. Perry, R. G. Cooks, R. J. Noll, *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, 27, 661-699.
- (31) K. H. Kingdon, *Phys. Rev.* **1923**, 21, 408-418.
- (32) LTQ Orbitrap XL - Hardware Manual, *Thermo Fisher*, **2007**.
- (33) W. Paul, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 739-748.
- (34) P. H. Dawson, *Mass Spectrom. Rev.* **1986**, 5, 1-37.
- (35) D. J. Douglas, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 937-960.
- (36) M. Kellmann, M. Pinkse, T. Moehring, P. Verhaert, *55th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Indianapolis, USA, 2007.
- (37) R. A. Yost, C. G. Enke, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1251A-1264A.
- (38) B. A. Thomson, D. J. Douglas, J. J. Corr, J. W. Hager, C. L. Jolliffe, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1696-1704.

- (39) J. Bordas-Nagy, K. R. Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1990**, *100*, 105-131.
- (40) J. M. Wells, S. A. McLuckey in *Encyclopedia of Mass Spectrometry: Theorie and Ion Chemistry, Collisional Actication and Dissociation: Methodology*, Band 1 (Hrsg.: P. B. Armentrout), Elsevier, Amsterdam, **2003**, S. 441-451.
- (41) J. C. Schwartz, M. W. Senko, J. E. P. Syka, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 659-669.
- (42) J. W. Hager, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 512-526.
- (43) W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.* **1953**, *8A*, 448-450.
- (44) R. E. March, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1543-1554.
- (45) W. A. Donald, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, *24*, 811-815.
- (46) B. A. Collings, J. M. Campbell, D. M. Mao, D. J. Douglas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 1777-1795.
- (47) B. A. Thomson, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 499-505.
- (48) R. G. Cooks, R. E. Kaiser, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 213-219.
- (49) M. W. Senko, J. B. Cunniff, A. P. Land, *46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Orlando, Florida, 1998.
- (50) L. L. Lopez, P. R. Tiller, M. W. Senko, J. C. Schwartz, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 663-668.
- (51) V. H. Wysocki, H. I. Kenttämä, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1987**, *75*, 181-208.
- (52) J. V. Olsen, J. C. Schwartz, J. Griep-Raming, M. L. Nielsen, E. Damoc, E. Denisov, O. Lange, P. Remes, D. Taylor, M. Splendore, E. R. Wouters, M. Senko, A. Makarov, M. Mann, S. Horning, *Mol. Cell. Proteomics* **2009**, *8*, 2759-2769.
- (53) K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 93-147.
- (54) P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832-2847.
- (55) T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384-3396.
- (56) D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Dobler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6235-6245.
- (57) R. W. Vachet, J. A. R. Hartman, J. H. Callahan, *J. Mass Spectrom.* **1998**, *33*, 1209-1225.
- (58) M. Y. Combariza, R. W. Vachet, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 813-825.
- (59) M. Y. Combariza, A. M. Fahey, A. Milshteyn, R. W. Vachet, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *244*, 109-124.
- (60) K. L. Vikse, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *Organometallics* **2012**, *31*, 7467-7475.
- (61) M. P. Irion, A. Selinger, R. Wendel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1990**, *96*, 27-47.
- (62) R. Wesendrup, C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 608-613.
- (63) P. Mourgues, A. Ferhati, T. B. McMahan, G. Ohanessian, *Organometallics* **1997**, *16*, 210-224.
- (64) D. Schröder, R. Wesendrup, R. H. Hertwig, T. K. Dargel, H. Grauel, W. Koch, B. R. Bender, H. Schwarz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2608-2615.
- (65) A. A. Aksenov, C. S. Contreras, D. E. Richardson, J. R. Eyler, *Organometallics* **2007**, *26*, 478-488.
- (66) T. G. Spence, T. D. Burns, L. A. Posey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 139-144.
- (67) M. A. Henderson, S. Kwok, J. S. McIndoe, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 658-666.
- (68) M. A. Henderson, J. W. Luo, A. Oliver, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2011**, *30*, 5471-5479.
- (69) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313-344.
- (70) Y. M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11424-11431.
- (71) C. H. Depuy, S. Gronert, A. Mullin, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8650-8655.
- (72) S. Gronert, C. H. Depuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4009-4010.
- (73) E. R. Lovejoy, R. R. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2309-2315.
- (74) C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2454-2464.
- (75) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14055-14062.

- (76) D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 729-738.
- (77) D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087-5090.
- (78) S. Gronert, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 845-848.
- (79) D. G. Harman, S. J. Blanksby, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3495-3503.
- (80) A. E. P. M. Sorrilha, L. S. Santos, F. C. Gozzo, R. Sparrapan, R. Augusti, M. N. Eberlin, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7009-7020.
- (81) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685-2689.
- (82) J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1430-1434.
- (83) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- (84) M. A. O. Volland, C. Adlhart, C. A. Kiener, P. Chen, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4621-4632.
- (85) K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458.
- (86) P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 974-980.
- (87) D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1718-1719.
- (88) W. C. Clodfelter, E. H. Wong, K. A. Hay, S. Gronert, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *305*, 40-44.
- (89) A. E. Fagin, G. Wang, M. C. Lau, S. Gronert, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1771-1773.
- (90) S. K. Koehn, S. Gronert, J. T. Aldajaei, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 676-679.
- (91) J. T. Aldajaei, S. Gronert, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *316*, 68-75.
- (92) N. J. Rijs, R. A. J. O'Hair, *Organometallics* **2012**, *31*, 8012-8023.
- (93) H. Al Sharif, K. L. Vikse, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *Organometallics* **2013**, *32*, 5416-5427.
- (94) G. N. Khairallah, C. M. Williams, S. Chow, R. A. J. O'Hair, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9462-9467.
- (95) G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 728-731.
- (96) K. Schroeter, C. A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1997**, *16*, 986-994.
- (97) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096-10115.
- (98) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11761-11772.
- (99) D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407-14416.
- (100) W. A. Donald, C. J. McKenzie, R. A. J. O'Hair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 8529-8533.
- (101) B. Butschke, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *306*, 108-113.
- (102) P. S. D. Robinson, G. N. Khairallah, G. da Silva, H. Lioe, R. A. J. O'Hair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3812-3817.
- (103) P. S. D. Robinson, T. L. Nguyen, H. Lioe, R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *330*, 109-117.
- (104) J. Roithova, J. Hrusak, D. Schröder, H. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4287-4292.
- (105) G. Innorta, L. Pontoni, S. Torroni, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 314-319.
- (106) G. Innorta, S. Torroni, A. Maranzana, G. Tonachini, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 24-31.
- (107) G. Innorta, S. Torroni, F. Basili, A. Di Fabio, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 69-74.
- (108) M. Hofmann, Skript *Computer-Chemie*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Version 07.04.2003, URL: http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/hofmann/acf_theo/cc_skript.pdf (letzter Zugriff: 14.04.2014).
- (109) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864-B871.
- (110) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133-1138.
- (111) M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457-484.
- (112) J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800-8802.
- (113) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (114) A. D. Becke, M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761-3767.

- (115) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- (116) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- (117) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- (118) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- (119) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- (120) F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
- (121) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (122) F. Coelho, M. N. Eberlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5261-5263.
- (123) M. N. Eberlin, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, *13*, 19-28.
- (124) L. S. Santos (Hrsg.), *Reactive Intermediates: MS Investigations in Solution*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- (125) L. S. Santos, L. Knaack, J. O. Metzger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *246*, 84-104.
- (126) L. S. Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 235-253.
- (127) L. P. E. Yunker, R. L. Stoddard, J. S. McIndoe, *J. Mass Spectrom.* **2014**, *49*, 1-8.
- (128) R. A. Paz-Schmidt, W. Bonrath, D. A. Plattner, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3665-3668.
- (129) C. H. Beierlein, B. Breit, R. A. Paz-Schmidt, D. A. Plattner, *Organometallics* **2010**, *29*, 2521-2532.
- (130) A. Dorcier, P. J. Dyson, C. Gossens, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, I. Tavernelli, *Organometallics* **2005**, *24*, 2114-2123.
- (131) M. A. Schade, J. E. Fleckenstein, P. Knochel, K. Koszinowski, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6848-6857.
- (132) K. Vikse, G. N. Khairallah, J. S. McIndoe, R. A. J. O'Hair, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6440-6449.
- (133) D. J. F. Bryce, P. J. Dyson, B. K. Nicholson, D. G. Parker, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2899-2905.
- (134) J. M. Basset, D. Bouchu, G. Godard, T. Karame, E. Kuntz, F. Lefebvre, N. Legagneux, C. Lucas, D. Michelet, J. B. Tommasino, *Organometallics* **2008**, *27*, 4300-4309.
- (135) R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 153-155.
- (136) D. M. Chisholm, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 364-373.
- (137) F. F. D. Oliveira, M. R. dos Santos, P. M. Lalli, E. M. Schmidt, P. Bakuzis, A. A. M. Lapis, A. L. Monteiro, M. N. Eberlin, B. A. D. Neto, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10140-10147.
- (138) A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985-6986.
- (139) N. J. Farrer, K. L. Vikse, R. McDonald, J. S. McIndoe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 733-740.
- (140) Y. Gimbert, D. Lesage, A. Milet, F. Fournier, A. E. Greene, J. C. Tabet, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4073-4075.
- (141) L. S. Santos, G. B. Rosso, R. A. Pilli, M. N. Eberlin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5809-5812.
- (142) A. Teichert, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3360-3362.
- (143) C. A. Müller, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3363-3366.
- (144) C. A. Müller, C. Markert, A. M. Teichert, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **2009**, 1607-1618.
- (145) J. Wassenaar, E. Jansen, W. J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, M. A. Siegler, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 417-421.
- (146) L. S. Santos, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 977-981.
- (147) L. S. Santos, J. O. Metzger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 898-904.
- (148) H. Y. Wang, J. O. Metzger, *Organometallics* **2008**, *27*, 2761-2766.
- (149) V. Carrasco-Sanchez, M. J. Simirgiotis, L. S. Santos, *Molecules* **2009**, *14*, 3989-4021.
- (150) N. Shankaraiah, N. Markandeya, V. Srinivasulu, K. Sreekanth, C. S. Reddy, L. S. Santos, A. Kamal, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7017-7026.
- (151) B. V. Silva, F. A. Violante, A. C. Pinto, L. S. Santos, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2011**, *25*, 423-428.
- (152) T. Regiani, V. G. Santos, M. N. Godoi, B. G. Vaz, M. N. Eberlin, F. Coelho, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6593-6595.
- (153) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- (154) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5526.
- (155) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.

- (156) E. I. Negishi, C. Coperet, S. M. Ma, S. Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365-393.
- (157) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- (158) M. Oestreich (Hrsg.), *The Mizoroki-Heck Reaction*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, United Kingdom, **2009**.
- (159) D. Mc Cartney, P. J. Guiry, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122-5150.
- (160) M. Larhed (Hrsg.), *Science of Synthesis*, Band 3: *Cross Coupling and Heck-Type Reactions*, 1. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **2012**.
- (161) X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047-9050.
- (162) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2-7.
- (163) T. Hayashi, A. Kubo, F. Ozawa, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 421-427.
- (164) M. Larhed, A. Hallberg in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Band 1 (Hrsg.: E. Negishi), Wiley-Interscience, New York, **2002**, S. 1133-1178.
- (165) J. P. Knowles, A. Whiting, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 31-44.
- (166) C. Amatore, B. Godin, A. Jutand, F. Lemaitre, *Organometallics* **2007**, *26*, 1757-1761.
- (167) R. J. Deeth, A. Smith, K. K. Hii, J. M. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3229-3232.
- (168) P. Fristrup, S. Le Quement, D. Tanner, P. O. Norrby, *Organometallics* **2004**, *23*, 6160-6165.
- (169) M. Ludwig, S. Stromberg, M. Svensson, B. Akermark, *Organometallics* **1999**, *18*, 970-975.
- (170) R. C. Larock, W. H. Gong, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 407-408.
- (171) F. Julia-Hernandez, A. Arcas, J. Vicente, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7780-7786.
- (172) P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824-889.
- (173) W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3558-3563.
- (174) W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, S. Penco, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1481-1486.
- (175) A. Ashimori, B. Bachand, M. A. Calter, S. P. Govek, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488-6499.
- (176) K. Karabelas, C. Westerlund, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3896-3900.
- (177) R. Grigg, V. Loganathan, V. Santhakumar, V. Sridharan, A. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 687-690.
- (178) K. S. A. Vallin, M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4340-4343.
- (179) T. D. Fernandes, B. G. Vaz, M. N. Eberlin, A. J. M. da Silva, P. R. R. Costa, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7085-7091.
- (180) A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514-2518.
- (181) A. H. L. Machado, H. M. S. Milagre, L. S. Eberlin, A. A. Sabino, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3277-3281.
- (182) C. D. Buarque, V. D. Pinho, B. G. Vaz, M. N. Eberlin, A. J. M. da Silva, P. R. R. Costa, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2062-2067.
- (183) A. Vasseur, D. Harakat, J. Muzart, J. Le Bras, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5751-5758.
- (184) J. M. Brown, K. K. Hii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 657-659.
- (185) K. K. Hii, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 984-987.
- (186) F. Maassarani, M. Pfeffer, G. Leborgne, D. Grandjean, *Organometallics* **1986**, *5*, 1511-1513.
- (187) J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. A. Garcia-Lopez, *Organometallics* **2010**, *29*, 4320-4338.
- (188) B. Clique, C. H. Fabritius, C. Couturier, N. Monteiro, G. Balme, *Chem. Commun.* **2003**, 272-273.
- (189) E. M. Beccalli, G. Brogini, M. Martinelli, N. Masciocchi, S. Sottocornola, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4521-4524.
- (190) M. Oestreich, P. R. Dennison, J. J. Kodanko, L. E. Overman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1439-1442.
- (191) B. J. Burke, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16820-16833.

- (192) K. L. Vikse, M. A. Henderson, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7412-7414.
- (193) K. L. Vikse, Z. Ahmadi, C. C. Manning, D. A. Harrington, J. S. McIndoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8304-8306.
- (194) M. García-Melchor, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós in *Catalysis by Metal Complexes, Phosphorus Compounds*, Band 37 (Hrsg. M. Peruzzini, L. Gonsalvi), Springer, Dordrecht, Niederlande, **2011**, S. 57-84.
- (195) D. L. Dodds, M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1660-1671.
- (196) G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1073-1076.
- (197) W. Rauf, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8430-8440.
- (198) M. Casey, J. Lawless, C. Shirran, *Polyhedron* **2000**, 19, 517-520.
- (199) M. Buback, T. Perkovic, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2375-2382.
- (200) A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *Kinetics and Catalysis* **2001**, 42, 800-804.
- (201) D. Tanaka, S. P. Romeril, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10323-10333.
- (202) K. C. Kong, C. H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6313-6315.
- (203) W. A. Herrmann, C. Brossmer, T. Priermeier, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 97-108.
- (204) B. E. Segelstein, T. W. Butler, B. L. Chenard, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 12-13.
- (205) M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, 1101-1102.
- (206) D. K. Morita, J. K. Stille, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8576-8581.
- (207) F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12441-12453.
- (208) V. V. Grushin, *Organometallics* **2000**, 19, 1888-1900.
- (209) T. Runzi, U. Tritschler, P. Roesle, I. Gottker-Schnetmann, H. M. Möller, L. Caporaso, A. Poater, L. Cavallo, S. Mecking, *Organometallics* **2012**, 31, 8388-8406.
- (210) D. F. O'Keefe, M. C. Dannock, S. M. Marcuccio, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6679-6680.
- (211) S. A. Macgregor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 67-76.
- (212) R. Qian, Y. X. Liao, Y. L. Guo, H. Guo, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, 17, 1582-1589.
- (213) D. Agrawal, E. L. Zins, D. Schröder, *Chem. Asian. J.* **2010**, 5, 1667-1676.
- (214) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, 60, 98-122.
- (215) F. Fringuelli, A. Taticchi in *The Diels-Alder Reaction*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- (216) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1668-1698.
- (217) S. Kobayashi, K. A. Jorgensen (Hrsg.), *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- (218) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London, **1977**.
- (219) R. B. Woodward, R. Hoffman (Hrsg.), *The Conservation of Orbital Symmetry*, VCH, Weinheim, **1970**.
- (220) S. J. Paik, S. U. Son, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **1999**, 1, 2045-2047.
- (221) B. Wang, P. Cao, X. M. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8041-8044.
- (222) S. I. Lee, Y. Park, J. H. Park, G. Jung, S. Y. Choi, Y. K. Chung, B. Y. Lee, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 91-96.
- (223) K. Aikawa, S. Akutagawa, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12648-12649.
- (224) G. Hilt, J. Janikowski, W. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5204-5206.
- (225) A. Fürstner, C. C. Stimson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8845-8849.
- (226) R. Shintani, Y. Sannohe, T. Tsuji, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7277-7280.
- (227) G. Hilt, J. Janikowski, *Org. Lett.* **2009**, 11, 773-776.
- (228) Y. Du, K. Ding in *Handbook of Cyclization Reactions*, Band 1 (Hrsg.: S. Ma), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1-57.
- (229) D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 92-138.
- (230) P. A. Wender, T. E. Smith, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1255-1275.

- (231) P. Mörschel, J. Janikowski, G. Hilt, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8952-8966.
- (232) W. Hess, J. Treutwein, G. Hilt, *Synthesis* **2008**, *22*, 3537-3562.
- (233) L. Fiebig, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2010**.
- (234) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C1-C4.
- (235) K. Schroeter, C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1205-1220.
- (236) L. Fiebig, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *308*, 307-310.
- (237) H. Kobayashi, T. Sonada, K. Takuma, N. Honda, T. Nakata, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 1-22.
- (238) B. A. Patel, J. E. Dickerson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 5018-5020.
- (239) S. E. Denmark, S. M. Yang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9695-9708.
- (240) X. Franck, A. Fournet, E. Prina, R. Mahieux, R. Hocquemiller, B. Figadere, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 3635-3638.
- (241) J. C. Schwartz, *Thermo Fisher*, persönliche Kommunikation.
- (242) C. Amatore, B. Godin, A. Jutand, F. Lemaitre, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2002-2011.
- (243) L. Fiebig, N. Schlörer, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *angenommen*. DOI: 10.1002/chem.201400115.
- (244) S. Gronert, persönliche Kommunikation.
- (245) L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. C. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10485-10493.
- (246) P. Surawatanawong, Y. Fan, M. B. Hall, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1552-1563.
- (247) C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York, **1979**.
- (248) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- (249) A. G. Harrison, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 577-589.
- (250) D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 591-599.
- (251) H. Lioe, R. A. J. O'Hair, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3618-3628.
- (252) C. Collette, L. Drahos, E. De Pauw, K. Vekey, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1673-1678.
- (253) S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 461-474.
- (254) J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1-17.
- (255) M. C. Crowe, J. S. Brodbelt, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 1148-1157.
- (256) M. Schäfer, C. Schmuck, L. Geiger, M. J. Chalmers, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 33-45.
- (257) *Thermo Scientific Product Support Bulletin 104*, URL: http://www.thermoscientific.de/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_21418.pdf (letzter Zugriff: 14.04.2014).
- (258) E.-L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1253-1260.
- (259) O. V. Borisov, M. B. Goshe, T. P. Conrads, V. S. Rakov, T. D. Veenstra, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2284-2292.
- (260) K. Albert, P. Gisdakis, N. Rösch, *Organometallics* **1998**, *17*, 1608-1616.
- (261) H. von Schenck, B. Akermark, M. Svensson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2248-2253.
- (262) M. Arndt, G. Hilt, A. F. Khlebnikov, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3112-3121.
- (263) A. Dupont, J. P. Gisselbrecht, E. Leize, L. Wagner, A. Vandorselaer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6083-6086.
- (264) B. L. Boys, M. C. Kuprowski, J. J. Noel, L. Konermann, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4027-4034.
- (265) G. J. Van Berkel, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1586-1593.
- (266) G. J. Van Berkel, F. M. Zhou, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3408-3415.
- (267) R. Martinez-Alvarez, M. Gomez-Gallego, I. Fernandez, M. J. Mancheno, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 4647-4654.

- (268) K. Hiraoka, K. Aizawa, K. Murata, S. Fujimaki, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **1995**, *41*, 77-83.
- (269) C. A. Schalley, C. Verhaelen, F. G. Klarner, U. Hahn, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 477-480.
- (270) F. Dreiocker, J. Oomens, A. J. H. M. Meijer, B. T. Pickup, R. F. W. Jackson, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1203-1213.
- (271) M. Thevis, M. Kohler, N. Schlörer, W. Schänzer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 151-158.
- (272) B. A. Perera, M. P. Ince, E. R. Talaty, M. J. Van Stipdonk, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 615-622.
- (273) S. Kölliker, M. Oehme, L. Merz, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 2117-2126.
- (274) K. Lemr, M. Holcapek, P. Jandera, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 1878-1879.
- (275) G. Hilt, W. Hess, T. Vogler, C. Hengst, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5170-5181.
- (276) G. Hilt, T. Vogler, W. Hess, F. Galbiati, *Chem. Commun.* **2005**, 1474-1475.
- (277) S. E. Tichy, K. K. Thoen, J. M. Price, J. J. Ferra, C. J. Petucci, H. I. Kenttämä, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2726-2733.
- (278) S. Osburn, J. D. Steill, J. Oomens, R. A. J. O'Hair, M. van Stipdonk, V. Ryzhov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 873-879.
- (279) F. Falvo, L. Fiebig, M. Schäfer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354*, 26-32.
- (280) A. Revesz, P. Milko, J. Zabka, D. Schröder, J. Roithova, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1246-1252.
- (281) G. Hilt, S. Lüers, *Synthesis* **2002**, *5*, 609-618.
- (282) R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119-5121.
- (283) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- (284) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- (285) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- (286) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- (287) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (288) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104.
- (289) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
- (290) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- (291) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535-9538.
- (292) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511-518.
- (293) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103-107.
- (294) J. Janikowski, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2006**.

9 Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional	FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
2D	zweidimensional	g	Gramm
3D	dreidimensional	GC	Gaschromatographie
abs.	absolutiert	gef.	Gefunden
API	<i>Atmospheric Pressure Ionization</i>	h	RF-Hexapol, Stunde
APT	<i>Attached Proton Test</i>	Hal	Halogen
Äq.	Äquivalent(e)	HCD	<i>Higher Collision Energy Dissociation</i>
Ar	Aryl	H-ESI	<i>Heated Electrospray Ionization</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
ber.	berechnet	HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
Bu	Butyl	HR	<i>High Resolution</i>
CID	<i>Collision-Induced Dissociation</i>	Hz	Hertz
cm	Zentimeter	ICR	Ionzyklotronresonanz
COSY	Korrelationspektroskopie	IEM	<i>Ion Evaporation Model</i>
CRM	<i>Charged Residue Model</i>	Imin	<i>N-Mesityl-2-pyridylmethanimin</i>
Cy	Cyclohexyl	IMR	Ion/Molekül-Reaktion(en)
CyHex	Cyclohexan	Int	Intensität
Da	Dalton	IR	Infrarot
DAR	Diels-Alder-Reaktion	K	Kelvin
Db	Dibenzylidenaceton	kcal	Kilokalorie
DC	Dünnschichtchromatographie	kV	Kilovolt
Depe	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan	LC	<i>Liquid Chromatography</i>
DFT	Dichte-Funktional-Theorie	LR	<i>Low Resolution</i>
DMB	2,3-Dimethylbutadien	LtQ	Linear Quadrupol Ion Trap
Dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	M	Molar [g/mol]
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	<i>m-</i>	<i>meta-</i>
Dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan	m	Meter
EDG	<i>Electron Donating Group</i>	mbar	Millibar
ESI	Elektrosprayionisierung	Me	Methyl
Et	Ethyl	MeCN	Acetonitril
EtOAc	Ethylacetat	Mes	Mesitylen
eV	Elektronenvolt	mg	Milligramm
EWG	<i>Electron Withdrawing Group</i>	MHR	Mizoroki-Heck-Reaktion
FS	<i>Fused Silica</i>		
FT	Fourier-Transformation		
Fu	Furyl		

MHz	Megahertz	Q	Quadrupol
min	Minute	q	RF-Quadrupol
ml	Milliliter	QIT	<i>3D-Quadrupol Ion Trap</i>
mm	Millimeter	red. El.	reduktive Eliminierung
mmol	Millimol	RF	Radiofrequenz
mmu	<i>milli mass unit</i>	R _f	Retentionsfaktor
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer	ROM	Ring-öffnende Metathese
ms	Millisekunde	ROMP	Ring-öffnende Metathese- Polymerisation
MsCl	Methansulfonylchlorid	RT	Raumtemperatur
mTorr	Millitorr	s	Sekunde
NCE	<i>Normalized Collision Energy</i>	S	Solvens
nm	Nanometer	SKT	Skalenteile
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	sl	Standardliter
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>	THF	Tetrahydrofuran
o	RF-Oktapol	TOCSY	<i>Total Correlation Spectroscopy</i>
<i>o-</i>	<i>ortho-</i>	Tol	Tolyl
OTf	Trifluormethansulfonat	T _s	Siedepunkt
ox. Add.	oxidative Addition	U	Umdrehungen
<i>p-</i>	<i>para-</i>	UV/Vis	<i>Ultraviolet/Visible</i>
Ph	Phenyl	V	Volt
Phen	Phenanthrolin	VE	Valenzelektronen
ppm	<i>parts per million</i>	μl	Mikroliter
Pr	Propyl	μm	Mikrometer

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater PD Dr. Mathias Schäfer für die ausgezeichnete und intensive Betreuung dieser Arbeit. Durch zahlreiche fachliche Diskussionen, den Aufbau wichtiger Kooperationen sowie die Unterstützung bei der Teilnahme an internationalen Tagungen hat er mich in der Zeit meiner Promotion maßgeblich unterstützt und gefördert.

Prof. Dr. Hans-Günther Schmalz sei für seine hilfreichen fachlichen Anregungen und die Bereitstellung der hervorragenden experimentellen Rahmenbedingungen am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln gedankt.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Christoph Schalley von der Freien Universität Berlin für die Übernahme des Drittgutachtens.

Bei Prof. Dr. Klaus Meerholz des Instituts für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln bedanke ich mich für die Möglichkeit, die Experimente mit qualitativer Neutralreagenz-Einleitung am LTQ Orbitrap-Massenspektrometer seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können.

Ich danke auch unseren Kooperationspartnern der Philipps-Universität Marburg, Prof. Dr. Gerhard Hilt, Prof. Dr. Gernot Frenking, Dr. Martin Schwarzer und Dipl.-Chem. Julian Kuttner für die fruchtbare Zusammenarbeit im Bereich der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion.

Ein besonders herzlicher Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Schmalz, insbesondere meinem aktuellen und ehemaligen Laborkollegen Francesco Falvo und Dr. Frank Dreiocker, sowie meinen Kollegen Persefoni Thomopoulou, Sohajl Movahhed, Nils Hülsken und Arne Soicke. Danke nicht nur für viele Anregungen und Gespräche und das Korrekturlesen meiner Dissertation, sondern auch für die freundschaftliche Atmosphäre im Institut und die erholsamen Pausen am Kaffee- und Kickertisch.

Michael Neihls danke ich für seine kompetente Unterstützung beim Lösen verschiedenster instrumenteller Probleme und für die gute kollegiale Zusammenarbeit während der gesamten Zeit meiner Promotion.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie bedanken, die auf unterschiedlichste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich denke dabei vor allem an Dietmar Rutsch, sowie an Herbert Hartmann, Peter Küpper und das Team der Werkstatt, die mir bei der instrumentellen Realisierung der Neutralreagenz-Einleitung vielfach geholfen haben. Daniela Naumann bin ich für die freundliche Hilfestellung bei NMR-

Messungen dankbar. Danke außerdem an unsere Sekretärin Anja Bitners und an Ingo Müller und Hans-Joachim Pauli von der Chemikalienausgabe.

Dem Cusanuswerk danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums von März 2011 bis April 2014.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und Veronika Danke sagen, die immer für mich da waren.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von den vorne angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von PD Dr. Mathias Schäfer betreut worden.

.....
Köln, den

.....
Lukas Fiebig

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Lukas Fiebig
Geburtsdatum: 07.11.1984
Geburtsort: Soest
Nationalität: deutsch

Ausbildung

09/1995 - 06/2004 **Gymnasium**, Conrad-von-Soest-Gymnasium
10/2005 - 07/2010 **Studium**, Diplom-Chemie, Universität zu Köln
10/2008 - 02/2009 **Forschungsaufenthalt**, Monash University, Melbourne, Australien in der Arbeitsgruppe von Prof. Glen Deacon. Arbeiten zum Thema „*Neue bimetallische Quinolinolat-Komplexe mit Seltenerd- und Übergangsmetallen*“.
01/2010 - 07/2010 **Diplomarbeit**, Universität zu Köln, Arbeitsgruppe von PD Dr. Mathias Schäfer. Arbeiten zum Thema „*Massenspektrometrische Untersuchung homogener Übergangsmetall-Katalysatoren in der Gasphase*“.
09/2010 - 05/2014 **Doktorarbeit**, Universität zu Köln, Arbeitsgruppe von PD Dr. Mathias Schäfer. Arbeiten zum Thema „*Mechanistische Studien zur Mizoroki-Heck- und zur Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion mithilfe massenspektrometrischer Methoden*“.
10/2012 - 12/2012 **Praktikum**, Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG. Arbeiten zum Thema „*Entwicklung einer robusten UPLC-HRMS^E-Methode zur instrumentellen Analytik eines Peptidwirkstoffs und dessen Metaboliten aus Plasma-Matrix*“.
seit 05/2014 **Postdoc-Arbeit**, Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG. Arbeiten zum Thema „*Ungerichtetes Metaboliten-Screening in komplexen biologischen Matrices mittels einer Kombination aus UPLC, Ionenmobilität, hochauflösender MS und multivariater Statistik*“.

Stipendien und Auszeichnungen

03/2008 - 07/2010 Studienstipendium beim Cusanuswerk, Bonn
06/2010 Förderpreis des Departments für Chemie, Universität zu Köln
03/2011 - 04/2014 Promotionsstipendium beim Cusanuswerk, Bonn
06/2014 Kurt-Alder-Preis des Departments für Chemie, Universität zu Köln
03/2015 Wolfgang-Paul-Promotionspreis der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie