

## Abstract

The synthesis of two novel  $\alpha$ -ketoacids bearing a charge-tag moiety was reported in this work. These compounds were brought into gas-phase by electrospray ionization, trapped in a modified quadrupole ion trap, dissociated through CID to their corresponding hydroxycarbenes and characterized by IRMPD experiments. Especially the rearrangement to its corresponding aldehyde through hydrogen tunnelling was of interest here.

By recording of kinetic measurements in the gas-phase, such rearrangement was observed for the charge-tagged quinuclidinehydroxycarbene which gave the corresponding quinuclidine carbaldehyde. The identity of the aldehyde was proven by comparison of the IRMPD spectra of the hydroxycarbene and the aldehyde, with the latter being synthesized as reference, as well as comparison with calculated spectra. The half-life of the hydroxycarbene was determined between 4–5 s. Generation of the deuterated hydroxycarbene, which did not show any tunnelling reactivity itself, gave access to the KIE possessing a value of approximately 12–13. This value and the fact that the deuterated hydroxycarbene did not show any reactivity strongly hinted towards a tunneling controlled reaction.

The trimethylammonium tagged butylhydroxycarbene was generated successfully as well in the gas-phase from 5-trimethylammonio-2-oxopentanoic acid. It was found that this hydroxycarbene barely reacts at all, forming neither an aldehyde nor an enol as found by the IR spectra. The half-life of the hydroxycarbene was not reached within 20 s, which contradicts any tunneling reactivity. These observations were furtherly confirmed through comparison of the obtained IR spectrum with calculated spectra. It was found that the hydroxycarbene was intramolecularly stabilized through a carbene-hydrogen interaction with one of the acidic protons next to the charge-tag moiety. The calculated spectra of these intramolecularly stabilized species matched the experimental spectrum well.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde von der Synthese zwei neue  $\alpha$ -Ketosäuren berichtet, welche einen sogenannten Charge-Tag tragen. Diese Verbindungen sollten in durch Electrospray-Ionisierung in die Gasphase gebracht, in einer modifizierten Quadrupolionenfalle durch CID zu ihren jeweiligen Hydroxycarbenen dissoziiert und mit Hilfe von IRMPD-Experimenten untersucht werden. Dabei lag besonderes Interesse auf der Umlagerungsreaktion, in der das Hydroxycarben zu einem Aldehyd reagiert, was durch H-Tunneln möglich ist.

Durch kinetische Messungen in der Gasphase wurde beobachtet, dass die Wasserstoffumlagerung des getaggtten Chinuclidinhydroxycarbens zum entsprechenden Chinuclidincarbalddehyd stattfindet. Die Identität des Aldehyds wurde dabei sowohl durch den Vergleich der IR-Spektren des Hydroxycarbens mit dem des Referenzaldehyds als auch durch Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen bestätigt. Die Halbwertszeit der Umlagerung konnte mathematisch bestimmt werden und lag im Bereich 4–5 s. Durch die Generierung des deuterierten Hydroxycarbens, das selbst keine Reaktivität zeigte, konnte der kinetische Isotopeneffekt bestimmt werden, welcher zwischen 12 und 13 liegt. Dieser Wert deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich bei der Umlagerung um eine Tunnelreaktion handelt.

Auch das mit einem Trimethylammonium Charge-Tag versehene Butylhydroxycarben konnte erfolgreich aus der 5-Trimethylammonio-2-oxopentansäure in der Gasphase generiert werden. In kinetischen Messungen stellte sich heraus, dass dieses Hydroxycarben bei Nahe gar nicht reagiert. Die Halbwertszeit wurde innerhalb des Messintervalls (20 s) nicht erreicht, was gegen eine Tunnelreaktion spricht. Auch konnten weder ein Enol noch ein Aldehyd durch Ion Spectroscopy nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen wurden durch einen Vergleich zwischen dem experimentellen Spektrum und quantenchemisch berechneten Strukturen bekräftigt. Außerdem konnte durch weitere Rechnungen bestimmt werden, dass das Hydroxycarben vermutlich durch intramolekulare Wechselwirkung des Hydroxycarbens mit einem der aciden Wasserstoffe die Stabilität hervorruft. Die berechneten Spektren dieser Strukturen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.