UNIVERSITÄT
GÖTTINGEN

Mikroskopische Reaktivität Metallorganischer Spezies

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Stefan Lülf

aus Rinteln

Göttingen, 2022

Betreuungsausschuss und Prüfungskommission

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Konrad Koszinowski	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Prof. Dr. Lutz Ackermann	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Prof. Dr. Franc Meyer	Institut für Anorganische Chemie

Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. Konrad Koszinowski	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Korreferent:

Prof. Dr. Lutz Ackermann	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie

Weitere Prüfungsmitglieder:

Prof. Dr. Manuel Alcarazo	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Jun.-Prof. Dr. Nadja A. Simeth	Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Prof. Dr. Dietmar Stalke	Institut für Anorganische Chemie
Dr. Holm Frauendorf	Zentrale Analytik

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2022

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Stefan Lülf, dass ich die vorliegende Dissertation

Mikroskopische Reaktivität Metallorganischer Spezies

am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Koszinowski im Zeitraum vom 01. Oktober 2018 bis zum 06. November 2022 selbstständig angefertigt und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Göttingen, 06. November 2022

Stefan Lülf

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Koszinowski für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Fragen und Probleme konnten stets in angenehmer Arbeitsatmosphäre besprochen werden, die durch seine ruhige und freundliche Art der Betreuung entstand.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. L. Ackermann für die freundlichen und zielführenden Gespräche und die Bereitschaft die Zweitkorrektur zu übernehmen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. F. Meyer, Herrn Prof. Dr. R. A. J. O'Hair und Herrn Prof. Dr. J. N. Harvey für die spannenden Diskussionen rund um mein Thema.

Den ehemaligen und aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises, Andreas, Bastian, Finn, Friedrich, Marlene, Nancy, Niklas, René, Sebastian, Thomas, Tobias, Torben und Wilbur gilt mein Dank für die netten Gespräche, den zahlreichen kleineren und größeren Gefallen und der allgemein schönen Zeit im Arbeitskreis.

Besonderen Dank gebührt Niklas für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Allen Freundinnen und Freunden gilt mein Dank für die vielen schönen zusammen verbrachten Momente. Aber auch in der schwierigsten Phase meines bisherigen Lebens wart ihr für mich da und habt mir Kraft und Trost gespendet.

Für ihre finanzielle und soziale Unterstützung gilt mein letzter Dank meiner Familie, die es mir ermöglicht hat, mich ohne Not und Zwänge frei zu entwickeln.

Veröffentlichung

Teile der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

Microscopic Reactivity of Phenylferrate Ions toward Organyl Halides
S. Lülf, L. Guo, T. Parchomyk, J. N. Harvey, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202202030.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

1.1 Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen 1

1.1.1 Mechanismen Eisen-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen 4

1.1.2 Mechanismen Cobalt-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen 13

1.1.3 Mechanismen Kupfer-vermittelter Kreuzkupplungsreaktionen 16

1.2 Ionen-Molekül-Reaktionen 19

1.3 Massenspektrometrie 23

1.3.1 Elektrospray-Ionisation 24

1.3.2 Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle 25

1.3.3 Gasmischkammer 27

1.4 Zielsetzung 29

2 Ergebnisse und Diskussion **30**

2.1 Mikroskopische Reaktivität von Organoferraten 30

2.1.1 Phenylferrate 30

2.1.1.1 Ph_4Fe^- 32

2.1.1.2 Ph_3Fe^- 33

2.1.1.3 Ph_2Fe^- 35

2.1.1.4 $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$ 41

2.1.1.5 $Ph_3Fe_2(P(p\text{–}Tol)_3)^-$ 42

2.1.1.6 $[Fe,P,Ph_3]^-$ 44

2.1.1.7 Zusammenfassung der Reaktionen der Phenylferrate mit Elektrophilen 45

2.1.2 Methylferrate 49

2.1.2.1 $Me_{10}Fe_7{}^-$ 50

2.1.2.2 $Me_{11}Fe_8{}^-$ 51

2.1.2.3 Zusammenfassung der Reaktionen von Methylferraten mit Allyliodid 51

2.2 Mikroskopische Reaktivität von Phenylcobaltaten 53

2.2.1 Ph_4Co^- 54

2.2.2 Ph_3Co^- 56

2.2.3 Ph_2Co^- 58

2.2.4 $Ph_4Co_3{}^-$ 61

2.2.5 $Ph_3Co_2PPh_3^-$ . . . 62
2.2.6 $[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$ . . . 63
2.2.7 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenylcobaltaten mit Elektrophilen . . . 64
2.3 Mikroskopische Reaktivität von Cupraten . . . 67
2.3.1 Phenyl- und Methylcuprate . . . 67
2.3.1.1 Ph_2Cu^- . . . 68
2.3.1.2 $Ph_3Cu_2^-$ . . . 69
2.3.1.3 Me_4Cu^- . . . 70
2.3.1.4 Me_2Cu^- . . . 71
2.3.1.5 $Me_3Cu_2^-$ . . . 74
2.3.1.6 $Me_4Cu_3^-$ . . . 75
2.3.1.7 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenyl- und Methylcupraten mit Elektrophilen . . . 76
2.3.2 Phenyl- und Methyllithiumcuprate . . . 79
2.3.2.1 $Ph_4LiCu_2^-$ . . . 80
2.3.2.2 $R_xLi_yCu_z^-$ . . . 80
2.3.2.3 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenyl- und Methyllithiumcuprate mit Allyliodid . . . 80

3 Synopsis **83**
3.1 Validierung der Methode . . . 83
3.2 Beobachtete Reaktionen . . . 84
3.3 Einfluss der Übergangsmetalle . . . 86
3.4 Einfluss der Oxidationsstufen . . . 87
3.5 Einfluss der Koordination . . . 89
3.6 Einfluss der Elektrophile . . . 91
3.7 Einfluss von Lithium . . . 91
3.8 Quantenchemische Berechnungen der Phenylferrate . . . 92
3.9 Katalyszezyklus . . . 95

4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick **97**
4.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen . . . 97
4.2 Ausblick . . . 99

5 Experimenteller Teil **101**
5.1 Allgemeine Probenvorbereitung . . . 101
5.2 Synthese und Konzentrationsbestimmung der Grignard-Reagenzien . . . 103

5.3 Konzentrationsbestimmung der Lithiumorganyle 104
5.4 Experimenteller Aufbau 105
5.5 Aufnahme der Massenspektren 107
5.6 Software 107
5.7 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_2 108

Literaturverzeichnis **111**

1 Einführung

1.1 Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Kreuzkupplungsreaktionen gehören heute zu den wichtigsten Reaktionsklassen der Organischen Chemie, die vielfältig in der Synthese von Medikamenten und Feinchemikalien zum Einsatz kommen.[1–3] Bei einer Kreuzkupplungsreaktion wird ein Organyl(pseudo-)halogenid RX mit einem Nukleophil (Feringa: R′Li,[4] Kumada: R′MgX,[5] Negishi: R′ZnR″,[6] Suzuki-Miyaura: R′B(OR″)$_2$,[7] Hiyama: R′SiR″$_3$[8] oder Stille: R′SnR″$_3$[9]) in der Regel mit Hilfe eines Übergangsmetallkatalysators verknüpft, sodass zwischen den beiden organischen Resten eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht (Rkt. 1.1). Heck, Negishi und Suzuki bekamen 2010 für die Entwicklung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen in der organischen Synthese den Nobelpreis für Chemie verliehen.[10]

$$\mathrm{RX} + \mathrm{R'M} \xrightarrow{\text{Kat.}} \mathrm{RR'} + \mathrm{MX} \tag{1.1}$$

Moderne Kreuzkupplungsreaktionen wurden 1972 populär, als Corriu und Kumada unabhängig von einander Nickel-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in Artikeln veröffentlichten.[5,11] Kurz darauf übernahmen Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen die Führungsrolle. Der Anteil Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen bei der Synthese von Medikamenten konnte in einer Stichprobe ausgewählter Firmen und Journalen bis 2008 mit 62% angegeben werden.[12] Mildere Reaktionenbedingungen bei der Verwendung von Palladium führten zu einer höheren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und einer erhöhten Stereoselektivität, sodass weniger Nebenprodukte gebildet und damit eine höhere Ausbeute des Kreuzkupplungsproduktes erreicht wurde.[13–15] Mitte der 90er Jahre setzte eine verstärkte Suche nach günstigen und ungiftigen Alternativen zu Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ein, da dessen Seltenheit, die Kontamination der Umwelt und des Produktes hohe Kosten verursachten.[16,17] Übergangsmetalle wie Eisen, Cobalt und Kupfer wurden zu größeren Forschungsschwerpunkten, da die Elemente in der Erdkruste häufiger vorkommen als Palladium und diese (teilweise) weniger giftig sind, was sich daran zeigt, dass sie sogar als Spurenelemente im menschlichen Körper vorkommen (Tab. 1).[18–21] Daraus

resultiert nicht nur ein geringerer Preis bei der Anschaffung des Präkatalysators, sondern auch die Hoffnung auf eine Kostensenkung durch eine weniger strenge Aufreinigung der Produkte, insbesondere beim ungiftigen Eisen, da Spuren der Metalle im Produkt verbleiben dürfen (Tab. 2).[16,22]

Tabelle 1: Vorkommen ausgewählter Übergangsmetalle in der Erdkruste und dem menschlichen Körper.[18]

Element	Vorkommen Erdkruste / ppm[18]	Vorkommen im menschlichen Körper (70 Kg) / mg[18]
Fe	56300	4200
Co	25	1.5
Cu	60	72
Pd	0.015	

Tabelle 2: Vergleich der Preise gängiger Präkatalysatoren von Eisen, Cobalt und Kupfer mit Palladium bei vergleichbarer Menge und Reinheit bei Merck.[22]

Präkatalysator	m / g[22]	Reinheit / %[22]	Preis / €[22]
$Fe(acac)_3$	10	99.9	47.5
$Co(acac)_2$	25	99.0	46.3
$Co(acac)_3$	5	99.99	56.3
$Cu(acac)_2$	10	99.9	46.3
CuBr	25	99.9	60.1
$Pd(acac)_2$	2	99.0	112

Die alternativen Katalysatoren zeigten zudem attraktive Abweichungen gegenüber den Reaktivitäten von Palladium. Die nicht oder nur schwach ausgeprägte β-Hydrid-Eliminierung

lässt Reaktionen mit Alkylhalogeniden und Alkyl-Nukleophilen zu, sodass Alkyl-Aryl und Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen in deutlich höheren Ausbeuten möglich sind.[23–29] Die verwendeten Elektrophile sind dabei nicht auf die Iodide und Bromide beschränkt, sondern auch die Chloride ließen sich umsetzen.[30–32] Die unterschiedlichen Reaktivitäten wurden bei Eisen und Cobalt damit erklärt, dass diese viel leichter Radikalreaktionen eingehen. Durch die Übertragung von einem Elektron auf das Elektrophil können diese aktiviert werden. So lassen sich auch sterisch anspruchvolle Systeme umsetzen, quartäre Kohlenstoffatome aufbauen und *in situ* gebildeten Radikale in Umlagerungen umbauen, bevor diese in das Kreuzkupplungsprodukt eingebaut werden.[33–38]

Kreuzkupplungsreaktionen mit Eisen, Cobalt und Kupfer mussten nicht erst entdeckt werden, da diese bereits vor den Veröffentlichungen von Corriu und Kumada bekannt waren, nur deutlich weniger Aufmerksamkeiten auf sich zogen.[5,11] Die erste Generation der Kreuzkupplungsreaktionen wurde 1943 von Kharasch mit der Veröffentlichung einer Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion beschrieben, der mehrere Homokupplungsreaktionen mit vielen verschiedenen Übergangsmetallen vorangegangen waren.[39,40] Um die, aus heutiger Sicht, geringen Ausbeuten zu erhöhen, wurden in den darauf folgenden Jahren vorallem die Substrate modifiziert.[41] Die harschen Bedingungen, unter denen die Katalysatoren eingesetzt wurden, verhinderten jedoch größere Fortschritte. 1971, ein Jahr bevor Corriu und Kumada die modernen Kreuzkupplungsrektionen mit Nickel erstmals beschrieben, wurden von Kochi ein Artikel mit den ersten modernen Eisen-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen veröffentlicht.[42] Damit wurde die zweite Phase der Kreuzkupplungsreaktionen eingeleitet, bei der die Katalysatoren modifiziert wurden, sodass diese unter möglichst milden Reaktionsbedingungen funktionieren.[41] Heute sind viele katalytisch aktive Systeme mit Eisen, Cobalt und Kupfer bekannt, deren aktive Spezies, mit Ausnahme von Kupfer, aber in den seltensten Fällen identifiziert werden konnte.[43–45] Die postulierten aktiven Katalysatoren unterscheiden sich in ihren Liganden, den Oxidationsstufen, der Anzahl der Metallzentren und den Reaktionen, die diese eingehen können. Die unvollständig aufgeklärten Mechanismen verhindern eine gezielte Verbesserung der vorhandenen Systeme und die Entwicklung neuer Systeme.[43,46]

Die in der Literatur postulierte Mechanismen orientieren sich großteils an der sogenannten „ klassischen“oder „kanonischen“ Kreuzkupplungsreaktion von Palladium, die sich aus den drei Teilschritten der oxidativen Addition (OA), der Transmetallierung (TM) und der reduktiven Eliminierung (RE) zusammensetzt (Abb. 1).[47–50] Während der oxidativen Addition wird die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Halogenatom gespalten und beide an das Metall addiert. Dieses wird dabei in einem Zwei-Elektronen-Schritt oxidiert.

Das nun am Metall gebundene Halogenatom wird von dem Transmetallierungsreagenz mit dessen organischen Rest substituiert. Die beiden organischen Reste können durch reduktive Eliminierung das Kreuzkupplungsprodukt freisetzen und das Metall in einem Zwei-Elektronen Schritt auf die ursprüngliche Oxidationsstufe reduzieren.

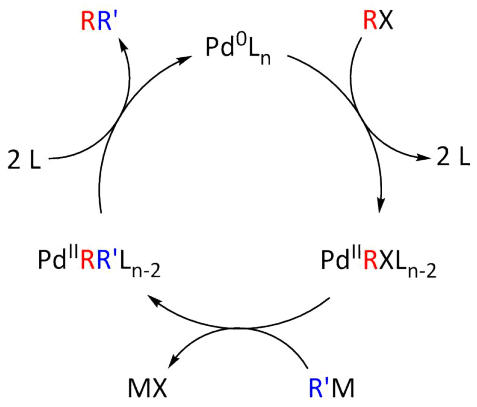


Abbildung 1: Mechanismus der „kanonischen“ Kreuzkupplungsreaktion von Palladium mit den Teilschritten der oxdiativen Addition, der Transmetallierung sowie der reduktiven Eliminierung.[47–50]

1.1.1 Mechanismen Eisen-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen

Viele der *in situ* gebildeten aktiven Spezies Eisen-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen sind bis heute unbekannt. Meist können einzelne Spezies in Lösung oder entstehende Feststoffe identifiziert werden, worauf die Annahme erfolgt, dass diese Spezies einen aktiven Part im Katalysezyklus übernehmen. Daher gibt es in der Literatur viele Katalysezyklen mit vielen verschiedenen Katalysatoren, die sich aufgrund ihrer Oxidationsstufen in vier große Katalysezyklen zusammenfassen lassen: Fe(−II)/Fe(0), Fe(0)/Fe(II), Fe(I)/Fe(III) und Fe(II)/Fe(III).[44]

Der erste in Studien veröffentlichte Mechanismus stammt von Kochi selbst und basiert auf Fe(I) als niedrigster Oxidationsstufe, obwohl auch die Oxidationsstufe 0 diskutiert wurde.[27,51] Fürstner und Cahiez bezogen sich mit ihren stark reduzierten Eisenkomplexen der Oxidationsstufe −II und 0 auf Kochis Vorarbeiten.[35,36,44] Nakamura griff die von Kochi verworfene Oxidationsstufe II auf.[52] Norrby lieferte neben weiteren Experimenten vor allem theoretische Rechnungen und prüfte die Plausibilität der postulierten Zyklen.[16,46]

Fe(−II)/Fe(0). Kochis Thematisierung der niedrigen Oxidationsstufen 0 und I motivierte Fürstner auf dem Gebiet stark reduzierter Eisenkomplexe zu forschen (Abb. 2).[44,51] Inspiriert von Bogdanovićs „anorganischen Grignard-Reagenzien“ $[Fe(MgX)_2]_n$, bei deren Herstellung aus einem Eisen(II)-Präkatalysator vier Äquivalente Grignard-Reagenz verbraucht wurden, vermutete Fürstner, dass Eisen in der Oxidationsstufe −II sich als Katalysator von Kreuzkupplungsreaktionen eignen würden.[17,44,53,54] Zwar waren diese Spezies noch nicht isoliert und damit bestätigt worden, empirische Indizien gab es jedoch aufgrund der Menge der entstehenden Gase und durch die Titration der Rückstände.[55]

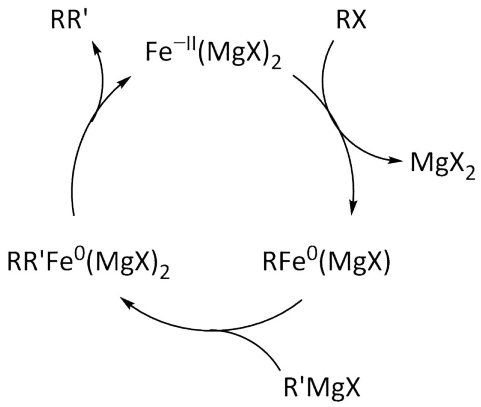


Abbildung 2: Von Fürstner vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Eisen in den Oxidationsstufen −II und 0.[44]

Leichter zugänglicher war diese Oxidationstufe durch den von Jonas veröffentlichten Eisen(−II)-Komplex $[Li(TMEDA)]_2Fe(C_2H_4)_4$, der bereits durch eine Kristallstruktur bestätigt worden war.[56–59] Fürstner führte Vergleiche dieses Komplexes mit anderen gängigen Eisenkomplexen in anderen Oxidationsstufen durch und stellte fest, dass mit dem Eisen(−II)-Präkatalysator teilweise innerhalb von Minuten höhere Ausbeuten erreicht werden konnten als mit Präkatalysatoren in anderen Oxidationsstufen, die zum Teil Stunden oder sogar Tage brauchten.[44] Wie von Fürstner auch angegeben, bleiben die Spezies des Katalysezyklusses sowie ihre Oxidationsstufen nach anfänglicher oxidativer Addition unbekannt. In diesem Mechanismus entsteht keine Eisen-Halogenid-Bindung, sodass die oxidative Addition eher einer σ-Metathese und die Transmetallierung eher einer Alkylierung entspricht.[44]

DFT-Rechnungen (engl. Density Functional Theory, DFT) von Norrby zeigten eine unvorteilhafte Thermodynamik für die reduktive Eliminierung von Eisenkomplexen, die nach der reduktiven Eliminierung in negativen Oxidationsstufen vorliegen müssten.[46] Gleichzeitig

zeigten Titrationsexperimente mit Eisen(III)-Präkatalysatoren, dass ein Großteil des Eisen in den Oxidationsstufen II und III verbleibt und immer nur ein kleiner Teil reduziert vorliegt, sodass Komproportionierungsreaktionen Eisenspezies in sehr niedrigen Oxidationsstufen schnell oxidieren sollten. So bilden sich die Eisen(−II)-Komplexe bei der Verwendung von Präkatalysatoren der Oxidationsstufe II oder III nicht schnell genug, um als aktive Spezies in Frage zu kommen.[43]

Fe(0)/Fe(II). Kochis Vorschlag von Eisen(0)-Spezies wurde von Cahiez aufgegriffen und ein Katalysezyklus erstellt, bei dem die Oxidationszahlen zwischen 0 und II wechseln (Abb. 3).[35,36] Im Gegensatz zu Palladium wird die Oxidationstufe 0 jedoch durch den Einsatz der „anorganischen Grignard-Reagenzien“ erreicht. Auch in ihrer Reaktivität unterscheiden sich die Systeme stark. Palladium kann auf Grund der Sterik sekundäre Alkylhalogenide nur sehr langsam umsetzen, im Gegensatz zu Eisen.[33–36] Erklärt wird dieser Unterschied durch eine schrittweise oxidative Addition in zwei einzelnen Ein-Elektron-Schritten (engl. single electron transfer, SET). Die erste Oxidation erfolgt durch die Übertragung eines Elektrons auf das Elektrophil, sodass dessen Bindung leichter gespalten werden kann. Durch die Bindung des organischen Restes an das Eisenzentrum erfolgt die zweite Oxidation. Danach findet die reduktive Eliminierung normal statt.

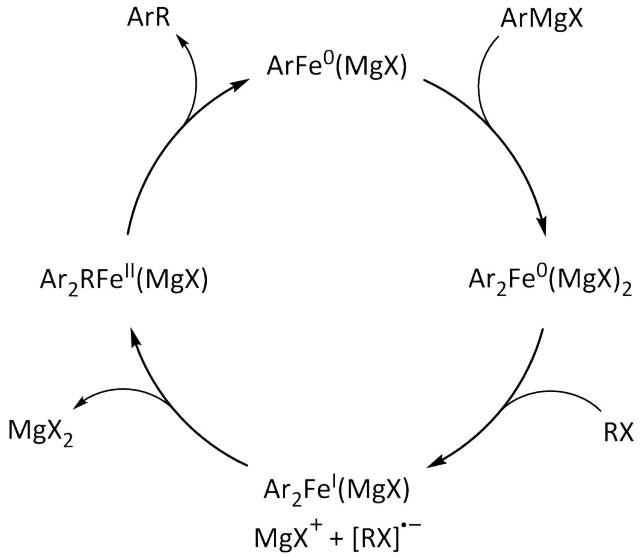


Abbildung 3: Von Cahiez vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Eisen in den Oxidationsstufen 0 und II.[35,36]

Kritik an diesen Oxidationsstufen wurde von Norrby geäußert. Die reduktive Eliminierung der zweifach vom Lösungsmittel (engl. Solvent, sol) koordinierten Fe(II)-Spezies $PhFeEt(sol)_2$ wies in DFT-Kalkulationen eine Barriere von 204 kJ/mol auf, sodass eine von dieser Spezies ausgehende reduktive Eliminierung nahezu ausgeschlossen ist.[16] Auch die oxidative Addition hatte eine leicht erhöhte Barriere im Gegensatz zu Fe(I). Norrby fand es daher unwahrscheinlich, dass Katalysatoren in diesen Oxidationsstufen die aktiven Spezies darstellen. Eine neuere Studie von Lefèvre aus dem Jahr 2021 konnte mittels ^{1}H-NMR (eng.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR), kinetischen Messungen und DFT-Rechnungen zeigten, dass Ferrate in der Oxidationsstufe 0 und Elektrophile mit elektronenziehenden-Gruppen in einer klassischen oxidativen Addition reagierten.[60] Ohne diese elektronenziehenden-Gruppen bildeten sich Ferrate in der Oxidationsstufe II, die eher radikalisch reagierten (siehe Fe(II)/Fe(III)).

Fe(I)/Fe(III). Bei der Transmetallierung von Eisen(III)-Präkatalysatoren mit MeMgBr fing Kochi die Gase Methan und Ethan auf. Aus der Menge des Homokupplungsproduktes Ethan schloss Kochi auf die Anwesenheit von Fe(I).[51] UV/VIS-Absorptionsspektren der Reaktionslösung zeigten die fast vollständige Abwesenheit von Eisen(III) und die Bildung eines neuen Komplexes. Auch hier wurde Fe(I) oder Fe(0) vermutet. Das Entstehen von Eisenkomplexen in der Oxidationsstufe II konnte durch den Vergleich der UV/VIS-Absorptionsspektren mit einer eigens dafür frisch präparierten Eisen(II)-Lösung ausgeschlossen werden. Durch anschließende Transmetallierung der Eisen(II)-Vergleichslösung konnten im Absorptionsspektrum die gleichen Banden wie von Eisen(III) ausgehend erreicht werden. Durch die systematische, schrittweise Erhöhung der Stoffmenge des Elektrophils in einer Lösung des Präkatalysators mit einem Überschuss des Grignard-Reagenzes konnte eine Kinetik erster Ordnung bezüglich des Elektrophils bestimmt werden. Umgekehrt hingegen wurde für die schrittweise Konzentrationserhöhung des Grignard-Reagenzes ein Kinetik nullter Ordnung bestimmt. Die Stoffmenge des Präkatalysators hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Kinetik, sodass die Umsetzung des Elektrophils am Metall als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Katalysezykluses identifiziert wurde. Zuerst postulierte Kochi die Entstehung eins Anions durch die Übertragung des organischen Restes des Grignard-Reagenzes auf den Eisen(I)-Komplex, wodurch die anschließende Reaktion mit dem Elektrophil durch das Ferrat erleichtert werden sollte (Abb. 4a). Bei dieser Reaktion sollte dann der neutrale Eisen(III)-Komplex mit beiden organischen Resten entstehen, der dann durch reduktive Eliminierung wieder die ursprüngliche Eisen(I)-Spezies herstellen sollte. Später übernahm Kochi die „kanonischen“ Reaktionen, bei denen der Katalysezyklus in die drei Teilschritte der oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung aufgeteilt wurde (Abb. 4b).[27]

Berrechnungen von Norrby konnten mittels Dichtefunktionaltheorie-Modellierungen zeigen, dass die oxidative Addition im Fe(I)/Fe(III)-Katalysezyklus eine hohe Barriere besitzt und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.[16,46] Die Transmetallierung verläuft über eine sehr niedrige Barriere und kann bei der Geschwindigkeitsbestimmung des Katalysezyklus vernachlässigt werden. Ebenfalls von Norrby durchgeführte Titrationen führten zu einem Hammett-Plot der eine reversible oxidative Addition ausschloss.[16] Kochis unbekannte Fe(I) Spezies wurde später von Neidig mittels Kristallstrukturanalyse als $Me_{12}Fe_8^-$ identifiziert und stimmt mit der Elektronenspinresonanz-Messung (engl. Electron Paramagnetic Resonance, EPR) von Kochi mit $S = 1/2$ überein.[61]

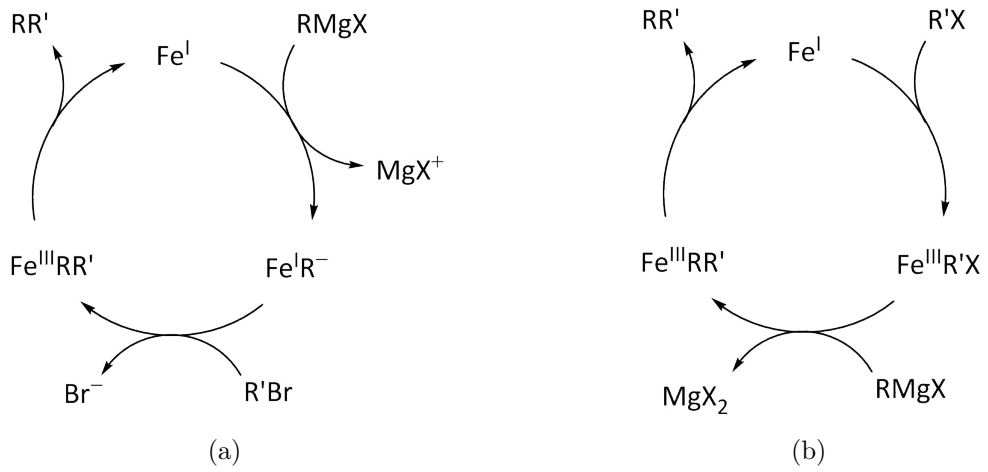


Abbildung 4: Vorgeschlagene Mechanismen der Kreuzkupplungsreaktionen mit Eisen in den Oxidationsstufen I und III von Kochi über die Bildung eines Ferrates **(a)** und später über den „kanonischen“ Mechanismus **(b)**.[27,51]

Fe(II)/Fe(III). Nakamura und Neidig führten unabhängig von einander Experimente mit $FeCl_2$(SciOPP) durch, bei dem der sterisch anspruchsvolle Bisphosphin-Ligand eine oktaedrische Koordination des Eisenzentrums verhindern soll. Der nach der Transmetallierung durch MesMgX entstehende $FeMes_2$(SciOPP)-Komplex konnte durch Absorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung nachgewiesen werden und über DFT-Rechnungen als aktiver Katalysator identifiziert werden.[52,62,63] Bei der Reaktion mit RX wird dessen Bindung homolytisch gespalten und das Halogenatom an den Komplex gebunden, wodurch das Metallzentrum zu Eisen(III) oxidiert wird (Abb. 5). Für das daraus resultierende organische Radikal gibt es nun unterschiedliche Möglichkeiten, das Kreuzkupplungsprodukt zu formen: Das Radikal reagiert mit vom Metallzentrum abgestoßenen Aryl-Radikal oder greift die Aryl-Gruppe, noch am Metallzentrum gebunden, an der *ipso*-Position an. Unwahrscheinlicher

wäre eine Bindung des Radikals an das Metall, wodurch das Kreuzkupplungsprodukt durch reduktive Eliminierung vom Eisen(IV)-Zentrum erfolgen würde. Das aus allen drei Möglichkeiten resultierende FeXArL konnte von Nakamura erneut durch Absorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung und von Neidig mit Mößbauer-Spektroskopie sowie magnetischen Röntgendichronismus-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Transmetallierung des Komplexes schließt den Fe(II)/Fe(III)-Zyklus.

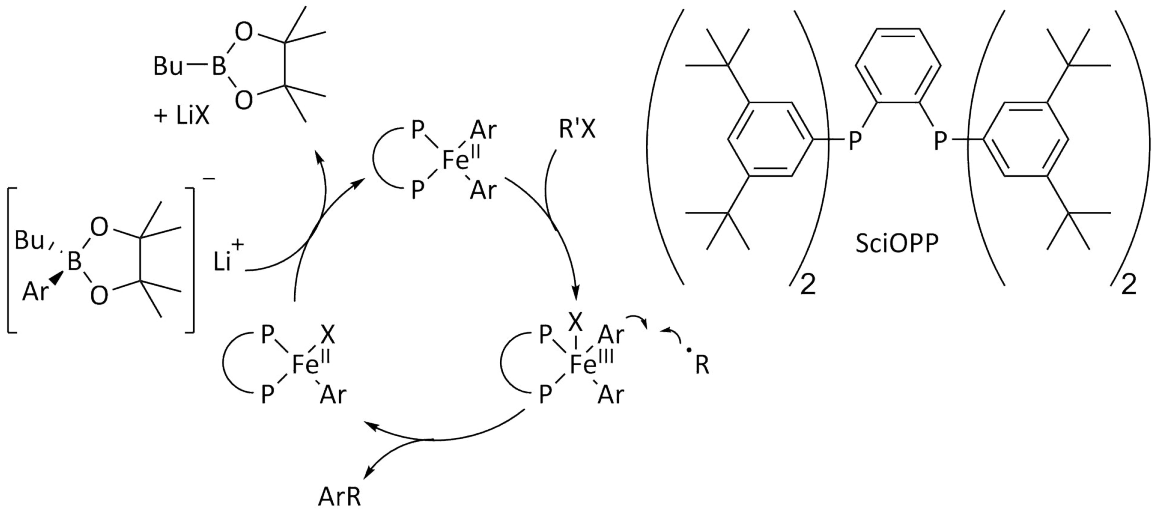


Abbildung 5: Von Nakamura vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Eisen in den Oxidationsstufen II und III.[52]

Quantenchemische Rechnungen von Gutierrez zu dem Mechanismus von Nakamura zeigten, dass Eisenatome im quartären Grundzustand bevorzugt den radikalischen Mechanismus eingehen, wohingegen Eisenatome im energetisch höher liegende Sextett Grundzustand die konzertierte oxidative Addition bevorzugten.[64] In der Literatur ist die ausgeprägte Radikalchemie von Eisen, die dieser Halogen-Abstraktion zugrunde liegt, gut dokumentiert.[65–69] Während Neidig 2015 mittels EPR-Messungen einen kleinen Teil der Probelösung als Fe(I) identifizieren konnte und diesen als Produkt der initialen Transmetallierung abtat, gibt es ebenfalls Studien, die Eisen(I) mit einem Bisphosphin-Liganden als aktive Spezies beschreiben, und auch Nakamura wechselte später auf einen Fe(I)/Fe(III)-Mechanismus.[43,63,70–72]

Ein weiterer relevanter Mechanismus wurde von Hu vorgeschlagen.[73] Für den Katalysator wurde eine Kinetik zweiter Ordnung bestimmt, sodass zwei Eisenkomplexe als aktive Einheit zusammenwirken (Abb. 6).

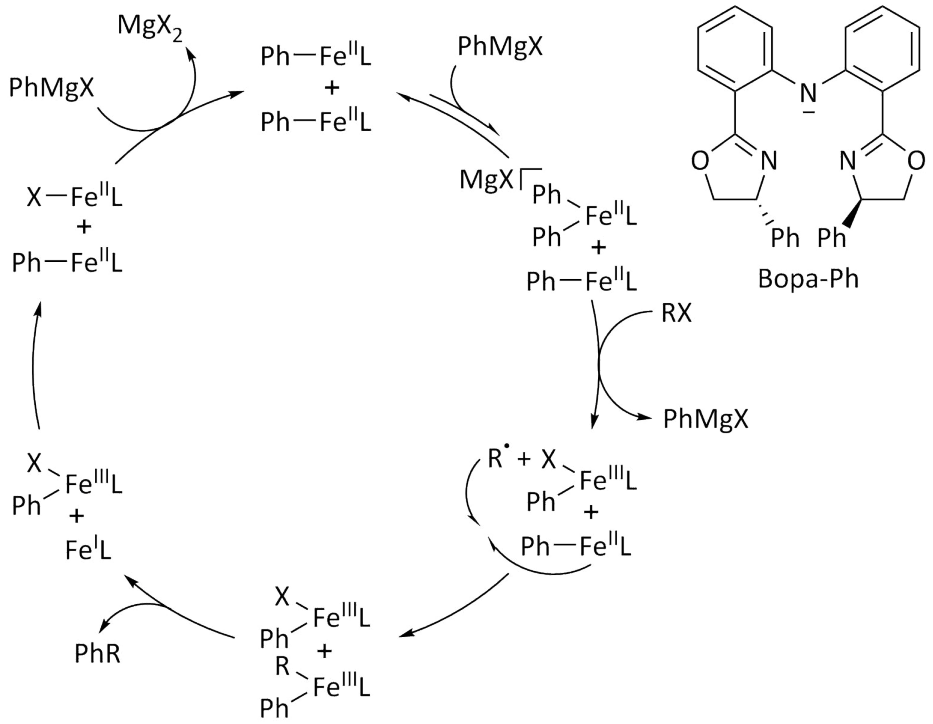


Abbildung 6: Von Hu vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit zwei Eisenkomplexen in den Oxidationsstufen II und III mit dem negativ geladenen Liganden L = Bopa-Ph.[73]

Der Präkatalysator Fe(Bopa−Ph)Cl_2 wurde mit PhMgCl reduziert und transmetalliert. Die resultierende Spezies PhFe(Bopa−Ph) reagierte mit dem Elektrophil zu langsam, sodass diese nicht die im Katalysezyklus relevante Spezies für die oxidative Addition darstellen kann. Für das Grignard-Reagenz wurde eine Kinetik erster Ordnung gemessen, sodass angenommen wurde, dass ein Ferrat entsteht und dieses mit dem Elektrophil reagiert. Für das Elektrophil wurde eine Kinetik nullter Ordnung bestimmt, sodass die Entstehung des Ferrats den Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus darstellt. Bei der Reaktion mit dem Elektrophil wurde angenommen, dass dieses homolytisch gespalten wird und das Halogenatom an das Ferrat gebunden wird, das durch die Abspaltung eines Grignard-Reagenzes wieder zum neutralen Eisenkomplex in der Oxidationsstufe III wird. Das Alkylradikal wird vom zweiten Eisenkomplex gebunden, wodurch dieser ebenfalls die Oxidationsstufe III annimmt, bevor die reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes die Oxidationsstufe auf I senkt. Die beiden Eisenkomplexe der Oxidationsstufen I und III reagieren in einer Komproportionierung durch Übertragung eines Restes miteinander.

Durch die Transmetallierung des Eisenkomplexes mit dem Halogenatom wird der Katalysezyklus geschlossen. Die Besonderheit dieses Katalysezykluses basiert vermutlich auf der Verwendung des stark gebundenen und sterisch anspruchsvollen Bopa-Ph-Liganden.

Bei der enantioselektiven Kreuzkupplungsreaktion von α-Chloroesthern mit Aryl-Grignard-Reagenzien von Nakamura wurde ebenfalls ein Mechanismus vermutet, an dem zwei Eisenkomplexe beteiligt sind. Das enantioselektive gebildet Produkt nahm mit zunehmender Konzentration des Katalysators im Verhältnis ab, zugunsten eines zyklischen Produktes, das als Racemat vorlag. Erklärt wurde die Entstehung des nicht gewünschten Produktes mit der Bindung des freien Alkyl-Restes an einen zweiten Eisenkomplex, sodass die Stereoselektivität des ersten Eisenkomplexes nach anfänglicher Halogen-Abstraktion umgangen wurde.[74] Die Suche nach aktiven Spezies ist daher nicht auf einzelne Komplexe beschränkt, sondern das Zusammenwirken mehrerer Komplexe ist möglich.[74,75]

Die Aufführung der obigen Katalysezyklen zeigt, dass viele verschiedene Spezies mit unterschiedlichen Oxidationsstufen identifiziert oder nur postuliert wurden. Ob die Komplexe aber auch tatsächlich einen aktiven Part im Katalysezyklus einnehmen, konnte nicht bewiesen werden.[44] Neben der Frage nach den Oxidationsstufen von Eisen bleibt die Frage der Elementarschritte offen. Die Oxidation des Metallzentrums könnte nach der „klassichen“ oxidativen Addition in einem Zwei-Elektronen-Schritt oder radikalisch in zwei einzelnen Ein-Elektron-Schritten an einem oder mehreren Komplexen stattfinden.[27,72] Die Untersuchung der Produkte der oxidativen Addition ist in Gegenwart des Transmetallierungsreagenzes schwierig, da die Transmetallierung eine sehr geringe Barriere aufweist und die Produkte der oxidativen Addition schnell weiter reagieren.[16,43]

Trotz des Vorteils leichter zugänglichen Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungsreaktionen mit Eisen gegenüber Palladium wird aus den gezeigten Mechanismen deutlich, dass der Fokus weiterhin stark auf den Aryl-Aryl- bzw. Aryl-Alkyl-Kreuzkupplungsreaktionen liegt.[35,36,52,73] Die arylischen-Gruppen, meist Phenylderivate mit elektronischen oder sterisch speziellen Gruppen, sind per Grignard-Reagenzien leicht zugänglich und effizient bei der Transmetallierung. Durch Zugabe eines nicht an den Reaktionen teilnehmenden Liganden können die Metallkomplexe stabilisiert oder Einfluss auf die Geometrie am Übergangsmetall genommen werden. Häufig donieren die Liganden dafür über Stickstoff- oder Phosphoratome, bei den neueren NHC-Liganden (N-Heterocyclische Carbene) über Kohlenstoffatome.[52,67,73]

Die zunehmende Zahl publizierter Kristallstrukturen von negativ geladenen Eisenkomplexen erweitert den Fokus von ausschließlich neutralen Eisenkomplexen um die Ferrate, so wie Kochi

dies in seinem ersten Katalysezyklus bereits vorgeschlagen hatte (Abb. 7).[44,51,56,57,61,76–80]

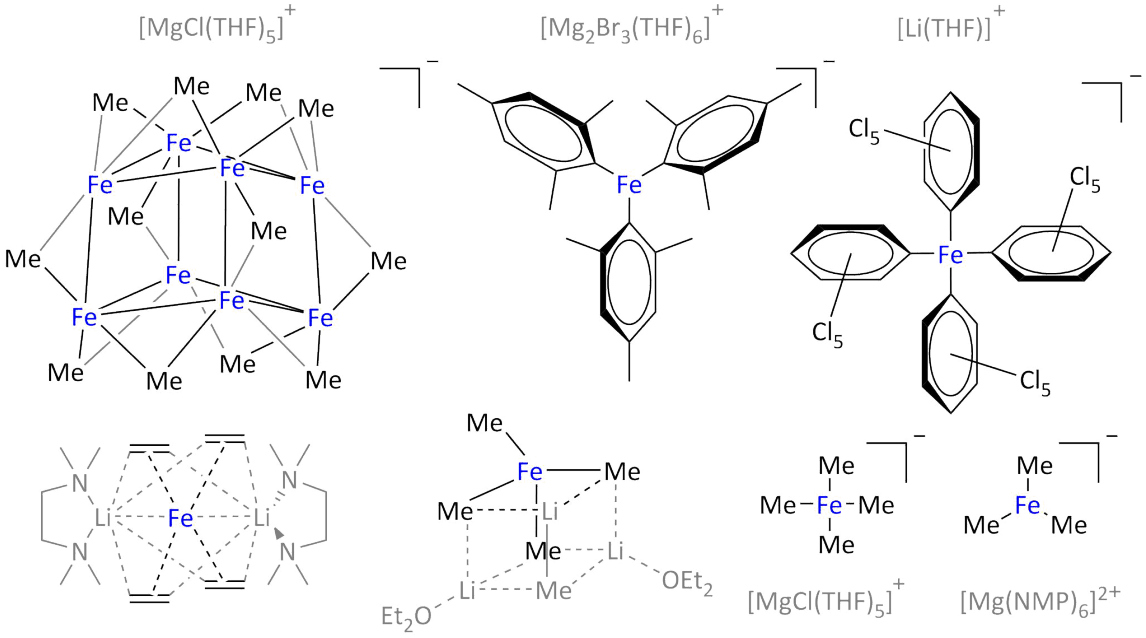


Abbildung 7: Kristallstrukturen ausgewählter Organoferrate.[44,56,57,61,76,78–83]

Im Arbeitskreis Koszinowski untersuchte Parchomyk Lösungen transmetallierter Eisen-Präkatalysatoren via Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie und beobachtete viele unterschiedliche Ferrate.[84–86] Fragmentierungsexperimente zeigten, dass homoleptische Tetraarylferrate in reduktiven Eliminierungen das Homokupplungsprodukt Biphenyl freisetzen konnten.[87] Durch die Zugabe eines Elektrophils zur Lösung, in der die Transmetallierung stattfand, konnten, nach deren Injektion ins Massenspektrometer, heteroleptische Tetraorganylferrate $Ar_3FeR'^-$ beobachtet werden. Von diesen konnten in Fragmentierungsexperimenten nicht nur das Homo- sonder auch das Kreuzkupplungsprodukt abgespalten werden.[86] Die genauen Reaktionsschritte der oxidativen Addition zur Entstehung dieser heteroleptischen Komplexe blieben jedoch aufgrund der schneller ablaufenden Transmetallierung unbekannt. Um die oxidative Addition getrennt vom Transmetallierungsreagenz untersuchen zu können, wurde das Elektrophil über eine eigens gebaute Apparatur direkt in die Gasphase einer Ionenfalle überführt. Die dortigen Massen-selektierten Ferrate reagierten mit den Elektrophilen in Ionen-Molekül-Reaktionen und ließen in ersten Experimenten die Beobachtung eines Halogentransfers zu (Rkt. 1.2).[88–90]

$$\mathrm{Ph_2Fe^- + RI \xrightarrow{IMR} Ph_2FeI^- + R^\bullet} \tag{1.2}$$

Diese Dissertation basiert auf den Ergebnissen von Parchomyk und setzt dessen Arbeit fort.

1.1.2 Mechanismen Cobalt-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen

Das Interesse an Alternativen zu Nickel- und Palladium-Katalysatoren brachte nicht nur die Forschung von Eisen-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen voran, sondern auch die Forschung an Cobalt-Katalysatoren nahm zu. Eisen- und Cobalt-Katalysatoren verhalten sich in vielen Fällen ähnlich, sowohl in ihren Oxidationsstufen, als auch in der Möglichkeit, über Radikale zu reagieren.[37,91] Der Katalysezyklus für Co(I)/(III)-Zyklus gleicht dem von Eisen, sodass dieser hier nicht noch einmal aufgeführt wird.[92,93] Für die Oxidationsstufen 0 und II werden zwei spezielle Mechanismen aufgeführt. Unterschiede gibt es bei der Oxidationsstufe −II, für die mit Cobalt noch kein Katalysezyklus aufgestellt wurde.

Co(0)/Co(I)/Co(II). Während der Kreuzkupplungsreaktion von Oshima durchlief das Elektrophil 6-Halogenhexen eine Ringbildung und wurde zum Cyclopentanmethyl-Rest (Abb. 8).[37,94] Diese Umlagerung erfolgte radikalisch, vermutlich über das 6-Halogenhexen-Radikalanion, das nach erfolgreicher Ein-Elektron-Übertragung entstand und mit der Abspaltung des Halogenids zum Hex-5-en-1-yl überging. Dieses kann in einer Ringbildung das Cyclopentanmethyl-Radikal bilden, das anschließend an den Cobalt-Katalysator bindet und in das Kreuzkupplungsprodukt eingebaut wird. Dies ist ein Beweis dafür, dass Ein-Elektron-Übertragungen nicht nur stattfinden können, sondern diese eine aktive Rolle im Katalysezyklus einnehmen, da ohne radikalische Zwischenstufe ein anderes, nicht zyklisiertes Kreuzkupplungsprodukt gebildet worden wäre. Zur Aktivierung des Cobalt(II)-Präkatalysators wurden vier Äquivalente des Grignard-Reagenzes benötigt und die entstandene Stoffmenge des Biphenyls deutete Cobalt(0) als aktive Spezies an.

Neben den Ein-Elektronen-Übertragungen bei der oxidativen Addition wurde auch vermutet, dass die Transmetallierung radikalisch ablaufen kann.[91] Hoffmann zeigte, dass die Verwendung eines Grignard-Reagenzes mit einem Stereozentrum am Magnesium-gebundenen Kohlenstoffatom bei Nickel- und Palladium-Katalysatoren zu einem Kreuzkupplungsprodukt

mit gleicher Stereochemie führte, mit Eisen und Cobalt-Katalysatoren jedoch ein Racemat entstand. Hoffmann vermutete eine Ein-Elektronen-Übertragung auf das Grignard-Reagenz, sodass dieses zum Radikal wurde und dabei die Stereochemie verloren geht. Die aktiven Spezies in diesen Fällen blieben unbekannt.

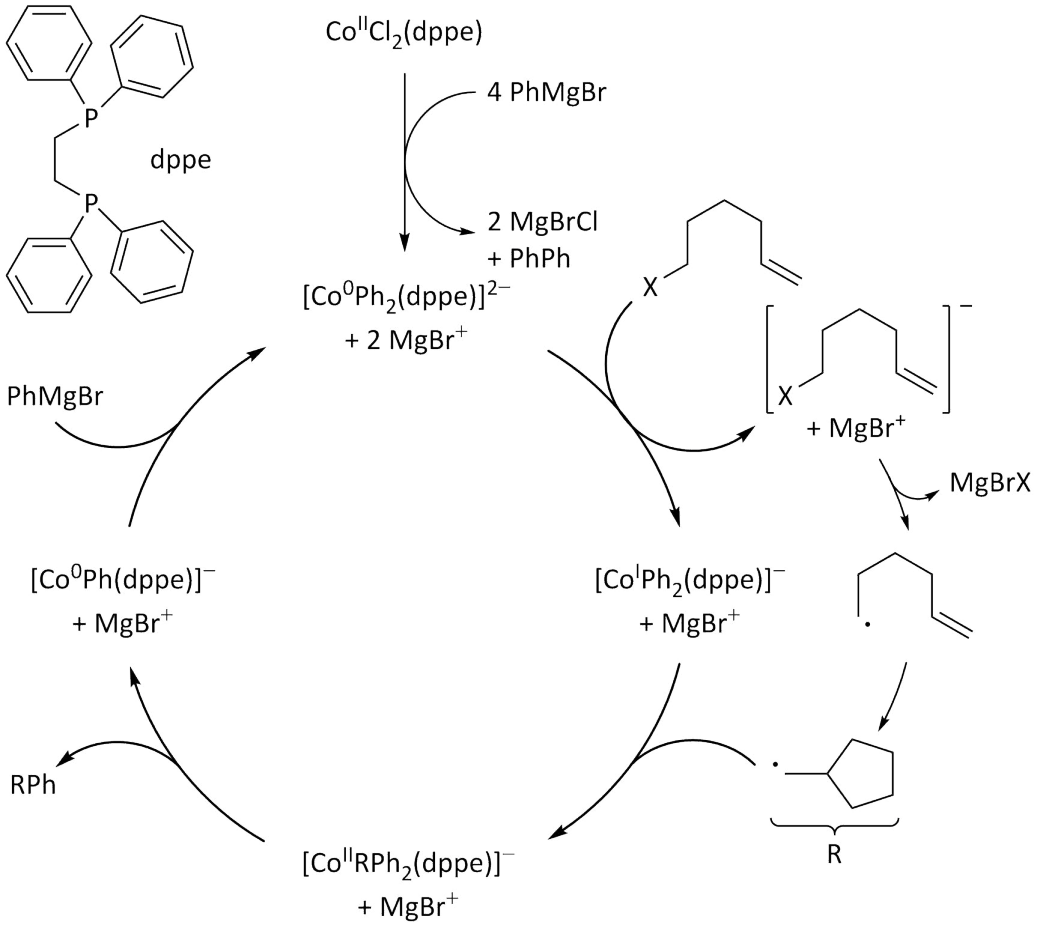


Abbildung 8: Von Oshima vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Cobalt in den Oxidationsstufen 0, I und II.[37]

Co(II)/Co(IV). Für hochselektive Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktionen nutzte Nakamura MF_2-Präkatalysatoren (M=Fe/Co/Ni, Abb. 9).[45] Durch die starke Bindung der Fluoride mit dem Metallzentrum werden diese während der Katalyse nicht transmetalliert und blockieren zusammen mit einem NHC-Liganden drei Koordinationsstellen. In Kontrollexperimenten konnte gezeigt werden, dass diese CoF_2L-Komplexe nicht mit Elektrophilen reagierten. Zuerst musste der Komplex mit dem Aryl-Grignard-Reagenz umgesetzt werden. Aus DFT-

Rechnungen ging hervor, dass durch die Koordinierung des Magnesiums an die Fluoride eine heterolytische Spaltung des Transmetallierungsreagenzes in das Kation MgX^+ und die anionische Aryl-Gruppe, die dann an den Cobaltkomplex gebunden wurde, möglich wäre. In den Rechnungen konnten die Elektrophile mit diesem Cobaltat reagieren und einen Komplex der formalen Oxidationsstufe IV, $Ar^1Ar^2CoF_2XL$, bilden. Die reduktive Eliminierung sollte von diesem hoch oxidierten Produkt beschleunigt ablaufen. Anschließend erfolgte mit der Transmetallierung die Wiederherstellung der aktiven Spezies. Die Blockierung von drei Koordinationsstellen lässt Homokupplungsreaktionen, wenn überhaupt, nur in kleinem Maß zu.

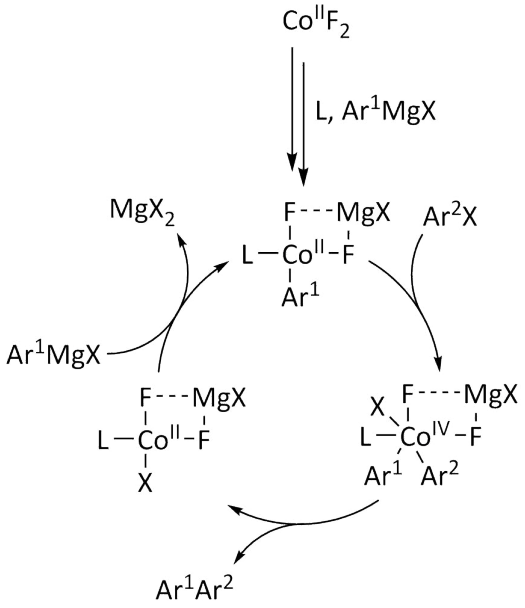


Abbildung 9: Von Nakamura vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Cobalt in den Oxidationsstufen II und IV.[45]

Auch für die Cobalt-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen bleiben große Teile des Mechanismus unbekannt und nur kleinere Schritte, bei denen alternative Wege ausgeschlossen sind, konnten identifiziert werden. Im Arbeitskreis Koszinowski hat Kreyenschmidt die Transmetallierung und oxidative Addition in Lösung sowie die reduktive Eliminierung in der Gasphase untersucht.[95,96] Ionen-Molekül-Reaktionen, um Reaktionen zwischen Cobaltaten und Elektrophilen nachzuweisen und damit aktive Spezies zu identifizieren, wurde jedoch noch nicht durchgeführt.

1.1.3 Mechanismen Kupfer-vermittelter Kreuzkupplungsreaktionen

Während Eisen und Cobalt viele Oxidationstsufen annehmen können, liegt Kupfer in der metallorganischen Chemie aufgrund der besonders stabilen d_{10}-Elektronenkonfiguration vor allem als Kupfer(I) vor.[97] In Kreuzkupplungsreaktionen wurden Kupfer(III)-Intermediate nach der oxidativen Addition vermutet und durch theoretische Rechnungen gestützt. Aufgrund der Kurzlebigkeit der Spezies konnten diese jedoch lange Zeit nicht nachgewiesen werden.[98–102] Der Nachweis quadratisch planarer Tetraorganylcuprate gelang der Arbeitsgruppe um Bertz und Ogle sowie der Arbeitsgruppe Gschwind durch Kernspinresonanzspektroskopie.[103–107]

Cu(I)/Cu(III). Durch die Bestätigung der quadratisch planaren Kupferkomplexe war die Schlussfolgerung eines Mechanismus auf Kupfer(I)- und Kupfer(III)-Basis naheliegend.[108,109] Das Kupfer(I)-Halogenid oder -Cyanid wird transmetalliert, anschließend mit der Addition des Elektrophils zu Kupfer(III) oxidiert und durch reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes wieder zum Kupfer(I)-Halogenid reduziert (Abb. 10). In einigen Fällen war es nötig, quantitative Mengen einer Base oder Fluoride einzusetzen, um das kupfergebundene Halogenatom (X=Cl, Br, I, ...) durch einen leichter zu transmetallierenden Rest zu ersetzen. Durch Experimente mit Radikaluhren konnte gezeigt werden, dass keine Radikale während des Mechanismus auftreten.[110,111]

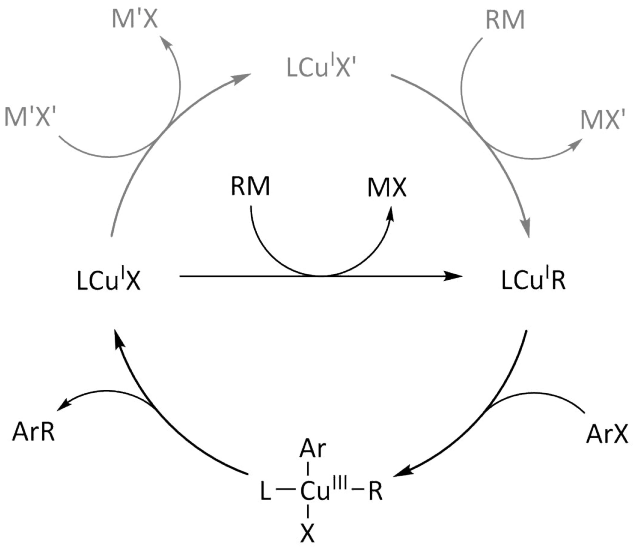


Abbildung 10: Vorgeschlagener Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit Kupfer in den Oxidationsstufen I und III.[108,109]

Die für diese quadratisch planaren Tetraorganylcuprate angenommene Oxidationsstufe III wurde später für $(CF_3)_4Cu^-$ und ähnliche Komplexe durch theoretische Rechnungen angezweifelt und Kupfer(I) mit inversem Ligandenfeld angenommen.[112–114] Anstelle einer Oxidation des Metallzentrum von Cu(I) zu Cu(III) kann das ursprüngliche Cuprat von einem positiven und einem negativen Liganden koordiniert werden. Die Oxidation fände damit am Liganden statt (Abb. 11).[113,114]

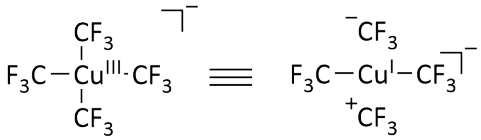


Abbildung 11: Vergleich der Bindungen in $(CF_3)_4Cu^-$.[113,114]

Cu(I) Neben der „klassichen“ Kreuzkupplungsreaktion ergibt sich die Möglichkeit für einen redox-neutralen Zyklus mit Cu(I), der auf einer S_N2-Reaktion der transmetallierten Spezies am Elektrophil basiert (Abb. 12).[115–117]

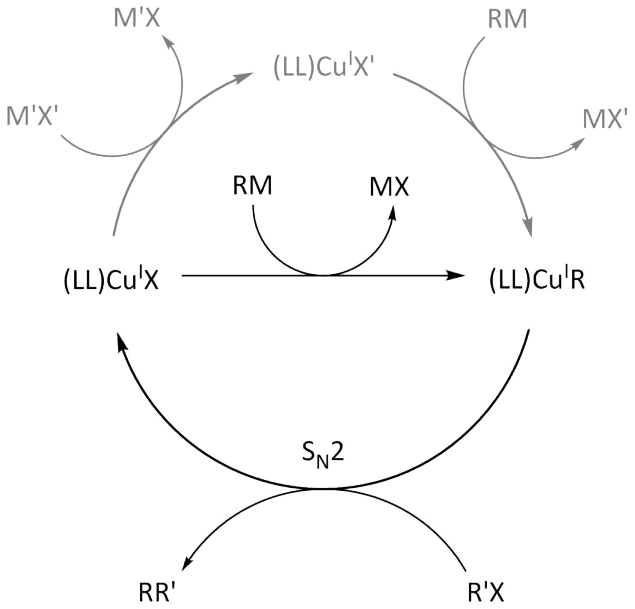


Abbildung 12: Vorgeschlagener Mechanismus der nukleophilen Substitution mit Kupfer(I).[115]

Neben dem Kreuzkupplungsprodukt entsteht ein Kupferhalogenid, dass durch Transmetallierung wieder zur aktiven Spezies überführt werden kann. Ein Austausch des Halogenatoms kann erfoderlich seien. Die Identifizierung der Spezies $[LCuI]_2$, $[LCuF]_2$ und LCuPh des Zyklus gelang Giri durch Kristallstrukturanalyse.[115] Das nach der erfolgreichen Transmetallierung entstehende Borfluorid konnte mittels NMR nachgewiesen werden.

Die Arbeiten von Putau, Weske und Auth aus dem Arbeitskreis Koszinowski dienen als Grundlage dieser Arbeit. Die Herstellung der (Lithium-)Cuprate, deren Gleichgewichte, deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen in Lösung und Fragmentierungsexperimente in der Gasphase wurden bereits mittels Massenspektrometrie untersucht.[118–122] Theoretische Rechnungen auf Grundlage der beobachteten und charakterisierten Cuprate ermöglichen Kenntnisse über deren Struktur und Reaktivität.[122] In ersten Reaktionen identifizierte O'Hair das Dimethylcuprat als aktive Spezies, da dieses in einer Ionen-Molekül-Reaktion mit Allyliodid mehrere Produkte bildete, anhand denen der Mechanismus mittels DFT-Rechnungen bestimmt werden konnte (Kap. 1.2).[123]

1.2 Ionen-Molekül-Reaktionen

Ionen-Molekül-Reaktionen von Massen-selektierten Ionen in der Gasphase erlauben die Betrachtung einzelner Reaktionen ohne störende Solvatationseffekte, Gegenionen, Gleichgewichtsreaktionen oder heterogener Anteile und erlauben Messungen von Kinetiken und Produktverteilungen, mit denen Informationen über den Mechanismen gewonnen werden können.[124–126] Durch den Vergleich der Ergebnisse der kondensierten Phase mit der Gasphase lassen sich einzelne Effekte untersuchen und charakterisieren. Zum Beispiel sind die Geschwindigkeitskonstanten bei den gut untersuchten S_N2-Reaktionen in der kondensierten Phase um die 15 Größenordnungen kleiner, da das Lösungsmittel Moleküle umschließt und deren Desolvatation viel Energie kostet.[126] Ionen-Molekül-Reaktionen sind daher ein wichtiges Forschungsgebiet, das wertvolle Informationen liefern kann. Meist wird jedoch zunächst eine Modifizierung eines kommerziellen Gerätes benötigt.[127] Laut Gronert sind bei den einfachen organischen Reaktionen die Anionen mit den Reaktionen nukleophile Substitution, Eliminierung, Kombination aus Addition und Eliminierung und Reduktionen besser untersucht als Kationen, bei denen Umlagerungen zusätzliche Produkte liefern.[124,128–130] Für Kationen wurden elektrophile aromatische Substitutionen, Zykloadditionen und Protonentransfer-Reaktionen untersucht.[124,131–133]

Die Arbeit durch Olmstead und Brauman verdient, aufgrund der Einführung des Doppelmuldenpotential für die untersuchten S_N2-Reaktionen, eine kurze Betrachtung, da dieses allgemein für alle Gasphasenreaktionen des Typs $A + B \longrightarrow C + D$ gilt (Abb. 13).[128]

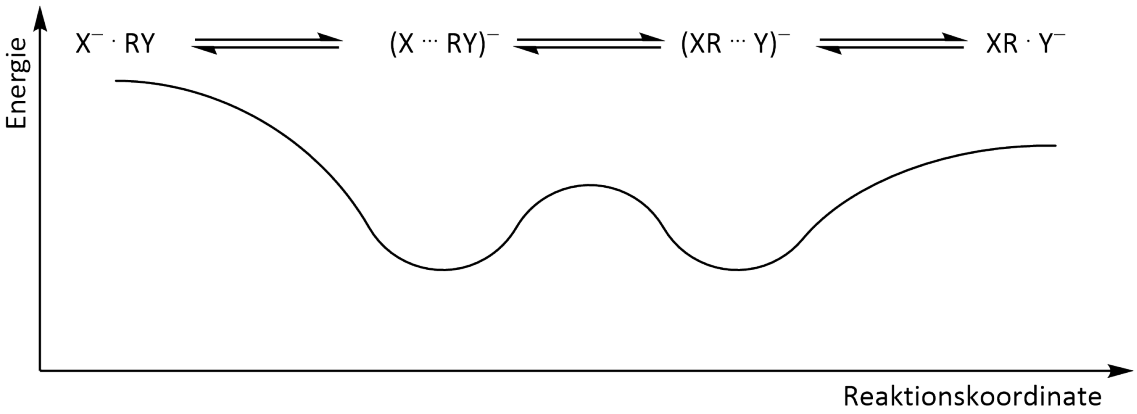


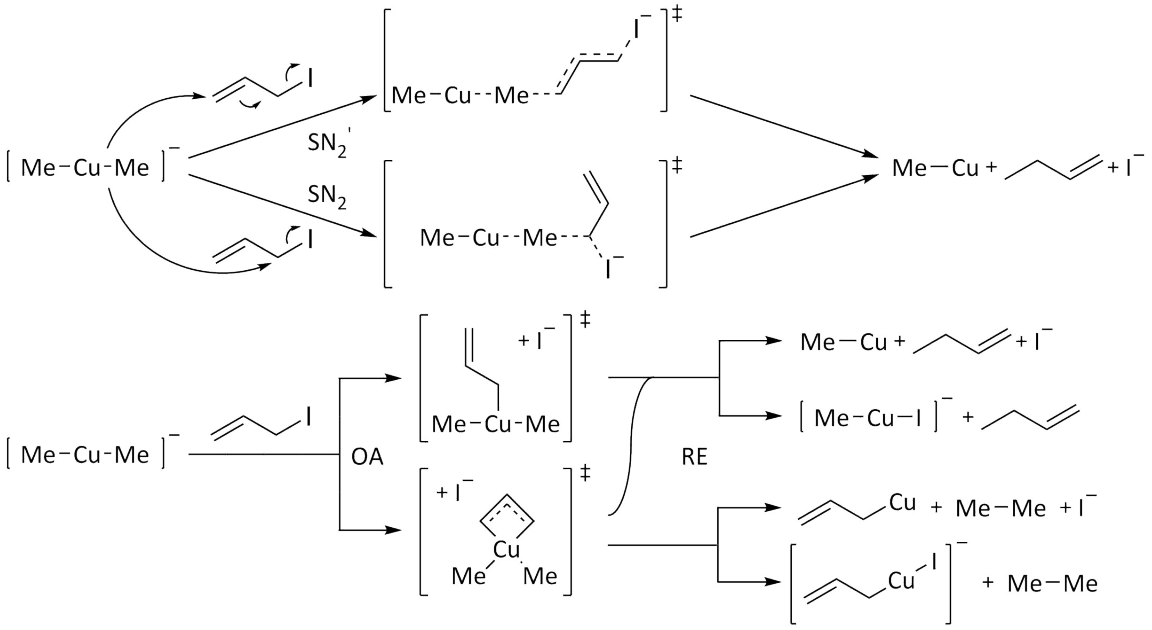
Abbildung 13: Doppelmuldenpotential einer S_N2-Reaktion in der Gasphase stellvertretend für alle Gasphasenreaktionen des Typs $A + B \longrightarrow C + D$.[128]

Bis zur Einführung des Doppelmuldenpotentials konnten allgemeine Tendenzen bei den Ionen-Molekül-Reaktionen gut erklärt werden. Mit der Untersuchung der S_N2-Reaktionen, bei denen große Variationen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden konnten, versagten diese Erklärungen. Durch die Anwendung des Doppelmuldenpotentials konnten Olmstead und Braumann die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten gut erklären. Beim Doppelmuldenpotential ziehen sich die Edukte auf lange Distanz aufgrund von Ionen-(induzierter-)Dipol-Wechselwirkungen an, bevor diese auf kurze Distanz von den Molekülorbitablen Abstoßungen erfahren. Diese zuerst attraktiven und später repulsiven Kräfte sorgen für ein Minimum vor der Barriere der eigentlichen Reaktion und sorgen so für die Bildung eins schwach gebundenen Adduktes.

Ist die Reaktionsbarriere kleiner als die Lage der Edukte, sollte eine schnelle Reaktion erfolgen. Die Produkte der Reaktion lägen zuerst, aufgrund der gleichen Kräfte wie bei den Edukten, als Addukt vor, das anschließend dissoziieren kann. Die Dissoziation ist entropisch favorisiert, aufgrund der näher zusammenliegenden Zustände der inneren Energie. Dies gilt jedoch auch für den Zerfall des Adduktes bestehend aus den Edukte, sodass die Reaktion mit einer schnellen Rückreaktion konkurrieren muss. Aus diesem Grund können auch exotherme Reaktionen mit mittlerer Barriere in der Gasphase nur eine geringe Stoßeffizienz aufweisen.

Ionen-Molekül-Reaktionen liefern in der metallorganischen Chemie daher nicht nur wichtige Informationen über die Reaktionsprodukte und Elementarschritte, sondern bieten auch eine gute Grundlage für theoretische Rechnungen, wenn die Kinetik der isolierten Ionen bestimmt wurde.[125] Der Arbeitskreis um O'Hair führte bei den Kreuzkupplungsreaktionen erste Ionen-Molekül-Reaktionen durch und zeigte, dass der Mechanismus anhand der Ergebnisse mit anschließenden Rechnungen aufgeklärt werden kann.[123] Mit den Dimethylmetallaten der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold wurden Reaktionen mit Allyliodid durchgeführt. Für die Reaktion mit Kupfer sind, wie im vorigen Unterkapitel bereits erwähnt, S_N2-Reaktionen oder eine oxidative Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung möglich. Beide Reaktionen können jedoch noch einmal unterteilt werden (Schema 1). Bei der nukleophilen Substitution ist ein Angriff am α-Kohlenstoffatom, sowie am γ-Kohlenstoffatom möglich. Die Kanäle der oxidativen Addition und reduktiven Eliminerung unterscheiden sich in der Art der Bindung der Allyl-Gruppe. Diese kann η^1 binden, woraus eine T-förmige Geometrie entsteht, oder η^3 binden, wodurch eine quadratisch planare Geometrie eingenommen wird. Rechnungen zeigten, dass die Barriere für S_N2-Reaktionen am α-Kohlenstoffatom und γ-Kohlenstoffatom um 2.2 kJ/mol und 11.4 kJ/mol höher lagen als die Edukte. Die Kreuzkupplungskanäle lagen hingegen mit -26.0 kJ/mol und -27.3 kJ/mol darunter. Die reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes Ethan war jedoch nur über die quadratisch planare Geometrie

möglich, sodass die Spezies AllCuI$^-$ ein eindeutiger Beweis für den zweiten Kanal der reduktiven Eliminierung war. Der favorisierte Mechanismus für Kreuzkupplungsreaktionen des Dimethylcuprates verläuft demnach über die oxidative Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung.



Schema 1: Alle möglichen Reaktionspfade der Kreuzkupplungsreaktionen und nukleophilen Substitutionen sowie der möglichen Produkte nach O'Hair.[123]

Leider wurden seit der Arbeit von O'Hair im Jahr 2012 keine weiteren vergleichbaren mechanistischen Studien mit Kupfer für Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt. Parchomyk startete vergleichbare Studien mit den Ferraten und für Cobalt gibt es keine vergleichbaren Studien.

Für die Ionen-Molekül-Reaktionen werden spezielle Tandem-Massenspektrometer benötigt.[124,125] In Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometern (QIT-MS) und (Fourier-Transform-)Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometern ((FT-)ICR-MS) können Ionen gespeichert werden, sodass MS^n Experimente möglich sind. Von außen zugeführte Substratmoleküle erlauben IMR-Experimente in diesen Instrumenten. In Geräten, in denen Ionen nicht gespeichert werden können, ist ein zweiter Massenanalysator von Nöten. Mit dem ersten Massenanalysator werden die Ionen isoliert, die dann ein Segment mit dem Substratmolekül durchqueren müssen und dabei reagieren. Der zweite Massenanalysator charakterisiert

alle ankommenden Ionen. Beispiele sind Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (TQ-MS), Guided-Ion-Beams-Massenspektrometer (GIB-MS) oder der Zusammenschluss mehrerer Sektorfeld-Massenanalysatoren.

1.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometer bestehen aus fünf wichtigen Komponenten: Ionenquelle, Transferoptik, Massenanalysator, Detektor und einem Computer.[125] In der Ionenquelle wird die Probe in die Gasphase überführt und ionisiert.[134] Die Transferoptik überführt die Analytionen auf stabilen Trajektorien zum Massenanalysator, während Neutralteilchen beim Übergang ins Vakuum entfernt werden. Der Massenanalysator trennt die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) auf und überführt die aufgetrennten Ionen zum Detektor. Dort werden die Ionen in messbare elektrische Ströme umgewandelt und damit die Signalintensität der Ionen bestimmt. Ein Computer erstellt dann aus den einzelnen m/z-Werten und den dazugehörigen Intensitäten ein Massenspektrum.

In dieser Arbeit wurde eine HCT Quadrupol Ionenfalle von Bruker Daltonics verwendet, die mit einer Elektrospray-Ionisationsquelle ausgerüstet ist (Abb. 14).

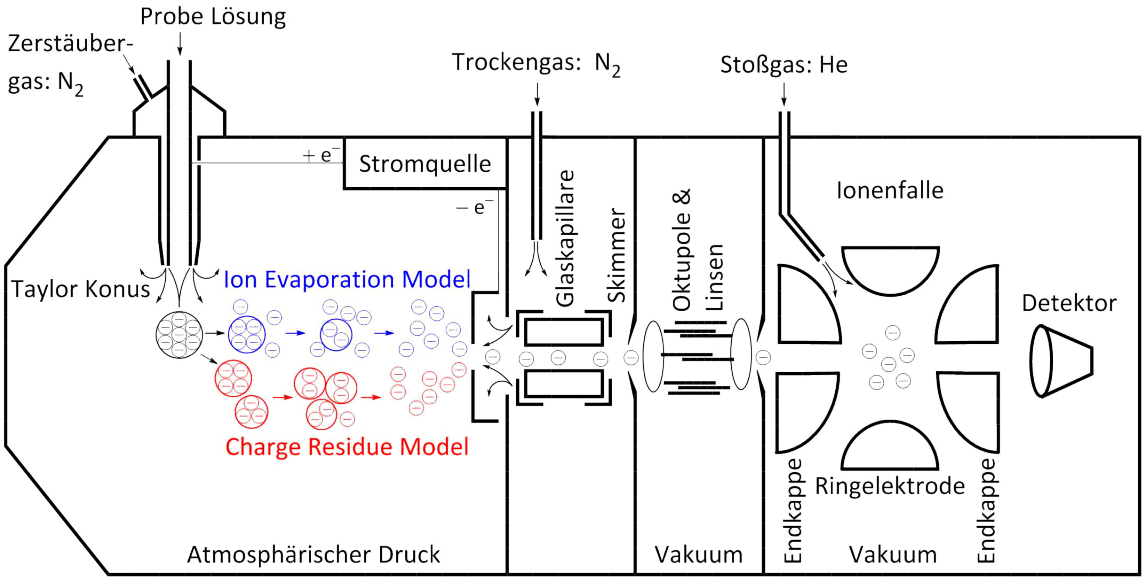


Abbildung 14: Schematische, vereinfachte Darstellung der verwendeten HCT Quadrupol-Ionenfalle von Bruker Daltonics. Links ist die ESI-Ionenquelle mit den beiden Modellen zur Erzeugung freier Ionen: „Ion Evaporation“-Modell (Blau) und „Charge Residue“-Modell. In der Mitte ist die Transferoptik. Rechts ist der Detektor mit vorgelagerter Ionenfalle und Helium-Zuleitung.

Der Vorteil der Ionenquelle gegenüber anderen Verfahren ist die sanftere Überführung und

Erzeugung von Ionen aus Lösungen, sodass weniger Fragmentierungen auftreten und der Molekülionenpeak sichtbar ist. Die Methode hat sich zur Messung metallorganischer Komplexe bewährt.[84–89,95,96,118–123] Die Ionenfalle ermöglicht die Speicherung der Ionen sowie die Möglichkeit MS^n-Experimente durchzuführen. Damit sind Ionen-Molekül-Reaktionen relativ leicht zugänglich und somit stellt die Ionenfalle für diese Arbeit eine wichtige Komponente dar. Im Vergleich zu anderen Massenanalysatoren, z.B. Flugzeitmassenspektrometern, mit denen Ionen-Molekül-Reaktionen nicht im gleichen Umfang untersucht werden können, ist die Auflösung und die Massengenauigkeit jedoch deutlich geringerer.

1.3.1 Elektrospray-Ionisation

Fenn entwickelte die Elektrospray-Ionisation und erhielt für diese bahnbrechende Forschung 2002 den Nobelpreis für Chemie.[135,136] Die Elektrospray-Ionisation ist eine besonders sanfte Methode und basiert auf einer Kombination bereits bekannter Effekte. Eine flüssige Probelösung wird langsam durch eine Kapillare gedrückt, an der eine hohe Spannung anliegt. Zum einen kann die hohe Spannung Moleküle in der Nähe der Oberfläche ionisieren und zum anderen wird ein elektrisches Feld zwischen der Spitze der Kapillare und dem Eingang der Transferoptik aufgebaut.[137] Am Ende der Kapillare bildet sich bei nicht flüchtigen Chemikalien ein „Taylor-Konus“ aus, an dessen Ende der Ionen-enthaltende Lösungsmittelstrahl in geladene Tröpfchen übergeht.[138,139] Unterstützt wird dieser Vorgang vom Zerstäubergas Stickstoff, das außerhalb der Kapillare in gleicher Richtung vorbeifließt und das Verdampfen des Lösungsmittels durch das Bereitstellen der erforderlichen Enthalpie beschleunigt. Aus den geladenen Tröpfchen verdampfen kontinuierlich Lösungsmittelmoleküle bis zum Erreichen des Rayleigh-Limits, an dem die zunehmende elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen die Oberflächenspannung übertrifft, und das Tröpfchen in einer „Coloumb-Explosion“ in viele kleinere Tröpfchen aufgespalten wird.[140,141] Beim „Charge Residue“ Modell (CRM) von Dole wiederholt sich der Prozess bis in jedem Tröpfchen nur noch geladenes Analytmolekül verbleibt. Durch das Verdampfen des restlichen Lösungsmittels entsteht ein freies Ion oder ein Addukt aus einem Molekül und einem Ion, das über funktionelle Gruppen koordiniert ist (Abb. 14).[135] Während das CRM vor allem für größere Ionen gilt, haben Iribarne und Thomson das „Ion Evaporation“ Modell (IEM) für vor allem kleinere und einfach geladene Ionen aufgestellt.[139] Dabei können die Ionen aus den bereits mehrfach aufgespaltenen, kleineren Tröpfchen durch elektrostatische Abstoßung direkt in die Gasphase übergehen. Ein drittes Model, das „Chain Ejection“ Modell (CEM) von Konermann, bezieht sich auf große, ungefaltete Makromoleküle wie Proteine oder Polymere,

die mehrere Ladungen tragen.[142] Eine Ladung am Kettenende verlässt das Tröpfchen durch Abstoßung, ähnlich dem Mechanismus des IEM. Da die Ladung jedoch über eine Kette weiterhin mit dem Tröpfchen verbunden ist, zieht die Ladung beim kleiner werdenden Tröpfchen den Rest der Kette langsam heraus, bis die Kette vollständig als freies Ion vorliegt. Je mehr Ladungen der Kette außerhalb der Tröpfchen vorliegen, desto schneller läuft dieser Vorgang ab. Das Verdampfen des Lösungsmittels wird durch das temperierte Trockengas Stickstoff, das den freien Ionen entgegenströmt, beschleunigt.[135] Der entgegengerichtete Gasstrom hält störende Neutralteilchen, wie Staub und Lösungsmittel, vom Eindringen in das empfindliche Innere des Massenspektrometers ab.

Probelösungen werden normalerweise mittels Spritze und Spritzenpumpe in die Ionenquelle überführt. Für empfindliche Proben kann die von McIndoe vorgestellte Druck-induzierte Probenzuführung (engl. Pressurized Sample Infusion, PSI) benutzt werden.[143] Proben, die unter Standard-Schlenk-Bedingungen unter einer Schutzgas-Atmosphäre zubereitet werden müssen, können mittels leichten Überdrucks des Schutzgases über eine durchs Septum führende Zuleitung in die Ionenfalle überführt werden. Die Injektion der Probelösung direkt aus dem Reaktionskolben erlaubt die Beibehaltung sämtlicher Zustände, unter denen die Analyte stabil sind. So kann verhindert werden, dass die Signalintensität empfindlicher Analytionen mit zunehmender Messzeit abnimmt.

1.3.2 Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle

Die Quadrupol-Ionenfalle wurde von Wolfgang Paul entwickelt, wofür dieser 1989 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.[144] Ihr Vorteil gegenüber dem linearen Quadrupol-Massenanalysator ist die Speicherung der Ionen in ihrem dreidimensionalen Aufbau.[145] Zwei hyperbolisch geformte Elektroden, genannt Endkappen, sorgen zusammen mit einer Ringelektrode dafür, dass die Ionen sowohl in x, y-, als auch in z-Richtung stabilisiert werden. Dazu wird ein dreidimensonales elektrischens Quadrupolfeld durch die Erdung der Endkappen und dem Anlegen von Gleichstrom- und Hochfrequenz-Potentialen zwischen der Ringelektrode und den Endkappen erzeugt. Mit Hilfe der Mathieu-Gleichungen können die Ionenbewegungen gelöst und in den Parametern a_z und q_z dargestellt werden. In diesen existieren Regionen der Stabilität, die über die Stabilitätparameter β_r und β_z eingegrenzt werden. Das Massenspektrometer arbeitet nur in einem Teil dieser Stabilitätsregion, sodass durch die Einstellung des „Trap Drives“ Einfluss auf den Bereich genommen werden kann, auf dem Ionen auf stabilen Trajektorien besonders gut stabilisiert werden

können. Die Ionen auf den stabilen Trajektorien werden permanent durch das Quadrupolfeld abgelenkt, sodass diese sich nicht weit vom Mittelpunkt der Ionenfalle entfernen können. Diese sind in einem Potentialtopf gefangen, den diese alleine nicht verlassen können. Ionen mit m/z-Werten, die außerhalb der Stabilitätsregion liegen, kollidieren mit den Wänden der Ionenfalle. Unterstützt wird das elektrische Quadrupolfeld vom neutralen Stoßgas Helium, das kontinuierlich in die Ionenfalle geleitet wird und nicht vom Feld beeinflusst wird, um über Stöße die Energie der Ionen aufzunehmen und an die Wände der Ionenfalle abzugeben. Die Stoßkühlung sorgt dafür, dass die Ionen im Potentialtopf bleiben und nicht in die Bereiche des inhomogenen Feldes gelangen, die durch die Öffnungen in den Endkappen entstehen. Wird eine RF-Spannung an die Endkappen angelegt, kann eine Instabilität in z-Richtung herbeigeführt werden, sodass die Ionen durch die Öffnung in der Endkappe zum Detektor geleitet werden. Die Frequenz der angelegten Spannung muss dafür identisch mit der Frequenz der Ionen auf ihren Bahnen sein, um eine Resonanz zu erzeugen. Die Ionen werden demnach sequenziell nach ihrem m/z-Wertes zum Detektor geleitet, wo die Intensität gemessen und dem passenden m/z-Wert zugeordnet wird. Werden auf diese Weise alle Ionen bis auf einen einstellbaren m/z-Bereich auf instabile Trajektorien geführt, liegen die Ionen, die beibehalten wurden, isoliert in der Ionenfalle vor. In Isolationsexperimenten können die Ionen durch die RF-Spannung langsam angeregt werden, sodass diese in Stößen mit dem Stoßgas Helium fragmentieren. Die Isolierungen und stoßinduzierten Dissoziationen (engl. Collision-Induced dissociation, CID) können in dem verwendeten Instrument bis zu zehn mal wiederholt werden (MS^{10}). Die Isolierung und CID-Funktion kann auch für die Ionen-Molekül-Reaktionen verwendet werden, indem die Anregung auf 0 gesetzt wird und die Parameter der Fragmentierungszeit und das Fragmentierungsdelay zusammen als Reaktionszeit genommen werden. Dazu muss jedoch das Substratgas in die Ionenfalle überführt werden (Abb. 15).

Für Ionen-Molekül-Reaktionen gibt es jedoch noch zwei wichtige Punkte zu beachten. Zum einen ist die innere Energie der Ionen schwer zu bestimmen, da das Quadrupolfeld und die Stoßkühlung die Ionen permanent beeinflussen.[146] O'Hair hat mit sieben „Thermometerreaktionen“ herausgefunden, das die Werte unterschiedlicher Geräte vergleichbar sind.[147] Jedoch haben kleinere Ionen ($m/z < 375$) eine um ∼18% höhere effektive Temperatur im Gegensatz zu schweren Ionen, die wiederum nahe der Raumtemperatur liegen. Zum anderen ist der Bereich limitiert, in der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase bestimmt werden können. Gronert gibt den Bereich beobachtbarer Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten von $2 \cdot 10^{-9}$ cm^3/s (100% Stoßeffizenz, jeder Stoß führt zur Reaktion) und $1 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s (jeder 20000. Stoß führt zu einer erfolgreichen Reaktion) an.[148] Die minimale Geschwindigkeitskonstante resultiert aus der begrenzten Zeit, die die Ionen gespeichert

werden können, und der Menge an Substratgas, die in die Ionenfalle überführt werden kann. Langsamere Reaktionen können daher nicht beobachtet werden.

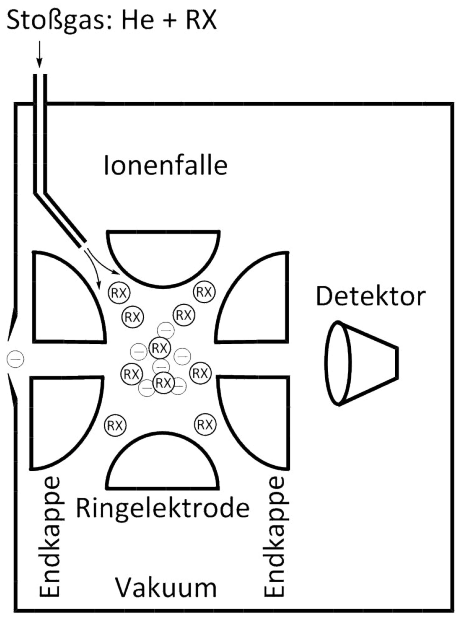


Abbildung 15: Ausschnitt des verwendeten Massenspektrometers mit angeschlossener Gasmischkammer und eingelassenem Elektrophil RX, mit dem die Ionen stoßen und in Ionen-Molekül-Reaktionen reagieren können.

1.3.3 Gasmischkammer

Das Helium für die Ionenfalle wird normalerweise aus einer Heliumdruckgasflasche zugeführt. Um Ionen-Molekül-Reaktionen durchführen zu können, wurde eine Apparatur zur Mischung von Helium und einem flüchtigen Substrat gebaut. Zuerst wird dafür die komplette Apparatur evakuiert ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Anschließend wird der Unterdruck dazu benutzt, das Substrat aus einem Einlasszylinder in die Gasphase und in die Gasmischkammer zu überführen. Anschließend wird die Apparatur mit Helium aufgefüllt und der Ionenfalle zugeführt. Die Gasleitungen werden zunächst mit dem Gasgemisch gespült, bis sich eine stabile Konzentration des Substratgases in der Ionenfalle einstellt.

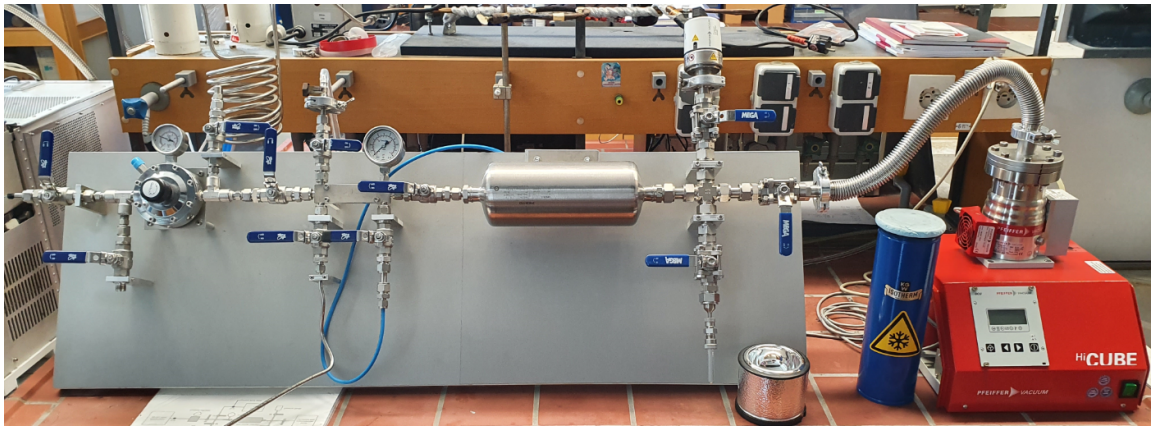
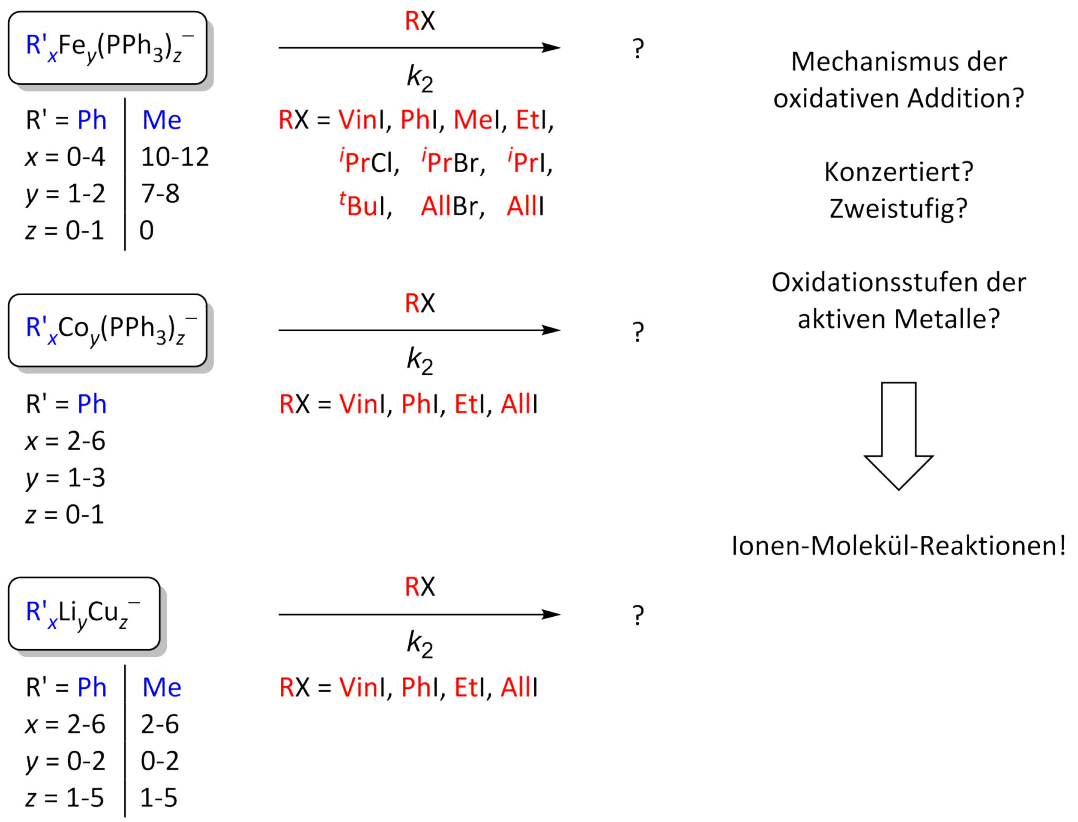


Abbildung 16: Von den Werkstätten der Göttinger Chemie gebaute Gasmischkammer zur Einleitung eines Helium-Substrat-Gemisches in die Ionenfalle und Ermöglichung von Ionen-Molekül-Reaktionen.

Vergleichbare Versuchsaufbauten von Gronert und O'Hair nutzen Spritzenpumpen, um das Substrat in den Heliumstrom für die Ionenfalle zu überführen.[149,150] Beide Flussraten müssen zur Bestimmung des Helium-Substrat-Gemisches bestimmt werden. Für weniger flüchtige Verbindungen kann der Mischbereich erwärmt werden. Nur ein kleiner Teil des Gasgemisches gelangt über ein Ventil in die Ionenfalle, der Rest wird verworfen. Demgegenüber besitzt die Gasmischkammer einige Vorteile. Das Substrat und das Helium werden in ein geschlossenes Reservoir gebracht und langsam aber vollständig in die Ionenfalle überführt, sodass der Verbrauch an Helium und Substraten geringer ist. Des weiteren haben die Gase in der Gasmischkammer mehr Zeit für eine gleichmäßige Vermischung, sodass die Konzentration des Substrates in der Ionenfalle konstanter seien sollte. Mit der Gasmischkammer wurden von Parchomyk Literatur-bekannte S_N2-Reaktionen reproduziert und die Ergebnisse sowie die Apparatur einem Peer-Review-Prozess unterworfen.[88] Die S_N2-Reaktionen konnten mit einer maximalen Abweichung von $\pm$ 30% bestimmt werden. Die mäßige Genauigkeit liegt weniger an der Apparatur, als an den schwer zu bestimmenden Partialdrücken der Substratgase in der Ionenfalle. Für die Aufklärung der Mechanismen sollte diese Ungenauigkeit kein Problem darstellen.

1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die mechanistische Aufklärung des Teilschrittes der oxidativen Addition der 3d-Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Um diesen Schritt ohne störende Gleichgewichte, Lösungsmitteleffekte und konsekutive Transmetallierung untersuchen zu können, werden Massen-selektierte Ferrate, Cobaltate und Cuprate in der Ionenfalle eines Massenspektrometers in Kontakt mit den Organylhalogeniden gebracht (Schema 2). Reagieren diese in Ionen-Molekül-Reaktionen miteinander, können aus den Produkten Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus geschlossen werden, da unterschiedliche Produkte der konzertierten und zweistufigen oxidativen Addition zu erwarten sind. Auf diese Weise lässt sich die mikroskopische Reaktivität der metallorganischen Spezies in Abhängigkeit von ihrer Oxidationsstufe vergleichen. Durch die Variation der Reaktionszeiten können Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Diese können zur Ableitung quantitativer Trends und als Grundlage für quantenchemische Rechnungen dienen.



Schema 2: Gasphasen Experimente zur Charakterisierung der oxidativen Addition von Elektrophilen an Metallaten.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Mikroskopische Reaktivität von Organoferraten

2.1.1 Phenylferrate

In der Gasphase konnten vier Ionen beobachtet werden, nachdem die Lösung, in der die Transmetallierung von Eisen(III)-acetylacetonat ($Fe(acac)_3$) mit vier Äquivalenten Phenylmagnesiumchlorid (PhMgCl) in Anwesenheit von zwei Äquivalenten des PPh_3-Liganden durchgeführt wurde, ins Massenspektrometer injiziert wurde: Ph_3Fe^- (m/z 287), Ph_4Fe^- (m/z 364), $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ (m/z 472) und $Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$ (m/z 605).[84] Zu Beginn der Messung lagen die PPh_3-freien Spezies mit höchster Intensität vor. Im Verlauf der Messung nahmen diese jedoch ab und der zweikernige Komplex wurde der Hauptpeak (Abb. 17). Beim Erwärmen der Probelösung in der Spritze auf Raumtemperatur scheint dieser eine besondere Stabilität zu besitzen.

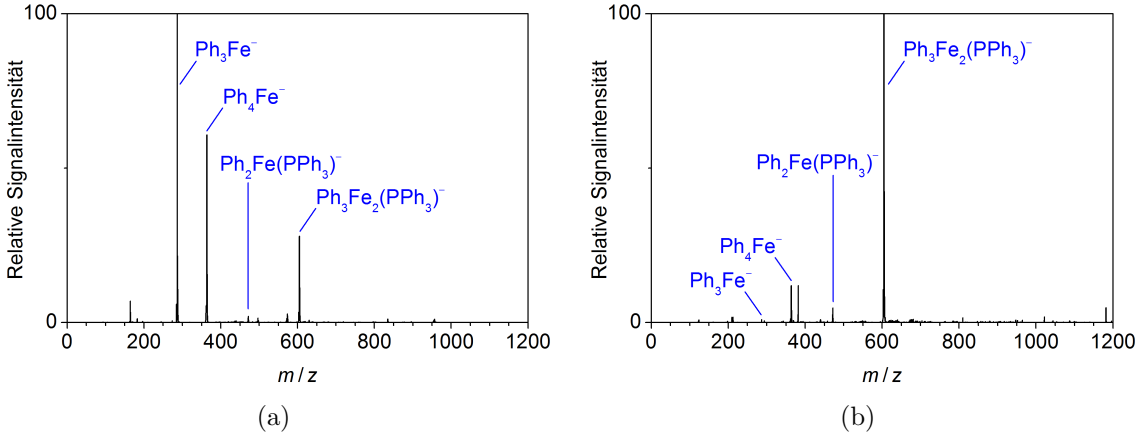


Abbildung 17: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von $Fe(acac)_3$ mit 4 Äq. PhMgCl in Anwesenheit von 2 Äq. PPh_3 zu Beginn der Messung **(a)** und nach ca. 30 min Messzeit **(b)**.

In CID-Prozessen können die Phenylferrate Ph_4Fe^-, $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ und $Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$ angeregt werden, bis diese durch reduktive Eliminierung das Homokupplungsprodukt Biphenyl (Ph_2) abspalten (Rkt.: 2.1-2.3).

$$\mathrm{Ph_4Fe^-} \xrightarrow[-\mathrm{Ph_2}]{\mathrm{CID}} \mathrm{Ph_2Fe^-} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{Ph_2Fe(PPh_3)^-} \xrightarrow[-\mathrm{Ph_2}]{\mathrm{CID}} \mathrm{Fe(PPh_3)^-} \tag{2.2}$$

$$\mathrm{Ph_3Fe_2(PPh_3)^-} \xrightarrow[-\mathrm{Ph_2}]{\mathrm{CID}} \mathrm{PhFe_2(PPh_3)^-} \tag{2.3}$$

Diese durch Fragmentation entstandenen Ionen, Ph_2Fe^- (m/z 210), $Fe(PPh_3)^-$ (m/z 318) und $PhFe_2(PPh_3)^-$ (m/z 451), ermöglichten die Untersuchung der Ionen-Molekül-Reaktionen an Metallzentren mit niedrigeren Oxidationsstufen. Im Fall von Ph_4Fe^- konnte bereits eine Reaktion während des CID-Prozesses beobachtet werden (Abb. 18, Kap. 2.1.1.3).

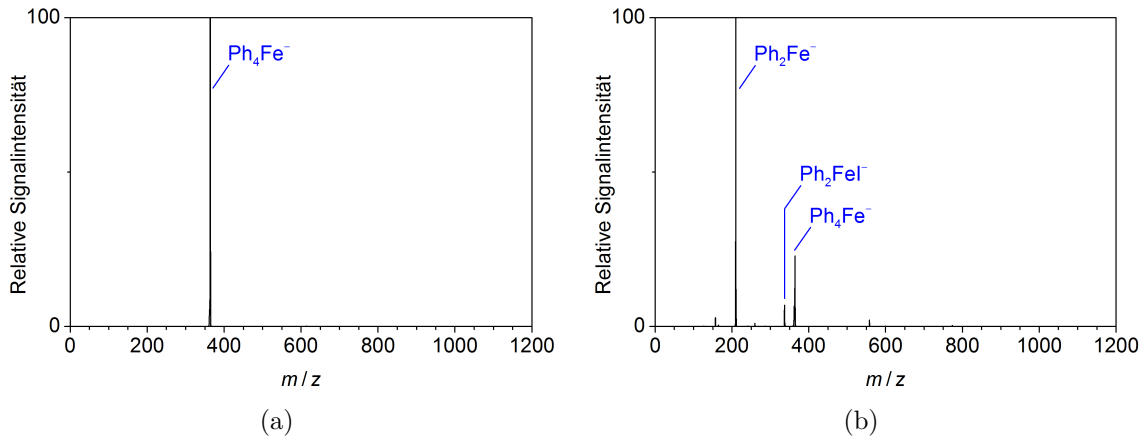


Abbildung 18: Massenspektren der Isolierung von Ph_4Fe^- ohne **(a)** und mit Fragmentierung ($V_{\mathrm{Anr.}} = 0.3$ V) **(b)**. Das sichtbare Produkt der IMR entsteht aus der Reaktion von Ph_2Fe^- mit Vinyliodid.

Nicht beschriftete Peaks in den Massenspektren konnten entweder nicht charakterisiert werden oder wurden für diese Arbeit als nicht relevant eingestuft. Dazu gehörten zum Beispiel Produkte durch Nebenreaktion wie Hydrolyse oder Oxidation. Bei der Hydrolyse reagierten Ionen mit Wasser und bildeten Hydrolyseprodukte, welche sich durch Hydroxide am Metallzentrum auszeichneten und die gleiche Anzahl an organischen Resten durch Protonierungen am Metallzentrum verdrängten (Rkt. 2.4). Bei den Oxidationen reagierten die Ionen mit Sauerstoff und bildeten eine Vielzahl von Produkten. Der Sauerstoff konnte zum Beispiel an das Metallzentrum binden oder in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung insertieren (Rkt. 2.5). Beide Reaktionen ließen sich nicht vermeiden, da beide Substanzen als

Hintergrundgas in der Ionenfalle vorlagen.

$$\mathrm{Ph}_n\mathrm{Fe}^- + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{Ph}_{n-1}\mathrm{Fe(OH)}^- + \mathrm{PhH} \tag{2.4}$$

$$\mathrm{Ph}_n\mathrm{Fe}^- + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{Ph}_n\mathrm{FeO_2}^- \tag{2.5}$$

Um die Reaktionen der Phenylferrate zu untersuchen, wurden über die Gasmischkammer einzeln 10 Substrate in die Ionenfalle überführt: Vinyliodid (VinI), Phenyliodid (PhI), Methyliodid (MeI), Ethyliodid (EtI), Isopropylchlorid (^{i}PrCl), Isopropylbromid (^{i}PrBr), Isopropyliodid (^{i}PrI), *tert*-Butyliodid (^{t}BuI), Allylbromid (AllBr) und Allyliodide (AllI). Diese liegen im Vergleich zu den Ionen in großem Überschuss in der Ionenfalle vor.

Die Ergebnisse werden ausführlich für VinI gezeigt und diskutiert. Sollten Unterschiede bei den anderen Elektrophilen aufgetreten sein, werden diese zusätzlich aufgeführt und mit VinI verglichen.

2.1.1.1 $\mathrm{Ph_4Fe^-}$

Das vor allem am Anfang im Quellenspektrum vorkommende $\mathrm{Ph_4Fe^-}$ wies eine Oxidationsstufe von III auf und zeigte auch nach einer Reaktionszeit von 2040 ms keine Produktionen der Ion-Molekül-Reaktion (Abb. 19). Für isolierte Spezies, die keine beobachtbaren Ionen-Molekül-Reaktionen eingehen, wurde eine Obergrenze der Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt (Kap. 5.7). Mögliche Reaktionen von $\mathrm{Ph_4Fe^-}$ hatten eine Höchstgrenze von $k_2 \leq 1.1 \cdot 10^{-15}$ cm^3/s.

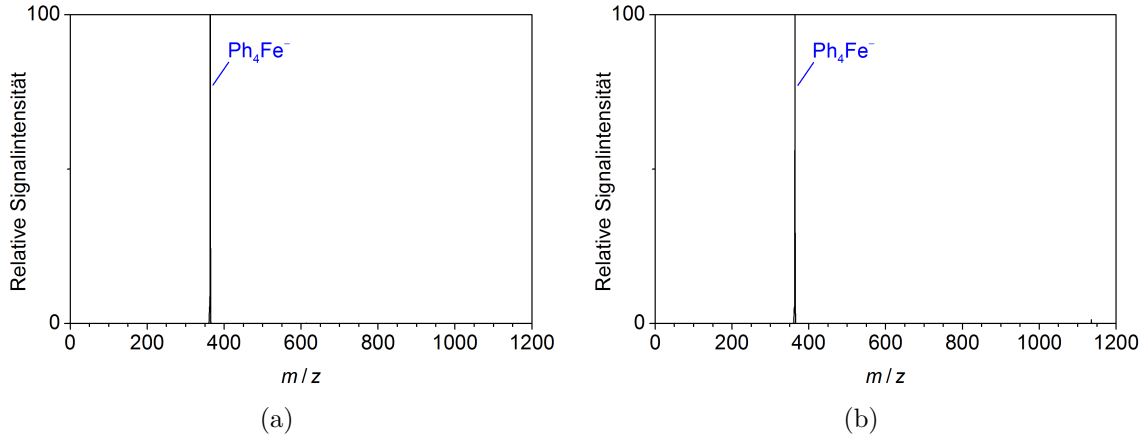


Abbildung 19: Massenspektrum der Isolierung von Ph_4Fe^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.1.1.2 Ph_3Fe^-

VinI. Die Eisen(II)-Spezies Ph_3Fe^- zeigte für VinI und die meisten anderen Substrate keine Reaktion (Abb. 20).

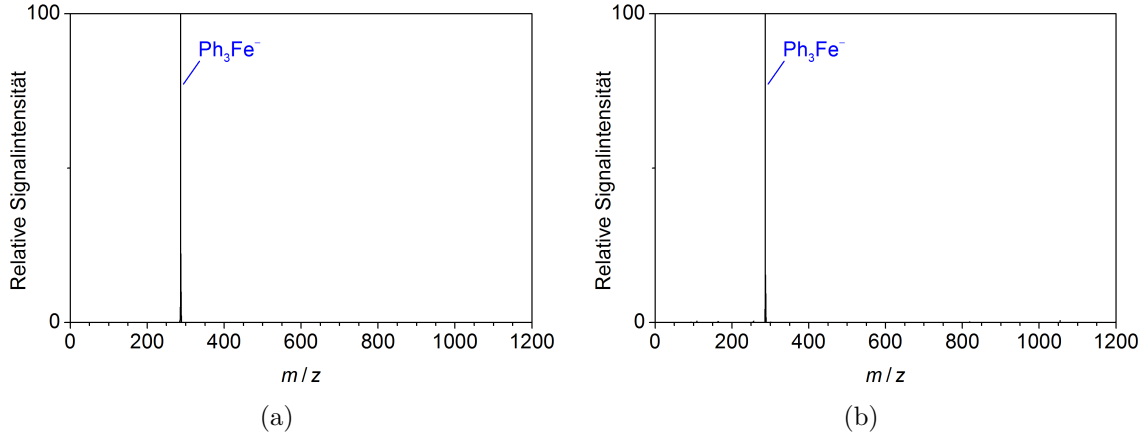


Abbildung 20: Massenspektrum der Isolierung von Ph_3Fe^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

AllBr. Für AllBr konnte eine langsame, direkte Kreuzkupplungsreaktion (KK) beobachtet werden (Abb. 21). Die Reaktion zeichnete sich durch den Austausch einer Phenyl-Gruppe vom Metallkomplex durch das Bromatom des Elektrophils aus (Rkt. 2.6, 2.7).

$$\mathrm{Ph_3Fe^-} + \mathrm{AllBr} \xrightarrow{\mathrm{IMR}} \mathrm{Ph_2FeBr^-} + \mathrm{Ph^\bullet} + \mathrm{All^\bullet} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{Ph_3Fe^-} + \mathrm{AllBr} \xrightarrow{\mathrm{IMR}} \mathrm{Ph_2FeBr^-} + \mathrm{PhAll} \tag{2.7}$$

Aus CID-Vorexperimenten mit Ph_3Fe^- von Parchomyk ist bekannt, dass ein Verlust eines einzelnen Phenyl-Radikals nicht beobachtet werden konnte, sondern eine einzelne Phenyl-Gruppe als Benzol nach erfolgreicher Wasserstoff-Abstraktion abgespalten wird.[84] Da eine Wasserstoff-Abstraktion nicht beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Phenyl-Gruppe und die Allyl-Gruppe das Kreuzkupplungsprodukt gebildet haben. Da sowohl die Radikale als auch das Kreuzkupplungsprodukt neutral sind, konnten diese jedoch nicht beobachtet werden.

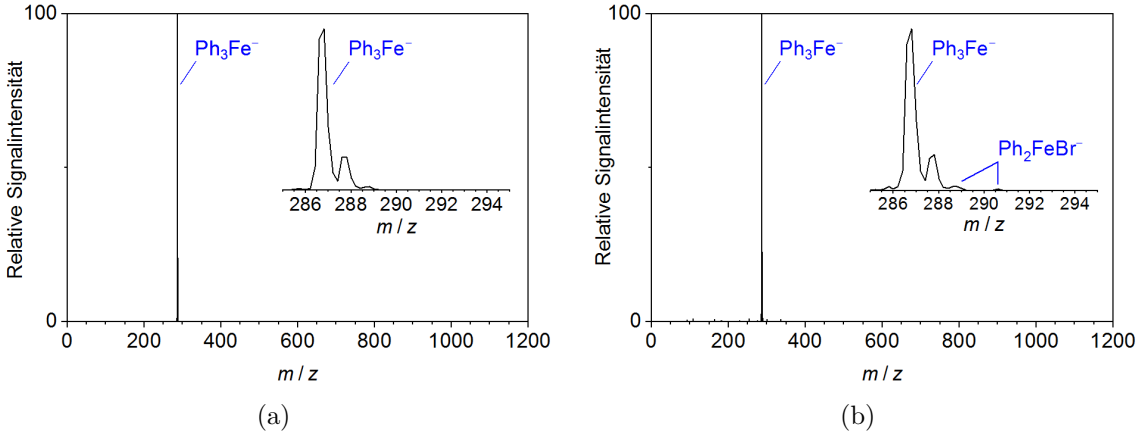


Abbildung 21: Massenspektrum der Isolierung von Ph_3Fe^- mit AllBr als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

Da der Produktpeak des leichteren Brom-Isotops nur 2 u vom Hauptisotopolog des Eduktes entfernt lag, kam es zur Überlappung mit dessen höheren Isotopologen. Daher wurde für die Hochrechnung nur das schwerere Brom-Isotop des Produktpeaks genommen und das leichtere Brom-Isotop anhand der Isotopenverteilung berechnet. Die beobachtbare direkte Kreuzkupplungsreaktion lag mit einer Geschwindigkeitskonstante von k_2 (KK) $\leq 2.7 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s im gerade noch messbaren Bereich. Die Höchstgrenze anderer Reaktionen, die später diskutiert werden, läge bei $k_2 \leq 2.2 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s.

2.1.1.3 Ph_2Fe^-

VinI. Unter Abspaltung des Homokupplungsproduktes Biphenyl konnte das Ion Ph_4Fe^- im CID-Prozess in das Diphenylferrat überführt werden. Das Diphenylferrat hatte eine Oxidationsstufe von I und zeigte im Massenspektrum drei Produkt-Ionen. Nach 440 ms Reaktionszeit ist der Hauptpeak Ph_2FeI^- (m/z 337), welches durch die Anlagerung des Halogenatoms des Elektrophils entstand (Abb. 22). Bei diesem Halogentransfer (HT) wurde das Masse-zu-Ladungsverhältnis des Edukts um 127 u erhöht, sodass das Iodatom neutral und damit radikalisch an das Metallzentrum gebunden wurde. Diese Reaktion war bereits aus der Vorarbeit von Parchomyk bekannt.[89]

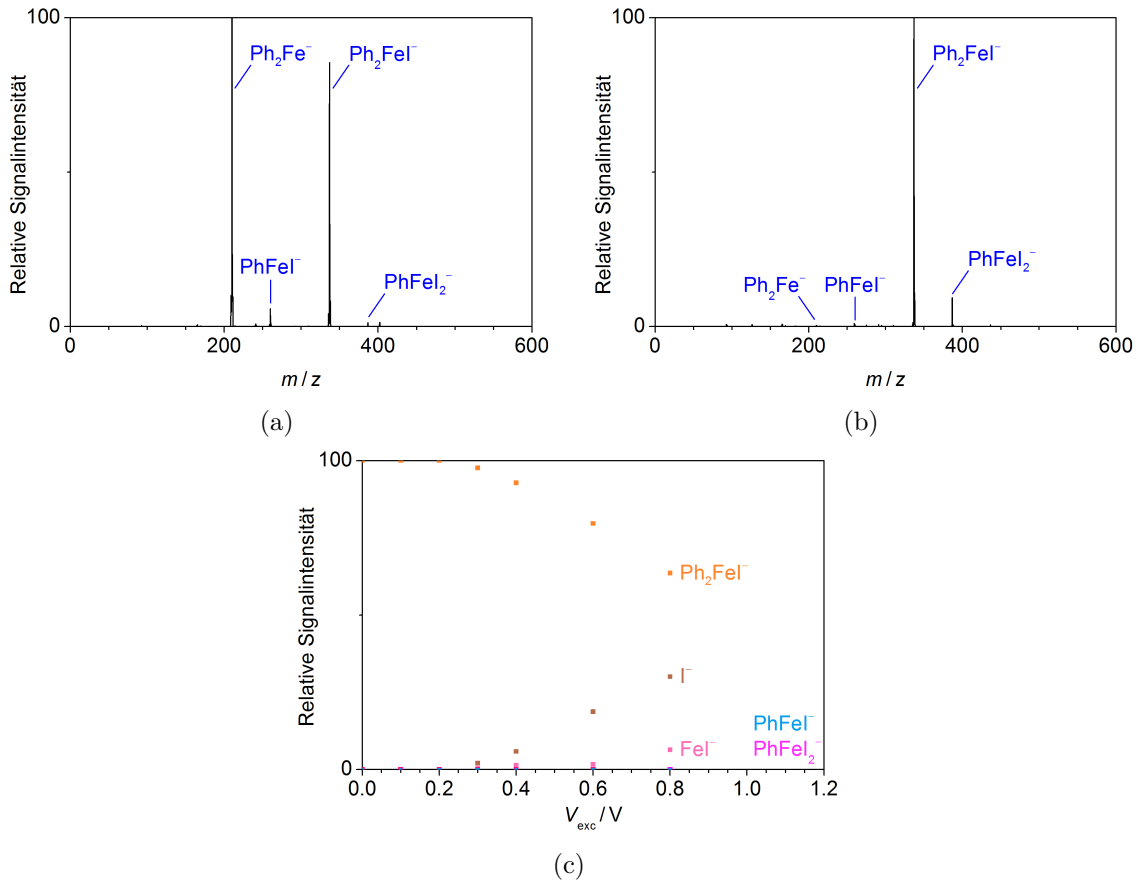


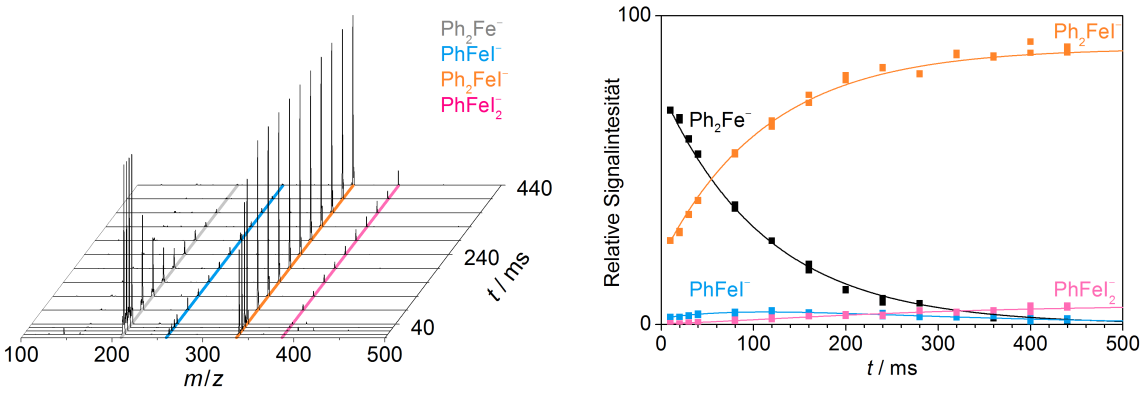
Abbildung 22: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Fe^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 440 ms Reaktionszeit **(b)**. Auftragung der Verhältnisse des isolierten Ions Ph_2FeI^- und der Fragmentionen bei verschiedenen Anregungsenergien **(c)**.

Die anderen beiden Produkt-Ionen wurden dagegen von Parchomyk nicht aufgezeigt. Das Produkt-Ion $PhFeI^-$ entstand durch eine direkte Kreuzkupplungsreaktion. Seine Bildung aus Ph_2FeI^- konnte durch gezielte Fragmentierung bei unterschiedlichen Anregungsenergien ausgeschlossen werden. In diesen konnte nur die Abspaltung von Iodid und Biphenyl beobachtet werden (Abb. 22 (c)). Während das Produkt-Ion des Halogentransfers eine Zwischenstufe zum Produkt der oxidativen Addition darstellte, wurde bei der direkten Kreuzkupplungsreaktion das Produkt der oxidativen Addition gebildet, das direkt in einer reduktiven Eliminierung das Kreuzkupplungsprodukt freisetzte. Der Halogentransfer und die direkte Kreuzkupplungsreaktion fanden unabhängig voneinander statt. Das dritte Produkt-Ion $PhFeI_2^-$ entstand ausgehend von $PhFeI^-$ durch einen konsekutiven Halogentransfer. Eine direkte Kreuzkupplung von Ph_2FeI^- zu $PhFeI_2^-$ konnte in Isolationsexperimenten ausgeschlossen werden (Rkt. 2.8, 2.9).

$$\mathrm{Ph_2Fe^-} \xrightarrow[-\mathrm{Vin}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{Ph_2FeI^-} \tag{2.8}$$

$$\mathrm{Ph_2Fe^-} \xrightarrow[-\mathrm{PhVin}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{PhFeI^-} \xrightarrow[-\mathrm{Vin}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{PhFeI_2^-} \tag{2.9}$$

Für stabile, schnell reagierende Ionen konnte die Geschwindigkeitskonstante nicht nur abgeschätzt sondern auch gemessen werden. Dazu wurden die Massenspektren mit verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen, normiert und im zeitlichen Verlauf dargestellt (Abb. 23).

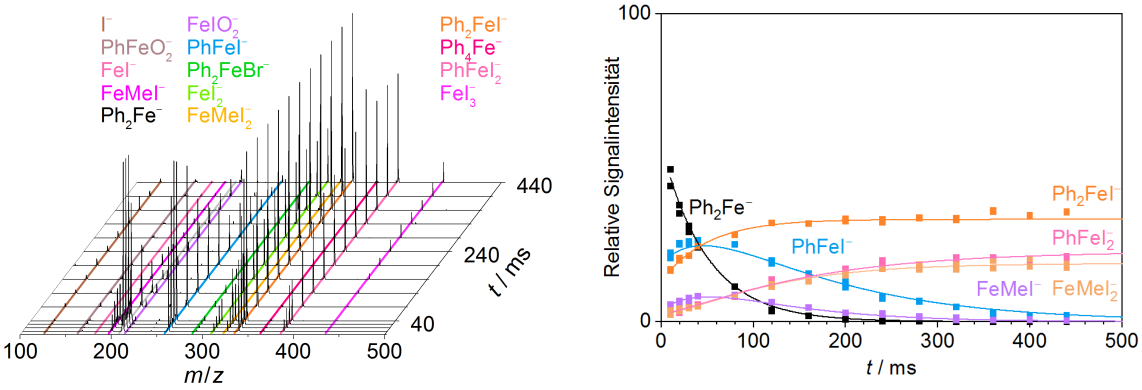


(a) (b)

Abbildung 23: Normierte Massenspektren der Isolierung von Ph_2Fe^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten **(a)**. Auftragung des zeitlichen Verlaufs der relativen Ionenintensitäten der Ionen-Molekül-Reaktion von Ph_2Fe^- und VinI **(b)**.

Der Verbrauch des Eduktes und die Bildung der Produkte waren sofort ersichtlich. Für den kinetischen Verlauf wurden die Ionen ins relative Verhältnis gesetzt und anschließend mit dem Programm Gepasi per Fit die Geschwindigkeitskonstante bestimmt (Kap. 5.6). Zum einen deutete die frühe Bildung und der spätere Abfall der Spezies $PhFeI^-$ auf die konsekutive Reaktion hin, zum anderen konnten die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden (Tab. 3). Die Kinetik der Geschwindigkeitskonstanten sind aufgrund des großen Überschusses der Substratgase pseudo-erster Ordnung.

MeI. Bei der Ionen-Molekül-Reaktion mit MeI entstanden nicht drei, sondern 14 Produkte (Abb. 24). Das Verzweigungsverhältnis der Reaktionen wurde mittels Isolierungsexperimenten (schwarze Reaktionspfeile) bestmöglich aufgeklärt und in ein Schema überführt (Schema 3). Die grauen Reaktionspfeile wurden anhand des optimalen Fits der Hauptreaktionen (dicke schwarze Reaktionspfeile) geschätzt.

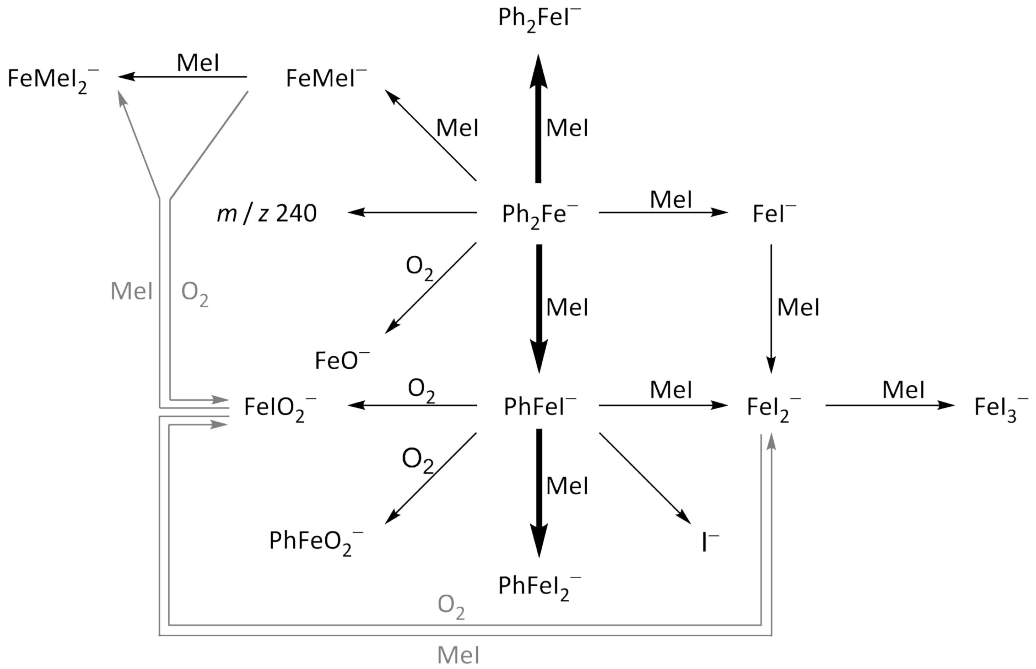


(a) (b)

Abbildung 24: Normierte Massenspektren der Isolierung von Ph_2Fe^- mit MeI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten **(a)**. Auftragung des zeitlichen Verlaufs der relativen Ionenintensitäten der Ionen-Molekül-Reaktion von Ph_2Fe^- und MeI **(b)**.

Ähnlich zur Reaktion mit VinI reagierte auch MeI in einem Halogentransfer von Ph_2Fe^- zu Ph_2FeI^- und in der direkten Kreuzkupplungsreaktion von Ph_2Fe^- zu $PhFeI^-$. Dabei reagierte $PhFeI^-$ mit VinI nur in einem weiteren Halogentransfer zu $PhFeI_2{}^-$. MeI dagegen konnte auch durch erneute direkte Kreuzkupplungsreaktion das anorganische $FeI_2{}^-$ und durch weiteren Halogentransfer $FeI_3{}^-$ bilden. Ein weiteres Eiseniodid, FeI^-, war aufgrund seiner Entstehung interessant. Beim Stoß des Halogentransfers musste genug Energie vorhanden sein, um die reduktive Eliminierung der beiden Phenyl-Gruppen zu ermöglichen. In den

Isolierungsexperimenten konnte keine nachträgliche reduktive Eliminierung von Ph_2FeI^- beobachtet werden. Durch einen weiteren Halogentransfer entstand aus FeI^- die Spezies $FeI_2{}^-$.



Schema 3: Reaktionsschema der Ionen-Molekül-Reaktionen von Ph_2Fe^- mit MeI zur optimalen Bestimmung der Hauptreaktionen (dicke schwarze Pfeile). Die Grundlage des Schemas basiert auf in Isolierungsexperimenten beobachteten Reaktionen (schwarz) und wurde anschließend für die bessere Übereinstimmung der Fits mit den Messpunkten angepasst (grau).

Eine weitere interessante Reaktion, die nur mit MeI beobachtet werden konnte, war die oxidative Addition von MeI an den Metallkomplex mit gleichzeitiger reduktiver Eliminierung von Biphenyl. Diese konzertierte Reaktion zeigte, dass die oxidative Addition praktisch möglich war, jedoch in der Gasphase die Energie des Stoßes nicht stabilisieren konnte, vermutlich aufgrund der geringen Größe des Substrates. Dieser Energieüberschuss führte zur Homokupplung (HK) und Abspaltung von Biphenyl als Konkurrenzkanal zur Kreuzkupplungsreaktion mit annähernd gleicher Geschwindigkeit ($k_2(\mathrm{HK}) = 1.9 \cdot 10^{-10}$ cm^3/s). Auch von diesem Produkt erfolgte der konsekutive Halogentransfer zu $FeMeI_2{}^-$.

***d*$_5$ − PhI**. Als Kontrollexperiment für die Homokupplungsreaktion wurde der Versuch mit d_5 − PhI wiederholt. d_5 − PhI unterscheidet sich durch eine 5 u höhere Masse von nicht

Isotopen-markiertem PhI. Diese Massendifferenz sollte sich chemisch nur minimal auswirken und die gleichen Produkte liefern. Im Massenspektrum konnten $PhFeI^-$ und $d_5-PhFeI$ zu gleichen Teilen beobachtet werden (Abb. 25).

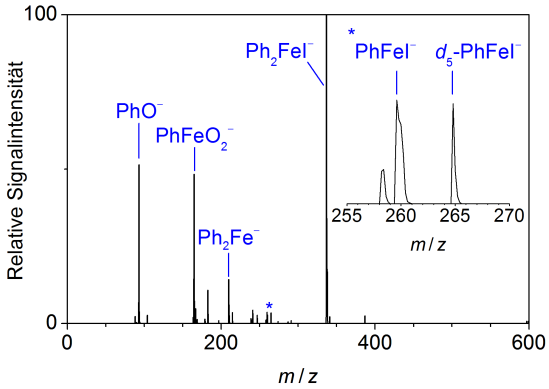


Abbildung 25: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Fe^- mit d_5-PhI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 1040 ms Reaktionszeit.

THF. Da in der kondensierte Phase eine Adduktbildung von THF an das Ion Ph_2Fe^- vermutet wurde, wurde THF in die Gasphase eingeleitet und versucht, Eisen-THF Spezies zu identifizieren (Abb. 26).

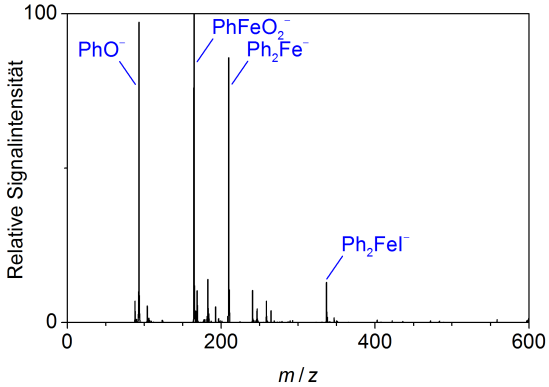


Abbildung 26: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Fe^- mit THF als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 1040 ms Reaktionszeit.

Die Reaktivität gegenüber THF war so gering, dass keine Produkte von Reaktionen mit diesem Neutralteilchen, sondern nur mit Spuren von Sauerstoff und verbliebenen RX nachgewiesen werden konnte. Vermutlich löste das THF Sauerstoff und Substratgase von der

inneren Oberfläche der Gasmischkammer und transportierte diese in die Ionenfalle, sodass es zwischen den Ionen und diesen Molekülen zur Reaktion kam. Dass keine THF-Addukte beobachtet werden konnten, war aufgrund der Energieabgabe erwartet worden, jedoch hätte bei einer starken Bindung des THF an das Metallzentrum reduktive Eliminierungen stattfinden können. Dies wurde nicht beobachtet.

RI. Da die Elektrophile sich in Größe und Polarisierbarkeit unterschieden, wurden von Thomas Auth die Stoßraten berechnet und damit die Geschwindigkeitskonstanten in die Reaktionseffizienzen überführt. Diese wurden für die Iod-haltigen Substrate gegen die Radikalstabilisierungsenergien aufgetragen (Abb. 27).

Tabelle 3: Bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 sowie die Reaktionseffizienzen φ für den Halogentransfer (HT) und die direkte Kreuzkupplung (KK) der Reaktionen von Ph_2Fe^- und RX. Zudem sind die Radikalstabilisierungsenergien der organischen Reste der Iod-haltigen Substratgase aufgeführt.

RX	$\frac{\Delta H(R^\bullet)}{\text{kJ mol}^{-1}}$ [151]	$\frac{k_2(\text{HT})}{10^{-11}\text{cm}^3\text{s}^{-1}}$	φ (HT)	$\frac{k_2(\text{KK})}{10^{-11}\text{cm}^3\text{s}^{-1}}$	φ (KK)
^{i}PrCl		< 0.02	$<2 \cdot 10^{-4}$	< 0.02	$< 2 \cdot 10^{-4}$
^{i}PrBr		3.2 ± 1.0	0.02	0.04 ± 0.2	$3 \cdot 10^{-4}$
AllBr		94 ± 13	0.72	0.6 ± 0.2	$5 \cdot 10^{-3}$
MeI	0	30 ± 10	0.27	33 ± 11	0.31
EtI	16	51 ± 17	0.40	8.4 ± 2.8	0.07
^{i}PrI	27	45 ± 15	0.35	0.04 ± 0.1	$3 \cdot 10^{-4}$
^{t}BuI	35	47 ± 16	0.34	2.6 ± 0.8	0.02
AllI	70	124 ± 41	1.00	17 ± 6	0.14
VinI	−25	39 ± 13	0.38	3.7 ± 1.2	0.04
PhI	−33	8.0 ± 2.6	0.07	0.8 ± 0.7	0.01

Für die direkte Kreuzkupplungsreaktionen konnte keine Korrelation zwischen der Reaktionseffizienz und der Radikal-Stabilisierungsenergien festgestellt werden. Für den radikalischen Halogentransfer kann, wenn überhaupt, nur eine sehr schwache Korrelation festgestellt werden. Die Abweichungen von einer eindeutigen Korrelation ließen darauf schließen, das

neben der Radikal-Stabilisierungsenergie auch andere Effekte einen Einfluss hatten. Für die direkte Kreuzkupplungsreaktion hingegen konnte eine Korrelation ausgeschlossen werden. Die Bildung von Radikalen war daher noch unwahrscheinlicher und ein weiteres Indiz für die Bildung des Kreuzkupplungsproduktes.

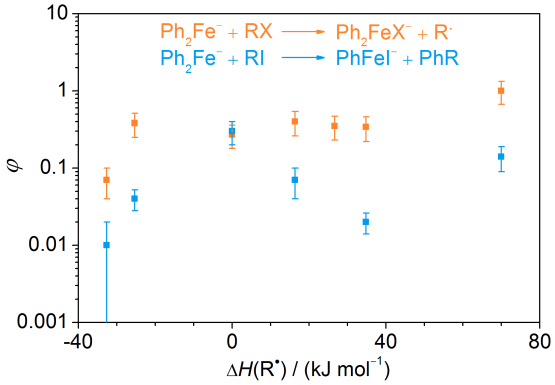
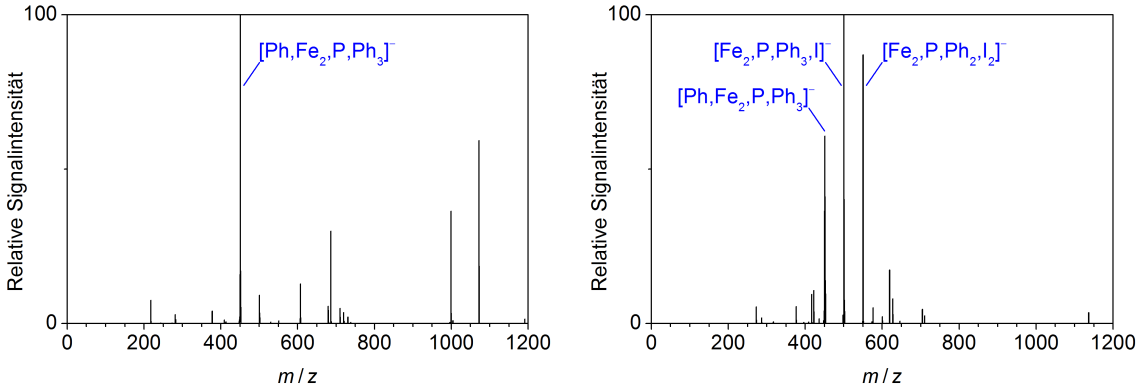


Abbildung 27: Auftragung der Reaktionseffizienz gegen die Radikal-Stabilisierungsenergien für die Iod-haltigen Substrate aufgeteilt in den Halogentransfer (orange) und die direkte Kreuzkupplungsreaktion (blau).

2.1.1.4 $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$

Aus dem Ion $Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$ konnte $PhFe_2(PPh_3)^-$ via CID hergestellt werden. Die Eisenatome des zweikernigen Komplex $PhFe_2(PPh_3)^-$ hatten dabei die formale Oxidationsstufe 0. In den Massenspektren der Ionen-Molekül-Reaktionen konnten jedoch zwei direkte Kreuzkupplungsreaktionen beobachtet werden, obwohl nur eine Phenyl-Gruppe an den Eisenzentren gebunden sein dürfte (Abb. 28). Aus Ermanglung weiterer Phenyl-Gruppen konnte die zusätzlich reagierende Gruppe nur aus dem Triphenylphosphan-Liganden stammen. Aus den Arbeiten von Schröder ist bekannt, dass Palladiumkomplexe beim Durchströmen der ESI-Quelle und bei der Anregung während der CID-Prozesse aktiviert werden können, sodass Palladium in die Phosphor-Kohlenstoffbindung des PPh_3-Liganden insertiert.[152] Darauf hin wurden Kontrollexperimente mit $P(p\text{–}Tol)_3$ durchgeführt (Kap. 2.1.1.5). Die beobachtete direkte Kreuzkupplungsreaktion hatte eine Geschwindigkeitskonstante von $k_2(\text{KK}) \leq 1.5 \cdot 10^{-10}$ cm^3/s. Der Halogentransfer konnte zwar nicht beobachtet werden, wäre aber mit der Obergrenze von $k_2(\text{HT}) \leq 3.3 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s im Bereich des Möglichen.



(a) (b)

Abbildung 28: Massenspektrum der Isolierung von $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$ mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.1.1.5 $Ph_3Fe_2(P(p-Tol)_3)^-$

Um die Aktivierung des Liganden und eine Insertion des Eisens in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung analog zu den Palladiumkomplexen zu untersuchen, wurde ein Äquivalent PPh_3 durch Tri-*para*-Tolylphosphan ausgetauscht. Im Massenspektrum konnten darauf hin vier Spezies mit Phosphin-Liganden beobachtet werden; die bekannten Spezies $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ und $Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$ sowie die $Ph_3Fe_2(P(p-Tol)_3)^-$-haltigen Analoga $Ph_2Fe(P(p-Tol)_3)^-$ und $Ph_3Fe_2(P(p-Tol)_3)^-$ (Abb 29 (a)). Aufgrund der Assoziation und Dissoziation der Phosphin-Liganden in Lösung, bzw. in den Tröpfchen der Ionenquelle, hätten Spezies mit 0, 1, 2, 4, 5 oder 6 Tolyl- bzw. Phenyl-Gruppen sichtbar sein müssen, wenn die Eisenkomplexe genauso in der Ionenquelle aktiviert worden wären wie die Palladiumkomplexe von Schröder. Die Isolation und Fragmentation der Spezies $Ph_3Fe_2(P(p-Tol)_3)^-$ führten zur reduktiven Eliminierung des Homokupplungsproduktes Ph_2 und des Kreuzkupplunsproduktes PhTol. (Abb 29 (b), Rkt. 2.10, 2.11).

$$Ph_3Fe_2(PTol)_3^- \xrightarrow[-Ph_2]{CID} [Ph, Fe_2, P, Tol_3]^- \tag{2.10}$$

$$Ph_3Fe_2(PTol_3)^- \xrightarrow[-PhTol]{CID} [Ph_2, Fe_2, P, Tol_2]^- \tag{2.11}$$

Dass beide Reaktionskanäle im nahezu gleichem Verhältnis möglich waren, zeigte, dass der Ligand während des CID-Prozesses aktiviert wurde und die organischen Reste zwischen dem Phosphoratom und dem Metallzentrum wechseln konnten. Die Isolierung des Fragmentions $[Ph_2,Fe_2,P,Tol_2]^-$ führte zur Ionen-Molekül-Reaktion mit VinI, in der die direkte Kreuzkupplungsreaktionen beobachtet wurden (Abb 29 (c)). Dass die direkte Kreuzkupplung mit Phenyl und Tolyl wieder zur gleichen Produktverteilung führte, zeigte, dass das Eisenatom die beiden organischen Reste gleichwertig behandelte.

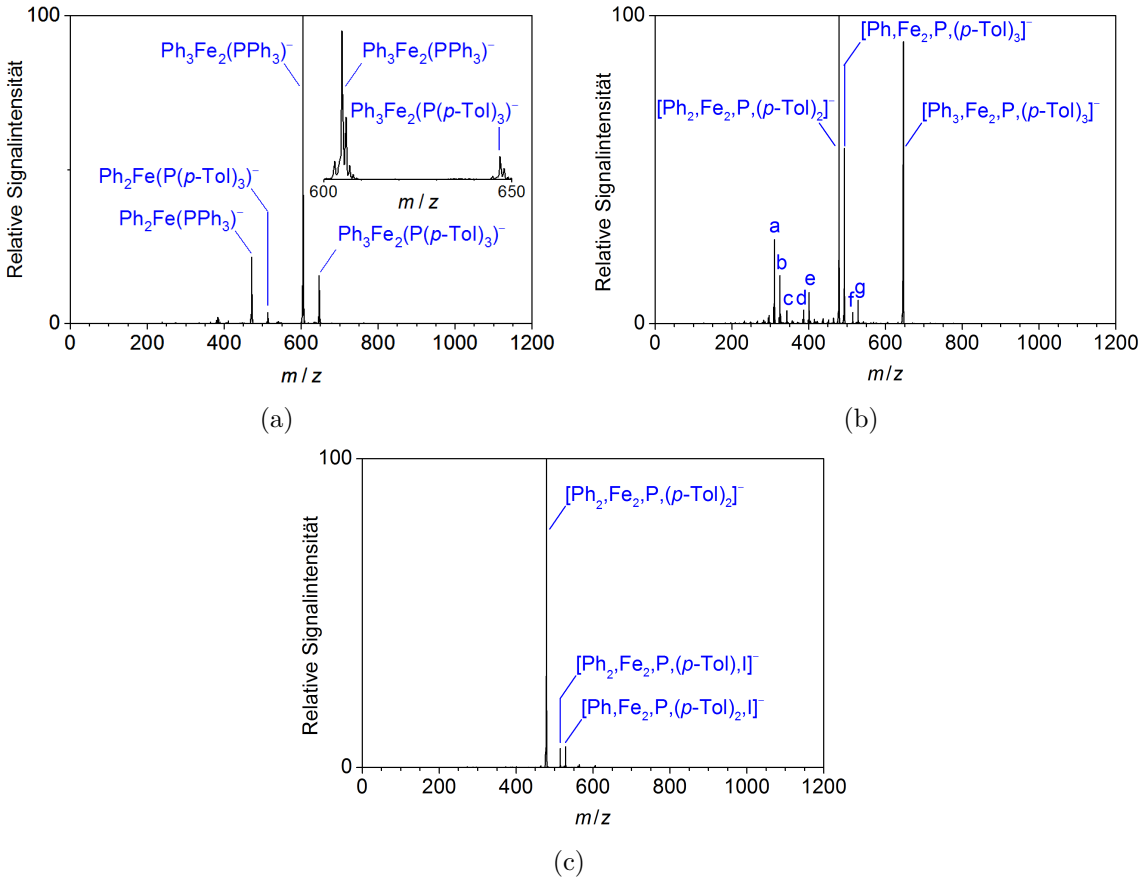


Abbildung 29: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von $Fe(acac)_3$ mit 4 Äq. PhMgCl in Anwesenheit von 1 Äq. PPh_3 und 1 Äq. $P(p\text{–}Tol)_3$ **(a)**. Massenspektrum der Isolierung von $Ph_3Fe_2(PTol_3)^-$ mit Fragmentierung ($V_{\text{Anr.}} = 0.3$ V); a = $[Ph,Fe_2,P,(p\text{–}Tol)]^-$, b = $[Fe_2,P,(p\text{–}Tol)_2]^-$, c = $Ph_3Fe_2^-$, d = $[Ph_2,Fe_2,P,(p\text{–}Tol),\text{–}H]^-$, e = $[Ph,Fe_2,P,(p\text{–}Tol)_2,\text{–}H]^-$, f = $[Ph_2,Fe_2,P,(p\text{–}Tol),I]^-$, g = $[Ph,Fe_2,P,(p\text{–}Tol)_2,I]^-$ **(b)**. Massenspektrum der Isolierung von $[Ph_2,Fe_2,P,Tol_2]^-$ mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms Reaktionszeit **(c)**

.

Die Insertierung hat zur Folge, dass die Oxidationsstufen der Metallzentren um zwei steigt. Diese Erhöhung verteilt sich vermutlich auf die beiden Eisenzentren. Das Ausmaß der Insertion kann durch Massenspektromie nicht aufgeklärt werden. Ein Teil der Komplexe könnte weiterhin als Eisen(0) vorliegen und die erste beobachtete direkte Kreuzkupplungsreaktion wäre dann ein Produkt zweier unterschiedlicher Edukte mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die Komplexe, die eine Insertion eingehen können, wurden in eckige Klammern gesetzt und deren Komponenten durch Kommata getrennt, um zu verdeutlichen, dass die Struktur und Oxidationsstufen größtenteils unbestimmt sind.

Zusätzlich zu der gleichzeitigen Zugabe der Liganden wurde die Lösung mit 2 Äq. PPh_3 angesetzt und nach 30 Minuten kräftigem Rühren 2 Äq. $P(p\text{-Tol})_3$ zugegeben und direkt gemessen. Sofort konnten Peaks mit $P(p\text{-Tol})_3$ beobachtet werden. Nach wenigen Minuten konnte das Spektrum nicht mehr von dem der gleichzeitigen Zugabe unterschieden werden.

2.1.1.6 $[Fe,P,Ph_3]^-$

Das Massenspektrum der Spezies $[Fe,P,Ph_3]^-$ zeichnete sich durch viele Artefakte aus, sodass die echten chemischen Spezies nur mit geringer Intensität dargestellt wurden (Abb. 30).

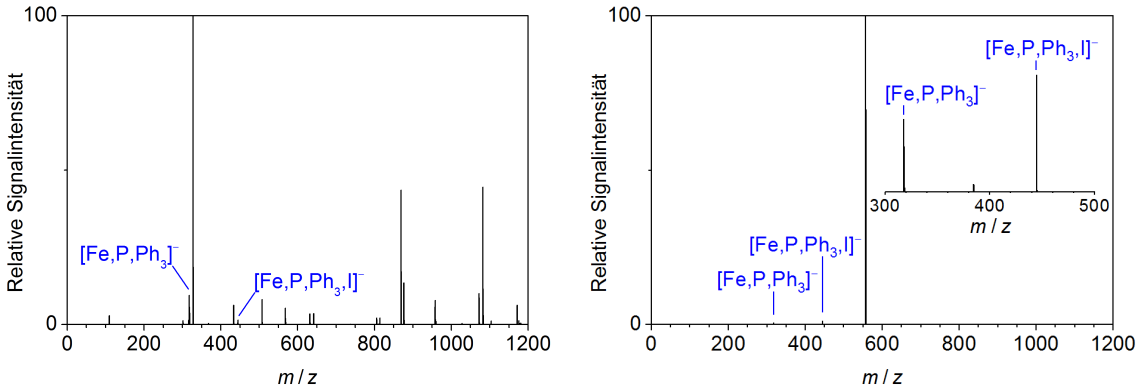


Abbildung 30: Massenspektrum der Isolierung von $[Fe,P,Ph_3]^-$ mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

Artefakte zeichneten sich durch kurzes Erscheinen aus, besaßen jedoch eine sehr hohe Intensität, sodass diese im Durchschnitt über die gesamte Messzeit noch immer die Peaks

mit der höchsten Signalintensität darstellten. Die Artefakte wurden vermutlich durch elektronische Fehler verursacht, aufgrund zu wenig gespeicherter Ionen in der Ionenfalle.

Die Oxidationsstufe der Spezies $[Fe,P,Ph_3]^-$ lag bei −I oder +I, je nachdem ob eine Insertion vorlag. Beobachtet werden konnte ein Halogentransfer mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_2(\mathrm{HT}) \leq 5.4 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s. Beim Halogentransfer ist eine mögliche Insertion nicht sichtbar, da keine Phenyl-Gruppen entfernt werden, die gezählt werden könnten. Andere Reaktionen hatten eine Obergrenze von $k_2 \leq 1.3 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s.

2.1.1.7 Zusammenfassung der Reaktionen der Phenylferrate mit Elektrophilen

Um die Ergebnisse der Phenylferrate besser vergleichen zu können, wurden diese nach absteigender Oxidationsstufe sortiert und die Reaktivität mit den verschiedenen Elektrophilen angegeben (Tab. 4).

Tabelle 4: Reaktionsübersicht zwischen den Phenylferraten und den Substratgasen für die untersuchten Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase.

$Ph_xFe_y(PPh_3)_z^-$	Ox. St.	VinI	PhI	MeI	EtI	^{i}PrCl	^{i}PrBr	^{i}PrI	^{t}BuI	AllBr	AllI
Ph_4Fe^-	III	$-^a$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ph_3Fe^-	II	–	–	–	–	–	–	–	–	$+^b$	–
Ph_2Fe^-	I	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$	$+^{b,c,d}$	$+^{b,c}$	–	$+^c$	$+^c$	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$
$Ph_2Fe(PPh_3)^-$	I	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$	I	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$	0/I	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$	$+^c$	$+^c$	–	–	$+^c$	$+^c$	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$
$[Fe,P,Ph_3]^-$	−I/I	$+^c$	–	$+^{b,c}$	$+^c$	–	–	$+^c$	$+^c$	$+^{b,c}$	$+^{b,c}$

[a]Keine Reaktion ($k \leq 10^{-12}$). [b]Direkte Kreuzkupplungsreaktion. [c]Halogentransfer. [d]Homokupplungsreaktion.

Für die Phenylferrate konnten drei Hauptreaktionen beobachtet werden: Der Halogentransfer, die direkte Kreuzkupplungreaktion und die Homokupplungsreaktion. Beim Halogentransfer wurde beim Stoß mit dem Elektrophil das Halogenatom auf das Metallzentrum transferiert. Die gleichbleibende Ladung und das genau um die Masse des Halogenatoms steigende Masse-zu-Ladungsverhältnisses weisen direkt auf eine radikalische Natur der Reaktionen

hin. Die Oxidationsstufe des Metallzentrums im Produkte stieg daraufhin um +I.

Bei der direkten Kreuzkupplung konnte der Austausch einer Phenyl-Gruppe durch das Halogenatom beobachtet werden. Die Ladung des Komplexes blieb gleich und das Masse-zu-Ladungsverhältnis wurde um die Differenz der beiden Gruppen verschoben. Da die Anzahl der negativ geladenen Gruppen gleich blieb, änderte sich auch die Oxidationsstufe nicht. Die geringe Stabilität von Phenyl-Radikalen und die mangelnde Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit der Radikalstabilisierungsenergie schließen eine Beteiligung von Radikalen aus. Die direkte Kreuzkupplungsreaktion besteht aus einer klassischen oxidativen Addition mit unmittelbar folgender reduktiver Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes. Für MeI konnte dazu noch die Homokupplungsreaktion nach der oxidativen Addition beobachtet werden. Als kleinstes Elektrophil konnte die Stoßenergie nicht über viele Moden verteilt werden, sodass auch ineffizientere Reaktionen wie die Homokupplungsreaktion beobachtet werden können, die vermutlich höhere Barrieren besitzen.

Diese Reaktionen konnten vor allem für Eisen in der Oxidationsstufe I beobachtet werden. Komplexe mit Eisen in höheren Oxidationsstufen zeigten, mit der Ausnahme von Eisen(II) mit AllBr, keine Reaktionen. Jedoch gab es auch für Eisen(I) große Unterschiede. So konnten für die PPh_3-freie Spezies Ph_2Fe^- die meisten und schnellsten Reaktionen beobachtet werden. Für die PPh_3-haltigen Eisen(I) Spezies $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ und$Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$ konnten dagegen keine Reaktionen beobachtet werden. Erst die durch CID hergestellten Spezies $[Fe,P,Ph_3]^-$ und $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$ zeigten wieder Reaktionen. Für einem Teil der Spezies konnte nach der Aktivierung von PPh_3 mit der Insertion von Eisen in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung die Oxidationsstufe I angenommen werden. Wie hoch der Anteil der Komplexe war, die noch in der Oxidationsstufe 0 oder −I vorlagen, konnte nicht festgestellt werden. In welcher Oxidationsstufe die reaktive Spezies vorlag, blieb ebenfalls unbekannt.

Der Vergleich der Spezies Ph_2Fe^- und $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ zeigte, dass Reaktionen weniger über die Oxidationsstufe vorhergesagt werden könnten, sondern eher die Koordinationszahl oder die elektronischen Eigenschaften wichtiger scheinen (Tab. 5). Bei der reduktiven Eliminierung während des CID-Prozesses wurde sowohl die Koordinationszahl als auch die Oxidationsstufe um 2 gesenkt. Durch die Insertion des Eisens wurde die Oxidationsstufe wieder um 2 erhöht, blieb damit insgesamt also gleich, und die Koordinationszahl nur um 1 erhöht, sodass insgesamt eine freie Koordinationsstelle entstand. Über diese freie Koordinationsstelle kann das Elektrophil an den Komplex binden und die oxidative Addition durchführen. Spezies, die in einer direkten Kreuzkupplungsreaktion reagierten, behielten ihre Oxidationsstufe und Koordinationszahl bei und zeigten daher meist konsekutive Reak-

tionen. Diese unterstreichen die hohe Reaktivität der Phenylferrate. Über die elektronischen Eigenschaften lassen sich anhand der vorhanden Daten keine Aussagen machen.

Tabelle 5: Geschwindigkeitskonstanten des Halogentransfers und der direkten Kreuzkupplungsreaktion der Ionen-Molekül-Reaktion zwischen den Phenylferraten und VinI.

$Ph_xFe_y(PPh_3)_z{}^-$	Ox. St.	$\frac{k_2(\mathrm{HT})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$
Ph_4Fe^-	III	$\leq 1.1 \cdot 10^{-15}$	$\leq 1.1 \cdot 10^{-15}$
Ph_3Fe^-	II	$\leq 2.2 \cdot 10^{-15}$	$\leq 2.2 \cdot 10^{-13}$
Ph_2Fe^-	I	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$3.7 \cdot 10^{-11}$
$Ph_2Fe(PPh_3)^-$	I	$\leq 5.7 \cdot 10^{-14}$	$\leq 5.7 \cdot 10^{-14}$
$Ph_3Fe_2(PPh_3)^-$	I	$\leq 1.9 \cdot 10^{-13}$	$\leq 1.9 \cdot 10^{-13}$
$[Ph, Fe_2, P, Ph_3]^-$	0/I	$\leq 3.3 \cdot 10^{-12}$	$\leq 1.5 \cdot 10^{-10}$
$[Fe, P, Ph_3]^-$	–I/I	$\leq 5.4 \cdot 10^{-11}$	$\leq 1.3 \cdot 10^{-13}$

Um den Einfluss der Halogene auf die Geschwindigkeit der Ionen-Molekül-Reaktionen zu bestimmen, wurden für das Isopropyl-System das Chlorid, das Bromid und das Iodid gemessen (Tab. 6). Für das Chlorid konnten keine, für das Bromid eine mit Ph_2Fe^- und für das Iodid drei Reaktionen mit Ph_2Fe^-, $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$ und $[Fe,P,Ph_3]^-$ beobachtet werden. Die beobachteten Reaktionen waren Halogentransfer-Reaktionen. Anders als von Parchomyk beschrieben, reagierten damit auch Bromide mit Organoferraten.[89] Dass der Halogentransfer für die höheren Halogenide leichter abläuft, kann durch die schwächer werdende Kohlenstoff-Halogen-Bindung erklärt werden, die für den Halogentransfer homolytisch gespalten werden muss.

Der Befund von Parchomyk, dass der Substitutionsgrad aliphatischer Kohlenstoffatome keinen großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat, konnte für den Halogentransfer bestätigt werden, da die Geschwindigkeitskonstanten der vier Substratgase, MeI, EtI, ^{i}PrI und ^{t}BuI, relativ dicht zusammen lagen. Die größere Streuung der Geschwindigkeitskonstanten der direkten Kreuzkupplungsreaktion und das Ausbleiben der Reaktion mit ^{i}PrI lassen mit nur vier Messpunkten keine eindeutige Aussage zu.

Tabelle 6: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Ionen-Molekül-Reaktionen der Phenylferrate und Isopropylhalogenide (X = Cl, Br, I).

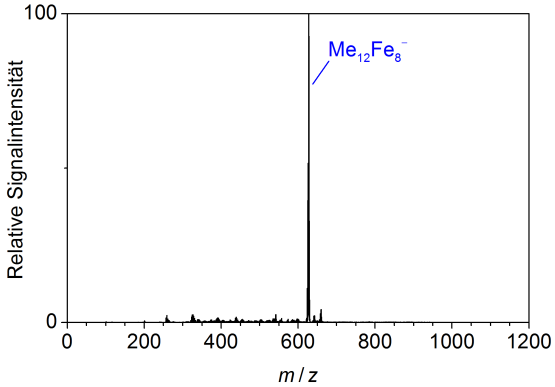
RX	$Ph_xFe_y(PPh_3)_z{}^-$	$\frac{k_2(\mathrm{HT})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$
^{i}PrCl	Ph_2Fe^-	$\leq 1.7 \cdot 10^{-13}$	$\leq 1.4 \cdot 10^{-13}$
	$[Ph, Fe_2, P, Ph_3]^-$	$\leq 1.6 \cdot 10^{-14}$	$\leq 1.6 \cdot 10^{-14}$
	$[Fe, P, Ph_3]^-$	$\leq 5.1 \cdot 10^{-15}$	$\leq 5.1 \cdot 10^{-15}$
^{i}PrBr	Ph_2Fe^-	$3.2 \cdot 10^{-11}$	$\leq 1.2 \cdot 10^{-13}$
	$[Ph, Fe_2, P, Ph_3]^-$	$\leq 1.3 \cdot 10^{-14}$	$\leq 1.3 \cdot 10^{-14}$
	$[Fe, P, Ph_3]^-$	$\leq 1.6 \cdot 10^{-14}$	$\leq 1.6 \cdot 10^{-14}$
^{i}PrI	Ph_2Fe^-	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$\leq 3.9 \cdot 10^{-13}$
	$[Ph, Fe_2, P, Ph_3]^-$	$\leq 2.6 \cdot 10^{-11}$	$\leq 1.2 \cdot 10^{-14}$
	$[Fe, P, Ph_3]^-$	$\leq 5.9 \cdot 10^{-10}$	$\leq 1.3 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 7: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Ionen-Molekül-Reaktionen des Diphenylferrates mit unterschiedlich verzweigten, aliphatischen Iodiden (Me, Et, ^{i}PrI, ^{t}BuI).

RX	$\frac{k_2(\mathrm{HT})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{\mathrm{cm^3s^{-1}}}$
MeI	$3.0 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-10}$
EtI	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$8.4 \cdot 10^{-11}$
^{i}PrI	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$\leq 3.9 \cdot 10^{-13}$
^{t}BuI	$4.7 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$

2.1.2 Methylferrate

Durch die Transmetallierung von $Fe(acac)_3$ mit vier Äquivalenten MeMgBr konnte der Cluster $Me_{12}Fe_8^-$ bei m/z 627.8 gemäß der Vorschrift von Parchomyk hergestellt werden.[85] Dieser war der einzige Peak mit hoher Intensität im Spektrum und über eine lange Zeit bei Raumtemperatur stabil (Abb. 31). Bei der Ionen-Molekül-Reaktion mit AllI, für welches die schnellsten Reaktionen mit den Phenylferraten beobachtet wurden, konnten keine Produkt-Ionen beobachtet werden. Die Struktur des Cluster ist durch eine Kristallstruktur aus dem Arbeitskreis um Neidig bekannt.[61] Die acht Eisenkerne befinden sich in der Mitte des Clusters und scheinen von den 12 Methyl-Gruppen auf der Außenseite des Clusters abgeschirmt zu werden.



(a)

Abbildung 31: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von $Fe(acac)_3$ mit 4 Äq. MeMgBr.

Im CID-Prozess fragmentiert $Me_{12}Fe_8^-$ in vier Ionen, von denen jedoch nur zwei charakterisiert werden konnten: $Me_{10}Fe_7^-$ (m/z 541.9) und $Me_{11}Fe_8^-$ (m/z 613.0). Bei den nicht identifizierten Ionen (m/z 579.9, m/z 609.9) bestand das Problem zum einen in den zu kleinen Abständen der Massen von Methyl (15 u), Sauerstoff (16 u), und Hydroxid (17 u) und der Vielzahl an Kombinationen aus diesen Gruppen. Zum anderen müsste die Zusammensetzung mit dem Spektrum zusammenpassen. Zum Beispiel könnte dem Peak m/z 579.9 die Zusammensetzung $Me_8Fe_7(OH)_4^-$ zugeordnet werden, dann müssten aber auch Hydrolyseprodukte mit ein bis drei Hydroxiden sichtbar sein. Auch andere Zusammensetzung wären möglich, deren Entstehung jedoch genauso fragwürdig sind. Einzig die Reaktivität der Fragmentionen konnte untersucht werden. So konnten für den Peak m/z

579.9 vier Halogentransfer-Reaktionen mit AllI anhand der gleichmäßigen Abstände der Peaks beobachtet werden. Mit steigender Anzahl der Halogenübertragungen wurden diese von vielen kleineren Peaks flankiert, die ähnlich der direkten Kreuzkupplungsreaktionen ablaufen könnten, jedoch mit unbekannten Resten kuppeln.

2.1.2.1 $Me_{10}Fe_7^-$

Im Gegensatz zu den ein- oder zweikernigen Phenylferraten geht der Cluster keine reduktive Eliminierung ein, sondern verliert eine Me_2Fe-Einheit. Das nach der Fragmentierung übrig gebliebene Ion bildete in der Ionen-Molekül-Reaktion drei Produkt-Ionen aus (Abb. 32). Neben dem Hauptprodukt $Me_{10}Fe_7I^-$ (Rkt. 2.12), das durch einen Halogentransfer gebildet wurde, konnten zwei neue Produkte beobachtet werden: $Me_{10}Fe_7All^-$ (m/z 583, Rkt. 2.13) und $Me_{10}Fe_7AllI^-$ (m/z 710, Rkt. 2.14).

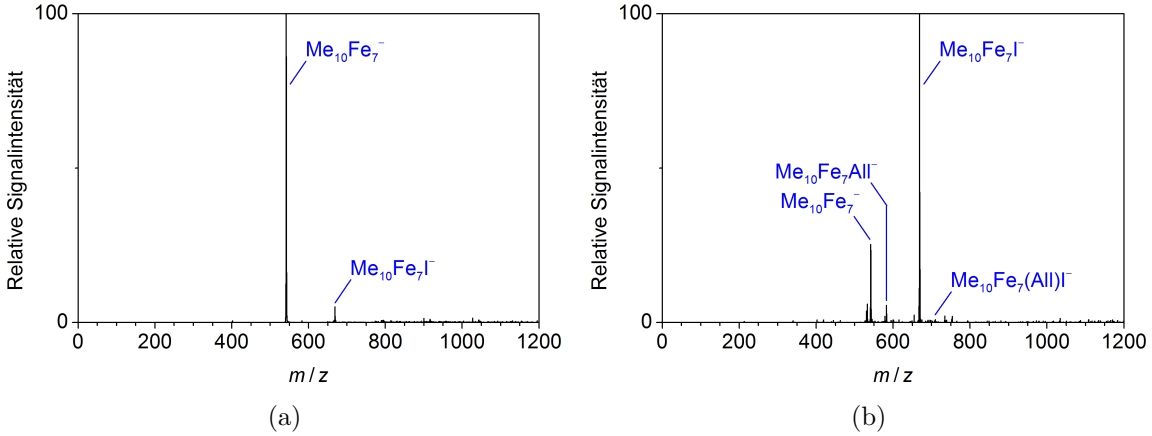


Abbildung 32: Massenspektrum der Isolierung von $Me_{10}Fe_7^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

$$Me_{10}Fe_7^- \xrightarrow[-All]{AllI} Me_{10}Fe_7I^- \tag{2.12}$$

$$Me_{10}Fe_7^- \xrightarrow[-I]{AllI} Me_{10}Fe_7All^- \tag{2.13}$$

$$Me_{10}Fe_7^- \xrightarrow{AllI} Me_{10}Fe_7AllI^- \tag{2.14}$$

$Me_{10}Fe_7All^-$ ist das erste Produkt einer Reaktion, bei dem das Halogenatom nicht an den Metallkomplex gebunden wurde. Der Unterschied des Masse-zu-Ladungsverhältnisses zwischen Edukt und Produkt entspricht der Masse der Allyl-Gruppe, sodass, wie beim Halogentransfer, ein radikalischer Prozess vorliegt.

Das dritte Produkt, $Me_{10}Fe_7AllI^-$ entstand durch eine klassische oxidative Addition. Damit konnte zum ersten Mal in dieser Arbeit eine Reaktion ohne Abspaltung eines Teilchens in der Gasphase beobachtet werden. Dies liegt vermutlich an der Größe des Clusters, der durch Schwingungen die überschüssige Stoßenergie besser verteilen kann.

2.1.2.2 $Me_{11}Fe_8^-$

Ein weiteres Fragment konnte als $Me_{11}Fe_8^-$ charakterisiert werden. Dieses Fragment entstand aus der Abspaltung eines Methyl-Radikals vom Cluster. Die Abspaltung einer Methyl-Gruppe reichte aus, um die Ionen-Molekül-Reaktion mit AllI zu ermöglichen. Es konnte ein Halogentransfer beobachtet werden.

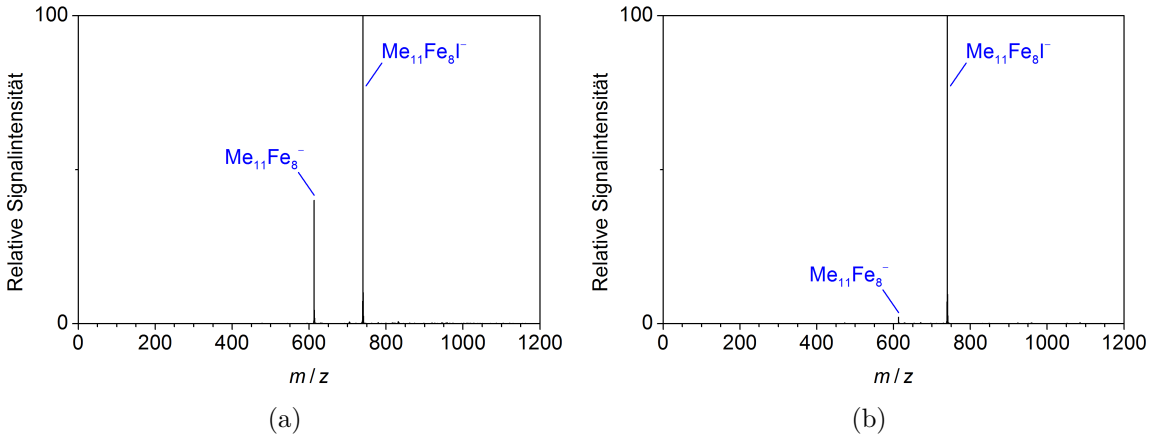


Abbildung 33: Massenspektrum der Isolierung von $Me_{11}Fe_8^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.1.2.3 Zusammenfassung der Reaktionen von Methylferraten mit Allyliodid

In der Gasphase zeigte der Cluster $Me_{12}Fe_8^-$ keine Reaktionen. Nachdem im CID-Prozess kleine Bruchstücke aus dem Cluster entfernt wurden, zeigten alle Fragmentionen hohe

Reaktivität. Die acht Eisenatome hätten formal die Oxidationsstufe 1.4, jedoch ist aus der Kristallstruktur ersichtlich, dass die Kohlenstoff-Eisen-Bindungen unterschiedlich lang sind und damit die Methyl-Gruppen primär an vier Eisenatome gebunden sind.[61] Die restlichen Eisenatome koordinieren die Methyl-Gruppen deutlich schwächer. Damit ergäben sich die Oxidationsstufe 2.8 für die Methyl-Gruppen bindenden Eisenatome und die Oxidationsstufe 0 für die verbliebenen Eisenatome. Durch die Abspaltung einer Methyl-Gruppe kann die Reaktivität hergestellt werden. Durch die Abspaltung der Methyl-Gruppe entstanden an zwei Eisenatomen freie Koordinationsplätze, an denen das Iodatom binden konnte. Unter dem Vorbehalt, dass die Struktur des Produktes dem Edukt ähnelte, reagierte das Eisenatom mit den beiden verbleibenden Methyl-Gruppen vorrangig. Damit würde ein Eisenatom mit der Oxidationsstufe zwischen 1.8 und 2.5, je nach Starrheit des Clusters, mit dem Elektrophil reagieren. Dies ist weiteres Indiz dafür, dass die Oxidationsstufe kein geeignetes Kriterium für eine Vorhersage der Reaktivität ist. Auch dass bereits eine kleine Methyl-Gruppe ausreicht, um eine Reaktion des Clusters zu verhindern, bedeutet, dass die Sterik der organischen Reste keinen großen Einfluss besitzt. Einzig die freien Koordinationsplätze scheinen einen Einfluss auf die Reaktivität zu haben.

Nach dem Entfernen einer Me_2Fe-Einheit aus dem Cluster zeigte dieser eine einzigartige Reaktivität. Diese freien Koordinationsstellen und die Größe des restlichen Cluster waren vermutlich der Grund, dass aufgrund der Zusammensetzung die klassische oxidative Addition stattgefunden haben könnte. Dabei kann jedoch nicht sicher gesagt werden, ob das Halogenatom und der organische Rest am gleichen Eisenatom gebunden wurde. Neben der klassischen oxidativen Addition wäre auch denkbar, dass nach dem Halogentransfer das organische Radikal in die Nähe der anderen Eisenatome gelangte und dort gebunden wurde.

Dass mit $Me_{10}Fe_7All^-$ auch eine Spezies beobachtet werden konnte, bei der nur der organische Rest radikalisch übertragen wurde, zeigt, dass der zweistufige Mechanismus nicht mit dem Halogentransfer beginnen muss, sondern auch über das organische Radikal stattfinden kann. Vermutlich tritt diese Reaktion nur auf, da die vergleichsweise große Enthalpie vollständig vom Cluster aufgenommen werden kann. Das Iodatom hat, im Gegensatz zu den organischen Resten, keine Möglichkeiten Energie in Schwingungen oder Vibrationen zu speichern. Anhand der Produktverteilung und der Häufigkeit des Halogentransfers wird dessen Barriere geringer eingeschätzt.

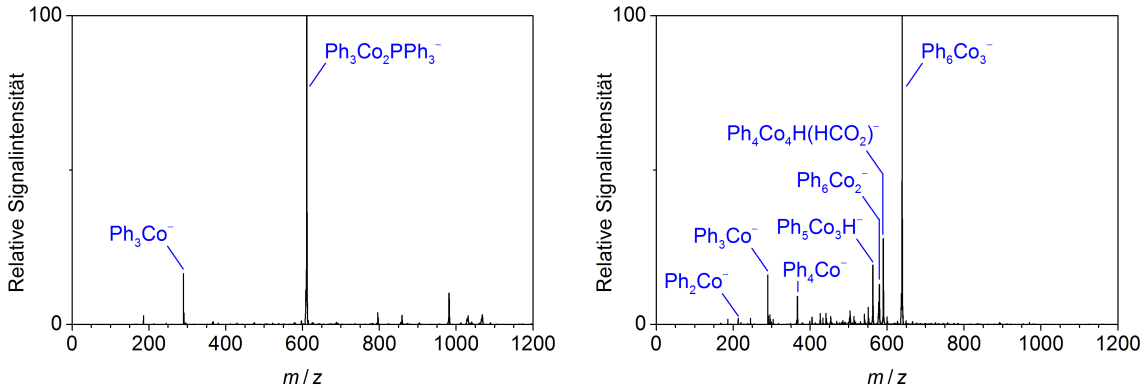
2.2 Mikroskopische Reaktivität von Phenylcobaltaten

Um Cobaltate in der Gasphase beobachten zu können, musste die Erzeugung und Überführung der Ionen angepasst werden. Bei der Transmetallierung von Cobalt-Präkatalysatoren mit PhMgCl können fast nur bimetallische Magnesium-Cobaltate beobachtet werden.[95,153] Daher musste das stärkere Transmetallierungsreagenz Phenyllithium (PhLi) verwendet werden. Mit diesem ließen sich für kurze Zeit Cobaltate beobachten, die jedoch meist oxidiert oder hydrolysiert vorlagen. Um die unerwünschten Reaktionen zu minimieren, wurde die Lösung nicht mehr per Spritze in das Massenspektrometer injiziert, sondern per PSI-Apparatur mit leichtem Überdruck des Schutzgases aus einem auf −78 °Cgekühlten Probekolben zur ESI-Quelle überführt. Auf diese Weise konnten die Spektren über Stunden bei einer hoher Intensität stabilisiert werden.

Nach der Transmetallierung von $Co(acac)_2$ mit vier Äquivalenten PhLi in Anwesenheit von 2 Äquivalenten PPh_3 konnten in der Gasphase vor allem zwei Peaks beobachtet werden: Ph_3Co^- (m/z 290) und $Ph_3Co_2(PPh_3)^-$ (m/z 611) (Abb. 34 (a)). Diese Peaks unterschieden sich im Metall von den bereits bekannt Phenylferraten. Anders als beim Eisen, wo sich der zweikernige Komplex langsam mit der Zeit bildete und die anderen Spezies langsam verschwanden, war der Cobalt-Komplex bereits zu Beginn der Messung der stabilste Peak. Um die Zahl der zugänglichen Cobaltate zu fördern, wurde die Transmetallierung ohne den PPh_3-Liganden wiederholt (Abb. 34 (b)). Fünf weitere Cobaltate konnten in Abwesenheit des Liganden erschlossen werden, von denen einige den Ferraten sehr ähnelten; Ph_2Co^- (m/z 213), Ph_4Co^- (m/z 367), $Ph_5Co_3H^-$ (m/z 563), $Ph_6Co_2^-$ (m/z 580) und $Ph_6Co_3^-$ (m/z 639). So konnte die Spezies Ph_2Co^-, dessen Eisenanalogon die reaktivste Spezies war, direkt im Massenspektrum beobachtet werden und musste nicht erst durch reduktive Eliminierung in Stoß-induzierten Dissoziationen hergestellt werden. Von den beiden Hauptpeaks der beiden Spektren konnten durch reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes zusätzlich noch die beiden Spezies $PhCo_2(PPh_3)^-$ (m/z 457) und $Ph_4Co_3^-$ (m/z 485) gewonnen werden. Die Intensitäten der anderen Cobaltate waren zu niedrig, um aus deren Fragmentionen konstante Spektren aufnehmen zu können.

Da die Ferrate keinen großen Unterschied zwischen einigen Elektrophilen mit ähnlichen organischen Resten gezeigt hatten, wurde die Anzahl der verwendeten Substrate auf VinI, PhI, EtI und AllI eingeschränkt. Gleichzeitig wurde das verwendete Volumen der unterschiedlichen Elektrophile auf 25 µL erhöht, um langsame Reaktionen besser wahrnehmen zu können und Konkurrenzreaktionen zu verdrängen. Parallel zu den Arbeiten mit den

Cobaltaten wurde für andere Projekte Ameisensäure in die Gasmischkammer überführt. Spuren der Ameisensäure reagierten mit den Cobaltaten, sodass eine weitere Nebenreaktion auftrat. Im folgenden Quellenspektrum wurde der Peak $Ph_4Co_4H(HCO_2)^-$ markiert, um das Ausmaß der ungewollten Konkurrenzreaktion darzustellen. In den weiteren Spektren wurden diese Produkte, analog zu Produkten der Hydrolyse oder Oxidation, nicht mehr beschriftet.



(a) (b)

Abbildung 34: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von $Co(acac)_2$ mit 4 Äq. PhLi in Anwesenheit von 2 Äq. PPh_3 **(a)** und ohne PPh_3 **(b)**.

2.2.1 Ph_4Co^-

Bei der Isolation der Cobalt(III)-Spezies Ph_4Co^- konnte bei hohen Reaktionszeiten das Produkt Ph_2CoI^- beobachtet werden (Abb. 35). Der Halogentransfer, der konzertiert mit der reduktiven Eliminierung von Biphenyl abläuft, war bereits aus der Reaktion von Ph_2Fe^- mit MeI bekannt und könnte in diesem Fall erneut stattgefunden haben (Rkt. 2.15). Dass im Isolationspektrum bei 40 ms jedoch das Fragmention Ph_2Co^- beobachtet werden konnte, lässt auch einen zweiten Reaktionskanal zu. Die isolierte Spezies Ph_4Co^- könnte zuerst zu Ph_2Co^- fragmentiert worden sein und anschließend in einem normalen Halogentransfer reagiert haben (Rkt. 2.16). Dass die Intensität des Fragmentions Ph_2Co^- mit ansteigender Reaktionszeit gleich groß blieb oder sogar größer wurde, bewies, dass dieses im Verlauf der Reaktionszeit nachgebildet wurde. Die Reaktion von Ph_2Co^- mit VinI konnte in Kapitel 2.2.3 gezeigt werden und müsste zu einen vollständigen Verbrauch führen, der jedoch ausblieb.

Die Entstehung von Ph_2Co^- während einer reinen Isolation wirft jedoch die Frage nach der Stabilität von Ph_4Co^- auf. Die Intensität des Peaks war über die Dauer von 2040 ms konstant, jedoch ist ein Fragmentieren ohne zusätzliche Anregung durch das Massenspektrometer eher unüblich. Eine mögliche Erklärung läge in dem veränderten Stoßverhalten der Ionen. Normalerweise werden die Ionen in der Ionenfalle in Helium eingebettet, sodass ihre kinetische Energie über Stöße mit den Heliumatomen reguliert werden könnte. Durch die Beimischung der Elektrophile zum Helium können die Ionen mit Molekülen zusammenstoßen, deren Masse in der gleichen Größenordnung der Ionen liegen und damit beim Stoß mehr Energie auf die Ionen übertragen. Da es sich bei den Stößen nicht um ideale elastische Stöße handelt, könnte ein Teil der kinetischen Energie dafür genutzt werden, um chemische Bindungen neu zu formen. Dass extra für die Cobaltate das eingesetzte Volumen der Substratgase maximiert wurde, könnte den Effekt verstärkt beziehungsweise sichtbar gemacht haben.

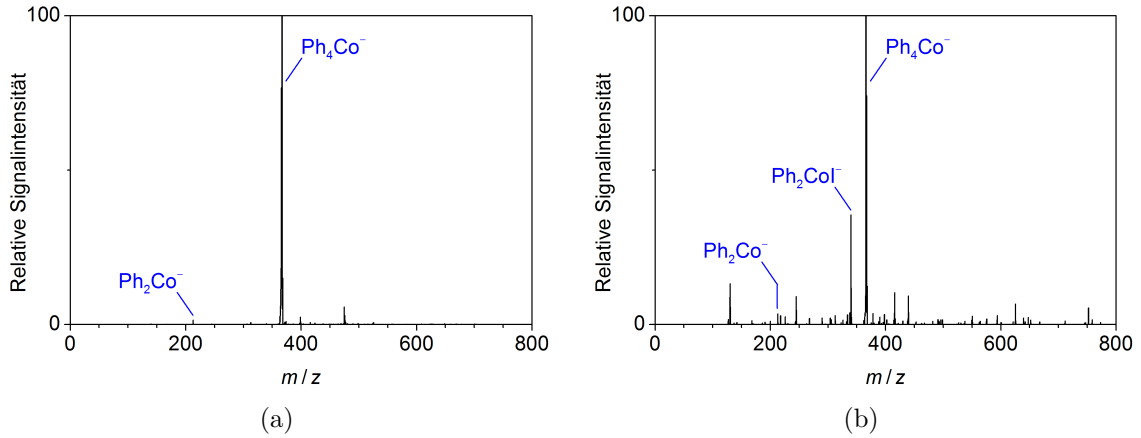


Abbildung 35: Massenspektrum der Isolierung von Ph_4Co^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

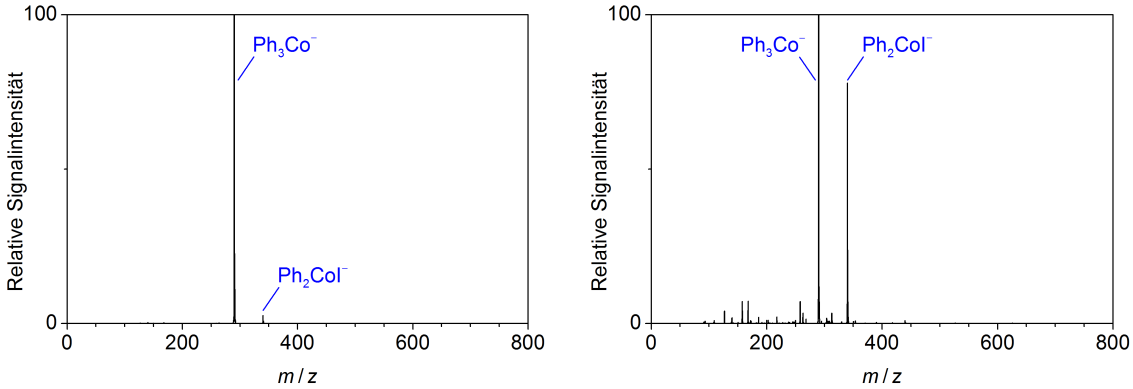
Der Entstehung des Peaks Ph_2CoI^- konnte eine Geschwindigkeitskonstante von $k_2(\mathrm{HT}) \leq 3.9 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s zugeordnet werden und dient als grobe Orientierung, da die genauen Reaktionskanäle nicht aufgetrennt werden konnten.

$$\mathrm{Ph_4Co^-} \xrightarrow[-\mathrm{Vin},\,-\mathrm{Ph_2}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{Ph_2CoI^-} \tag{2.15}$$

$$\mathrm{Ph_4Co^-} \xrightarrow[-\mathrm{VinI},\,-\mathrm{Ph_2}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{Ph_2Co^-} \xrightarrow[-\mathrm{Vin}]{\mathrm{VinI}} \mathrm{Ph_2CoI^-} \tag{2.16}$$

2.2.2 Ph_3Co^-

VinI. Im Spektrum der Colbalt(II)-Spezies Ph_3Co^- konnte bei der Reaktion mit VinI nur das Produkt Ph_2CoI^- der direkten Kreuzkupplungsreaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_2(\mathrm{KK}) \leq 1.9 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s beobachtet werden (Abb. 36).

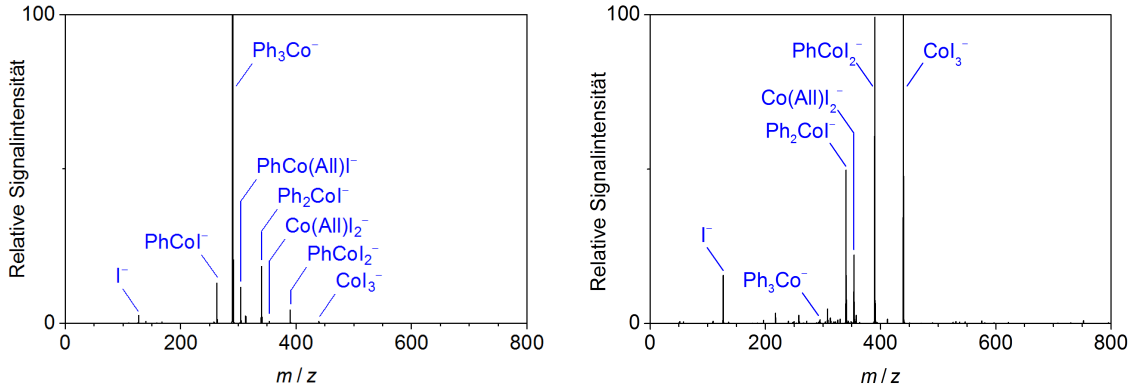


(a) (b)

Abbildung 36: Massenspektrum der Isolierung von Ph_3Co^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

AllI. Bei der Reaktion mit AllI traten neben dem Produkt der direkten Kreuzkupplungsreaktion noch die Produkte der konzertierten Reaktionen des Halogentransfers zusammen mit der reduktiven Eliminierung $PhCoI^-$ und der Homokupplungsreaktion $PhCo(All)I^-$ auf. Konsekutive Reaktionen folgten mit den Produkten $Co(All)_2I^-$, $PhCoI_2^-$ und CoI_3^-, (Abb. 37 (a)).

Beim Versuch die Geschwindigkeitskonstanten der gemessenen Spezies mit dem Schema der Phenylferrate zu berechnen, kam es zu erheblichen Abweichung der Messpunkte und deren Regressionskurven. Isolationsexperimente zeigten, dass der vorherige Hauptkanal, bestehend aus mehreren konsekutiven direkten Kreuzkupplungsreaktionen, nicht zur Bildung von CoI_3^- führte (Abb. 38, Schema 4). Während die Produkte der Startreaktionen der direkten Kreuzkupplungsreaktion Ph_2CoI^- und der konzertieren oxidativen Addition mit der reduktiven Eliminierung $PhCoAllI^-$ über die Zwischenprodukte $CoAllI_2^-$ und CoI_2^- zur Bildung von CoI_3^- beitrugen, endete der Reaktionspfad der dritten Startreaktion, der konzertierte Halogentransfer, nach einem weiteren Halogentransfer.



(a) (b)

Abbildung 37: Massenspektrum der Isolierung von Ph_3Co^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

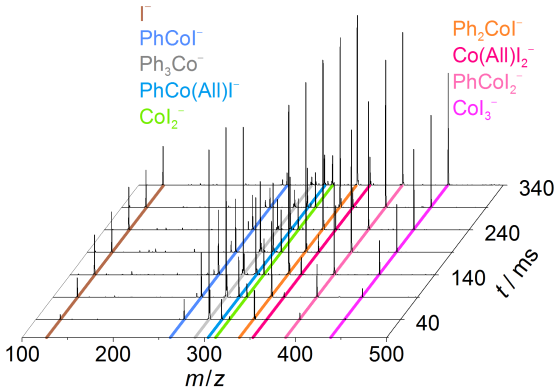
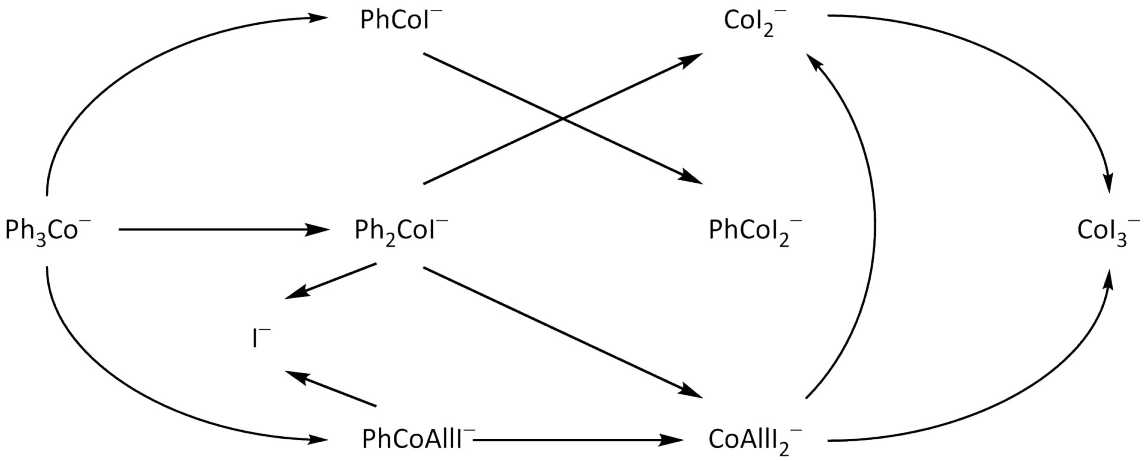


Abbildung 38: Normierte Massenspektren der Isolierung von Ph_3Co^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Aber auch mit dem Reaktionsschema, das auf den Ergebnissen der Isolationsexperimenten beruhten, waren die Abweichungen zwischen den Messwerten und der Regression sehr groß. Das Einfügen mehrerer sehr schneller Zwischenreaktionen, wie den direkten Kreuzkupplungsreaktionen der Phenylferraten, verkleinerte deren Abweichungen nicht. Da auch mittels Isolationsexperimenten kein geeignetes kinetisches Modell gefunden werden konnte, wurden für Ph_3Co^- keine Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.



Schema 4: Reaktionsschema der Ionen-Molekül-Reaktionen von Ph_3Co^- mit AllI basierend auf den Isolationsexperimenten.

2.2.3 Ph_2Co^-

VinI. Die Ionen-Molekül-Reaktion zwischen der Spezies Ph_2Co^- und VinI brachte die beiden Produkte $PhCoI^-$ und Ph_2CoI^- hervor (Abb. 39). Die Geschwindigkeitskonstante der direkten Kreuzkupplungsreaktion war $k_2(\mathrm{KK}) \leq 5.4 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s und die des Halogentransfers betrug $k_2(\mathrm{HT}) \leq 1.8 \cdot 10^{-10}$ cm^3/s. Damit verhielt sich die Spezies Ph_2Co^- bei der Reaktion mit VinI ähnlich zum Diphenylferrat.

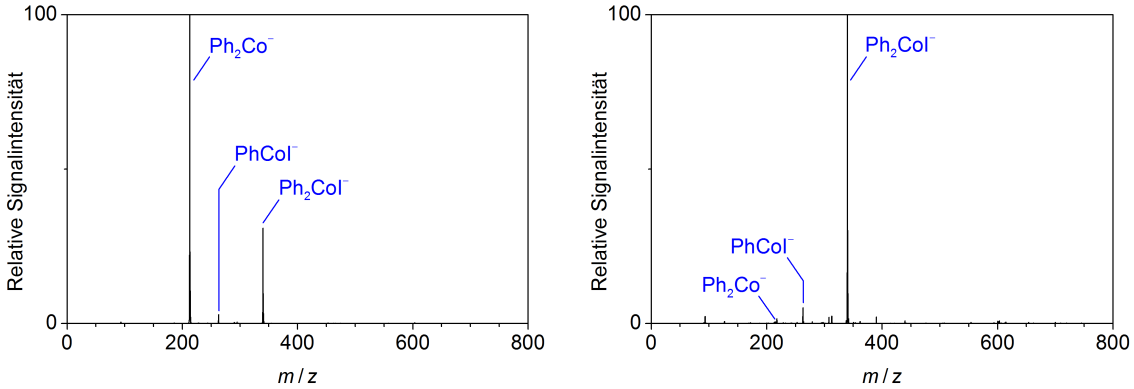
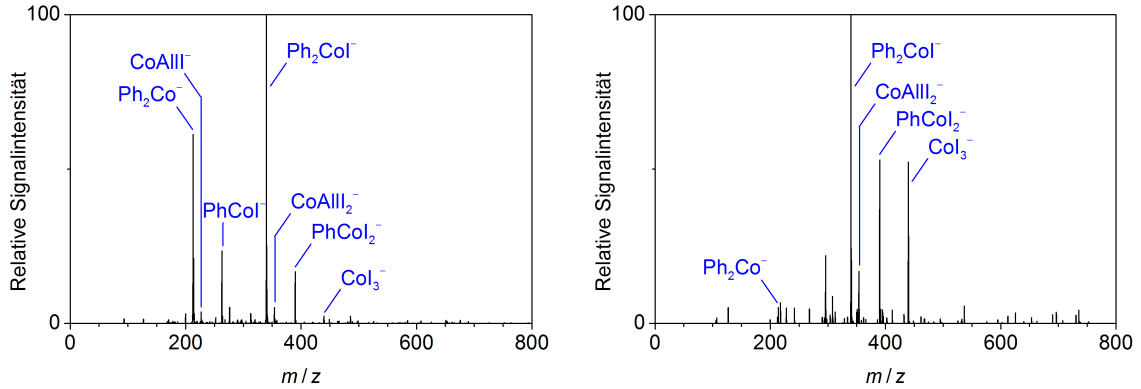


Abbildung 39: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Co^- mit VinI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

AllI. Bei der Reaktion mit AllI konnte zusätzlich zur direkten Kreuzkupplungsreaktion und dem Halogentransfer in geringem Maßstab die Homokupplungsreaktion beobachtet werden (Abb. 40, Rkt. 2.17-2.19).



(a) (b)

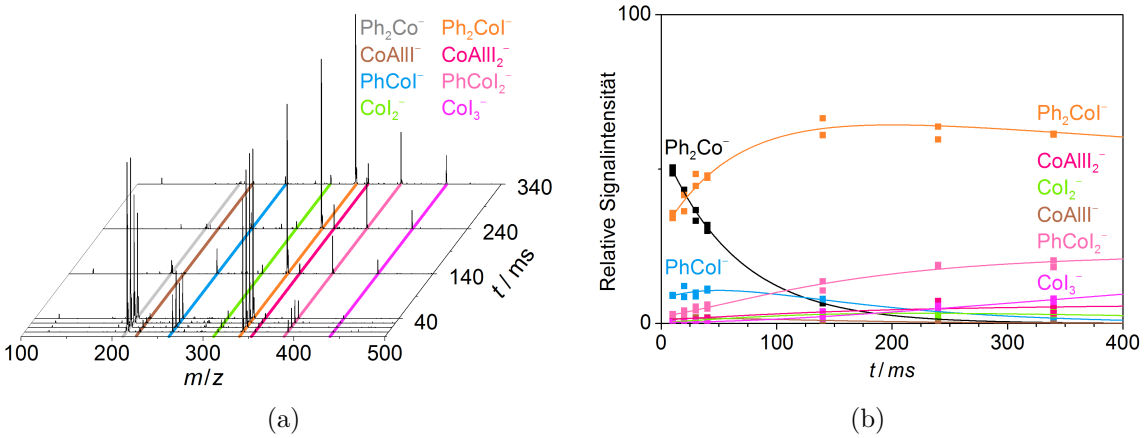
Abbildung 40: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Co^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 1040 ms Reaktionszeit **(b)**.

$$Ph_2Co^- \xrightarrow[-PhAll]{AllI} PhCoI^- \tag{2.17}$$

$$Ph_2Co^- \xrightarrow[-All]{AllI} Ph_2CoI^- \tag{2.18}$$

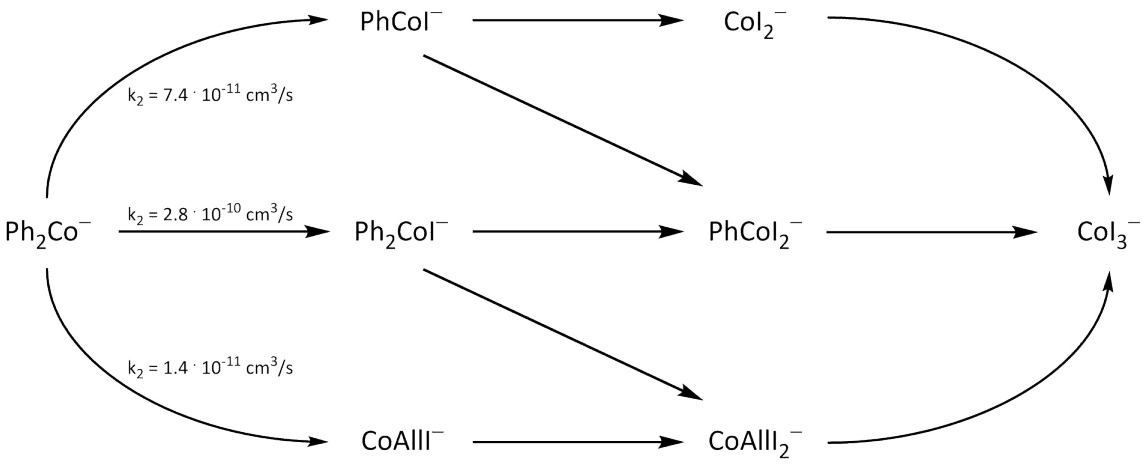
$$Ph_2Co^- \xrightarrow[-Ph_2]{AllI} CoAllI^- \tag{2.19}$$

Obwohl das Reaktionsschema bei dieser Ionen-Molekül-Reaktion wieder gut bestimmt werden konnte, ergaben sich durch den hohen Verzweigungsgrad große Ungenauigkeiten für die Geschwindigkeitskonstanten der konsekutiven Reaktionen (Abb. 41, Schema 5). Dies galt nicht für die direkt vom Edukt ausgehenden Startreaktionen.



(a) (b)

Abbildung 41: Normierte Massenspektren der Isolierung von Ph_2Co^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten **(a)**. Auftragung des zeitlichen Verlaufs der relativen Ionenintensitäten der Ionen-Molekül-Reaktion von Ph_2Co^- und AllI **(b)**.



Schema 5: Reaktionsschema der Ionen-Molekül-Reaktionen von Ph_2Co^- mit AllI.

RI. Die Beobachtung der Homokupplungsreaktion war für die Elektrophile VinI, PhI und EtI kaum möglich, da die Massendifferenz des Homokupplungsproduktes Biphenyl und den Substratgasen nicht groß genug war (Abb. 42). Für VinI beträgt der Unterschied 0 u, sodass der Produktpeak beim gleichen m/z-Wert wie das Edukt liegt. Die Massendifferenz zwischen dem Edukt und dem Produkt-Ion mit EtI beträgt 2 u, sodass bei langsameren Reaktionen der Produktpeak nicht von den höheren Isotopologen des Eduktes zu unterscheiden war. Nur bei schnelleren Reaktionen wäre die Reaktion zu erkennen gewesen. Für PhI kann

die Homo- nicht von der Kreuzkupplungsreaktion unterschieden werden. Da das Edukt Ph_2Co^- bei höheren Reaktionszeiten nahezu vollständig verbraucht wurde, kann eine Homokupplungsreaktion ausgeschlossen werden.

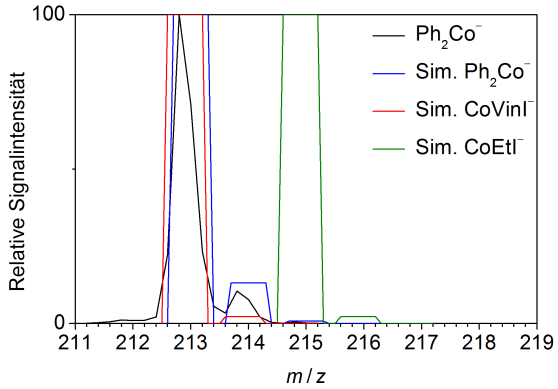


Abbildung 42: Peak vom Edukt Ph_2Co^- bei 40 ms zusammen mit den Simulationen von Ph_2Co^-, $CoVinI^-$ und $CoEtI^-$.

2.2.4 $Ph_4Co_3^-$

Der dreikernige Hauptpeak $Ph_6Co_3^-$ reagierte mit keinem der vier Elektrophile. Das aus der reduktive Eliminierung resultierende Fragmention $Ph_4Co_3^-$ zeigte schon im Spektrum nach 40 ms Reaktionszeit einen Produktpeak eines vermutlichen Halogentransfers $Ph_4Co_3I^-$ (Abb. 43). Anstatt im weiteren Verlauf der Reaktionszeit jedoch an Intensität zu gewinnen, nahm die Intensität leicht ab. Gleichzeitig konnten mehrere kleinere Peaks beobachtet werden, deren Komplexe viele Iod-Atome beinhalteten; $Co_3HI_5^-$ (m/z 812.3), $Ph_2Co_3I_4^-$ (m/z 838.5), $Co_3I_6^-$ (m/z 938.2), $Ph_2Co_3I_5^-$ (m/z 965.4).

Dass die Intensität des Produktes der Startreaktion $Ph_4Co_3I^-$ bei 40 ms sehr hoch war, deutete auf eine schnelle Reaktion hin. Die Intensität nahm jedoch im Verlauf der Reaktionszeit ab anstatt zu, ohne dass direkte konsekutive Produkte beobachtet werden konnten. Peaks mit deutlich höheren m/z-Werten könnten jedoch vier bis sechs Iodatome enthalten und damit die Endprodukte schneller konsekutiver Reaktion darstellen. Die Intensitäten dieser Endprodukte war jedoch zu niedrig, um die Peaks mit schnellen Reaktionen zu erklären. Eine Reaktion zu neutralen und damit nicht beobachtbaren Produkten ist nicht sinnvoll, da das Edukt an Signalintensität verlieren müsste. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Die beiden Spektren passen logisch nicht zusammen und der Fehler dieses Experimentes konnte

nicht bestimmt werden.

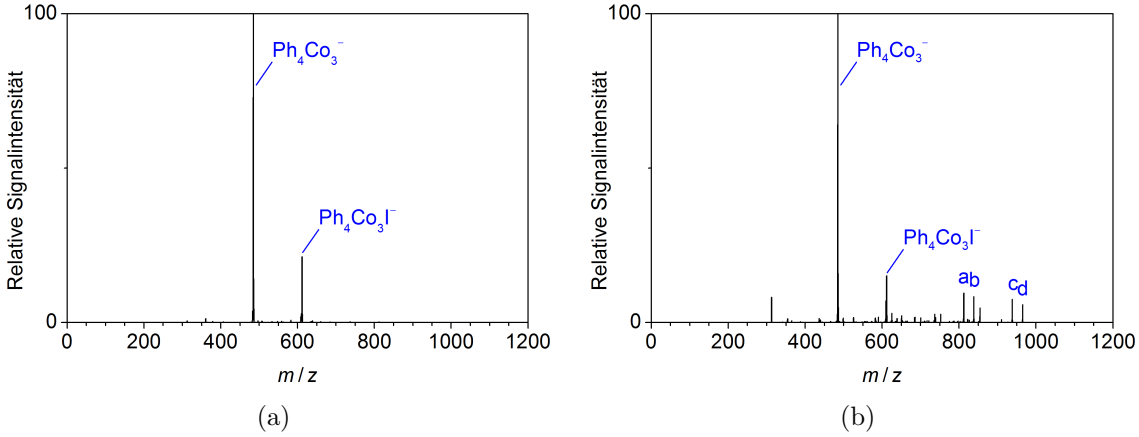


Abbildung 43: Massenspektrum der Isolierung von $Ph_4Co_3^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 540 ms Reaktionszeit; a = $Co_3HI_5^-$, b = $Ph_2Co_3I_4^-$, c = $Co_3I_6^-$, d = $Ph_2Co_3I_5^-$ **(b)**.

2.2.5 $Ph_3Co_2PPh_3^-$

Aufgrund der guten Gesamtintensität der Spezies $Ph_3Co_2PPh_3^-$ konnte ein langsamer Halogentransfer beobachtet werden (Abb. 44). Die Spezies $Ph_3Co_2(PPh_3)I^-$ wurde mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_2(\mathrm{HT}) \leq 2.9 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s gebildet. Da die Intensität der Hauptpeaks der Cobaltate in den Spektren eine Größenordnung über denen der Phenylferrate lag und das Volumen der Reaktionspartner ebenfalls erhöht wurde, konnte in diesem Fall das Beobachtungslimit der Phenylferrate unterschritten werden. Aufgrund des geringen Rauschens und des Ausbleibens von Nebenreaktionen war dieser Produktpeak eindeutig zuzuordnen. In vielen anderen Spektren verhindern Nebenreaktionen und ein hohes Rauschen ein Absenken des Beobachtungslimits, da ansonsten Peaks nicht eindeutig als echte Spezies identifiziert werden können und beim Abschätzen der Geschwindigkeitskonstanten alle Reaktionen im Bereich des Möglichen lägen.

Die Cobaltate verhalten sich im Bezug auf die Insertion des Übergangmetalls in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung wie die Ferrate. Demnach lag der PPh_3-Ligand intakt vor, da dieser nicht durch CID-Prozesse aktiviert worden war.

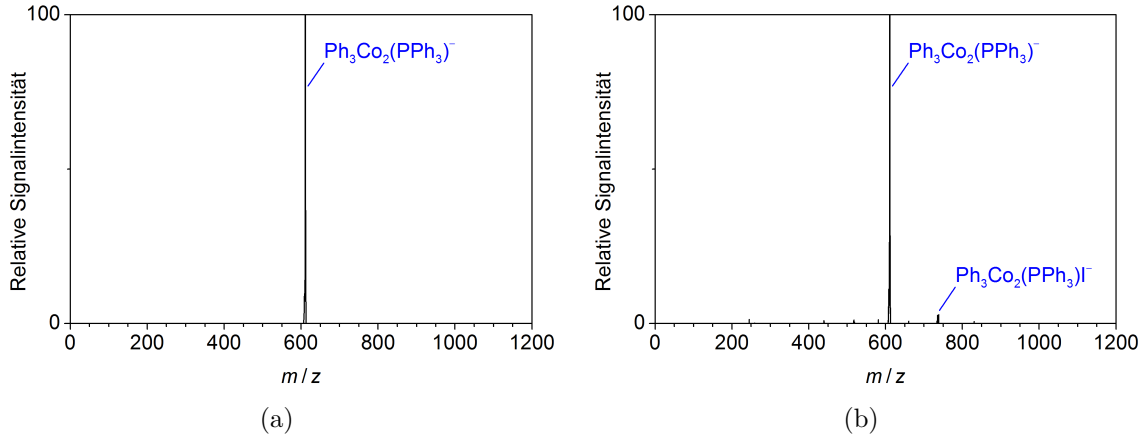


Abbildung 44: Massenspektrum der Isolierung von $Ph_3Co_2(PPh_3)^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit.

2.2.6 $[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$

Aus der Spezies $Ph_3Co_2PPh_3^-$ konnte mittels Fragmentierung $PhCo_2PPh_3^-$ hergestellt werden. Eine doppelte direkte Kreuzkupplungsreaktion konnte beobachtet werden, obwohl das isolierte Ion nur eine Phenyl-Gruppe besaß. Damit wurde auch für die Cobaltate eine Insertionsreaktion nachgewiesen (Abb. 45). Die Geschwindigkeitskonstante der direkten Kreuzkupplungsreaktion war mit $k_2(\mathrm{KK}) \leq 2.4 \cdot 10^{-10}$ cm^3/s vergleichbar mit dem Eisen-Analogon.

Bisher unbekannt war der Peak $[Co_2,P,Ph,I]^-$. Dieser entstand aus der direkten Kreuzkupplunsgreaktion mit zusätzlicher reduktiven Eliminierung des Homokupplungsproduktes Biphenyl ($k_2 \leq 5.4 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s). Diese Reaktionen sind zwar schon an sich durch andere Spezies bekannt, jedoch war die Zusammensetzung der zweikernigen Spezies interessant. Die beiden Cobaltatome wurden entweder über das Iodatom und das Phosphoratom des Liganden zusammengehalten, oder das Cobaltatom ist nacheinander in alle drei Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen insertiert und hat den PPh_3-Liganden erfolgreich in seine Bestandteile aufgespaltet. In diesem Fall hätten die beiden Cobaltatome zusammen drei Liganden. Unabhängig der genauen Struktur, sollten genug freie Koordinationsplätze an den Cobaltatomen vorhanden sein, um konsekutive Reaktionen zu ermöglichen, die jedoch nicht beobachtet wurden. Bei der Abschätzung der Obergrenze der Geschwindigkeitskonstanten sind andere Reaktionen möglich, aufgrund der geringen Gesamtintensität des Spektrums

($k_2 \leq 1.2 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s). Andere Reaktionen konnten jedoch nicht beobachtet werden.

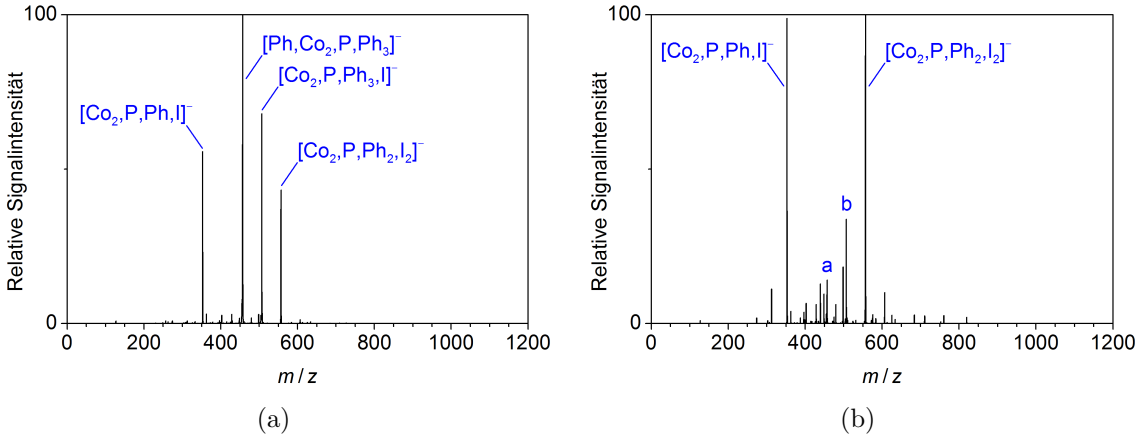


Abbildung 45: Massenspektrum der Isolierung von $[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 140 ms Reaktionszeit; a = $[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$. b = $[Co_2,P,Ph_3,I]^-$ **(b)**.

2.2.7 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenylcobaltaten mit Elektrophilen

Die häufigsten Reaktionspfade der Cobaltate waren die direkte Kreuzkupplungsreaktion und der Halogentransfer. In einigen Fällen konnte die Homokupplungsreaktion oder das Auftreten des Halogentransfers zusammen mit einer weiteren reduktiven Eliminierung beobachtet werden (Tab. 8). Die Cobaltate zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die Ferrate.

Die reaktivste Spezies der Cobaltate war Ph_2Co^- mit der Oxidationsstufe I und reagierte von allen beobachteten Cobaltaten am schnellsten. Mit der Ausnahme von EtI, bei der die direkte Kreuzkupplungsreaktion nicht beobachtet wurde, traten die Hauptreaktionen durchgehend auf. Die Cobalt(II)-Spezies Ph_3Co^- reagierte mit VinI und AllI in der direkten Kreuzkupplungsreaktion. Für beide Spezies konnte bei der Reaktion mit AllI die Homokupplungsreaktion beobachtet werden. Ebenfalls bei der Reaktion mit AllI konnte bei Ph_3Co^- der konzertierte Halogentransfer bei gleichzeitiger Abspaltung des Biphenyls beobachtet werden. Diese Reaktion trat auch bei der Cobalt(III)-Spezies Ph_4Co^- für die Reaktion mit VinI und AllI auf.

An vielen Stellen waren Parallelen zu den Phenylferraten ersichtlich. Die bei den Phenylfer-

raten nur einmalig vorkommende Homokupplungsreaktion oder der Halogentransfer mit zusätzlicher reduktiver Eliminierung bei der Reaktion zwischen Ph_2Fe^- und MeI konnten mit den Cobaltaten erneut beobachtet werden und zeigen, dass diese Reaktionskanäle keine Spezialfälle zwischen einem Metallkomplex und einem Elektrophil sind, sondern in verschiedenen Kombination stattfinden können. Auch die direkte Kreuzkupplungsreaktion zwischen AllBr und Ph_3Fe^- mit der Oxidationsstufe II schien, obwohl mehrfach reproduziert, nicht ins Gesamtbild der anderen Elektrophile zu passen. Dass das entsprechende Cobaltat mit VinI und AllI im gleichen Reaktionskanal reagierte, zeigte auch hier, dass Reaktionen mit dieser Oxidationsstufe möglich sind.

Tabelle 8: Reaktionsübersicht zwischen den Phenylcobaltaten und den Substratgasen für die untersuchten Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase.

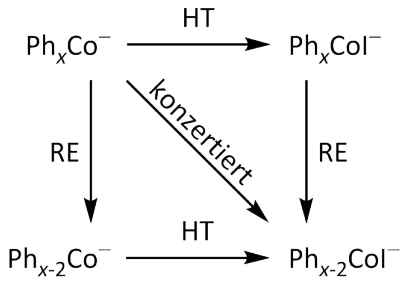
$Ph_xCo_y(PPh_3)_z^-$	Ox. St.	VinI	PhI	EtI	AllI
Ph_4Co^-	III	$+^a$	$-^b$	–	$+^a$
Ph_3Co^-	II	$+^c$	–	–	$+^{a,c,d}$
Ph_2Co^-	I	$+^{c,e}$	$+^{c,e}$	$+^e$	$+^{c,d,e}$
$Ph_6Co_2^-$	2.5	–	–	–	–
$Ph_6Co_3^-$	1.67	–	–	–	–
$Ph_5Co_3H^-$	1.67	–	–	–	–
$Ph_4Co_3^-$	I	$+^e$	$+^{c,e}$	$+^e$	$+^e$
$Ph_3Co_2(PPh_3)^-$	I	$+^e$	–	–	$+^e$
$[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$	0/I	$+^{c,e}$	$+^c$	$+^e$	$+^{c,e}$

[a]Konzertierte reduktive Eliminierung und Halogentransfer. [b]Keine Reaktion. [c]Direkte Kreuzkupplung. [d]Homokupplungsreaktion. [e]Halogentransfer.

Für die Beobachtung der Homokupplungsreaktion war die Auswahl der Elektrophile weniger vorteilhaft. Aufgrund zu kleiner Massendifferenzen konnten die Produkt-Ionen entweder nicht gut von Edukt (VinI, EtI) oder vom Kreuzkupplungsprodukt unterschieden werden (PhI). Im Falle einer schnellen Reaktion der Cobaltate mit EtI wäre eine Unterscheidung zwischen den höheren Isotopologen des Eduktes und dem Produktpeak möglich gewesen. Beim Cobaltat Ph_2Co^- kann der fast vollständige Verbrauch des Eduktes eine Homokupplungsreaktion ausschließen. Wenn die Edukte durch die Reaktionen mit den Substratgasen nicht vollständig verbraucht wurden, wie im Fall von Ph_3Co^-, kann die Homokupplungsreaktion nicht ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Aussage ließ sich daher nur bei der Reaktion mit AllI treffen, weshalb viele der Aussagen über die Reaktivität von Cobaltaten insbesondere

auf dessen Reaktion gestützt sind.

Der genaue Mechanismus der als konzertiert angegebenen Reaktionen, bestehend aus dem Halogentransfer und einer reduktiven Eliminierung, kann mittels massenspektrometrischem Versuchsaufbau nicht vollständig aufgeklärt werden (Schema 6).



Schema 6: Reaktionsschema der drei möglichen Reaktionspfade der reduktiven Eliminierung mit einem Halogentransfer.

Konnten keine Peaks als mögliche Zwischenprodukte identifiziert werden, kann mangels Alternativen eine konzertierte Reaktion angenommen werden. Können die Produkte der jeweiligen Einzelreaktionen jedoch im Spektrum beobachtet werden, muss mittels Isolationsexperiment geklärt werden, ob eine konsekutive Reaktion zum Produkt einer möglichen konzertierten Reaktion führt. Wenn dies möglich war, wie im Falle von Ph_4Co^-, in dem das Zwischenprodukt der reduktiven Eliminierung Ph_2Co^- einen Halogentransfer einging, konnte die konzertierte Reaktion weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Die Reihenfolge der Einzelreaktionen spielt dabei keine Rolle.

2.3 Mikroskopische Reaktivität von Cupraten

2.3.1 Phenyl- und Methylcuprate

Bei der Transmetallierung von Kupfer(II)-acetylacetonat ($Cu(acac)_2$) mit vier Äquivalenten PhMgCl konnten die drei Kupfer(I)-Spezies Ph_2Cu^- (m/z 217), $Ph_3Cu_2^-$ (m/z 357) und $Ph_4Cu_3^-$ (m/z 497) beobachtet werden (Abb. 46(a)). Die Ionen der Serie $R_{n+1}Cu_n^-$ konnten mit MeLi bis zu einer Größe von $n = 6$ beobachtet werden. Die größeren Aggregate ($n = 5, 6$) verloren jedoch schnell an Intensität und wurden von schlecht aufgelösten Peaks mit breitem Isotopenmuster überlagert, sodass eine Isolation nicht möglich war. Der Wechsel auf das stärkere Transmetallierungsreagenz MeLi erfolgte aufgrund der beobachteten quadratisch planaren Spezies R_4Cu^- durch Putau, Weske und Auth.[119,121,122] Die Spezies Me_4Cu^- lag als einziges Cuprat in der Oxidationsstufe III vor.

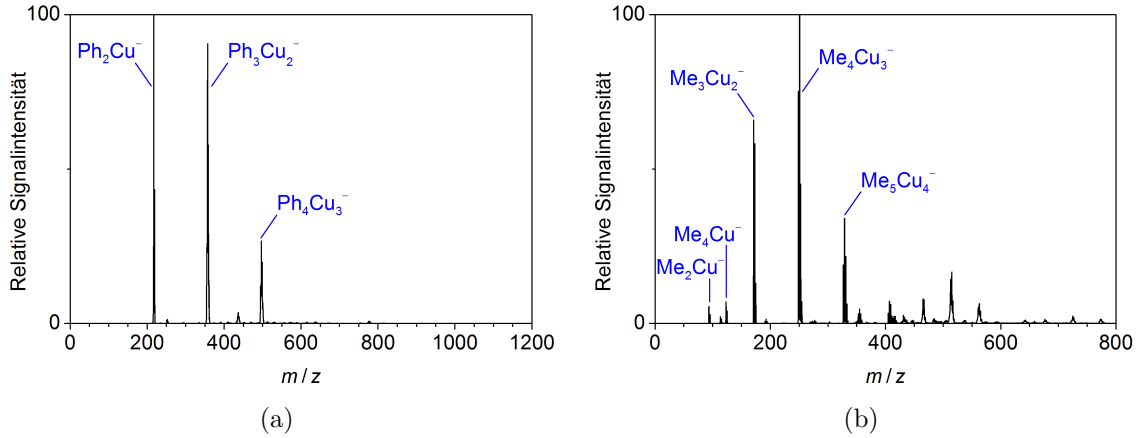


Abbildung 46: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von $Cu(acac)_2$ mit 4 Äq. PhMgCl **(a)** bzw. MeLi **(b)**.

Für die Cuprate werden die Spektren der Reaktionen mit AllI vorgestellt, da VinI nur in einem Fall reagierte. Aufgrund der hohen Signalintensität und des geringen Rauschens, konnten für die Cuprate vermehrt Reaktionen beobachtet werden, die die Grenze von $k \geq 10^{-12}$ cm^3/s unterschritten. Daher wurde diese für die Cuprate um eine Größenordnung heruntergesetzt.

2.3.1.1 Ph_2Cu^-

Das Monomer Ph_2Cu^- der Serie $Ph_{n+1}Cu_n{}^-$ reagierte mit AllI zu den zwei Produkten $CuAllI^-$ und $PhCuI^-$, die aus der direkten Homo- und Kreuzkupplungsreaktion entstanden (Abb. 47).

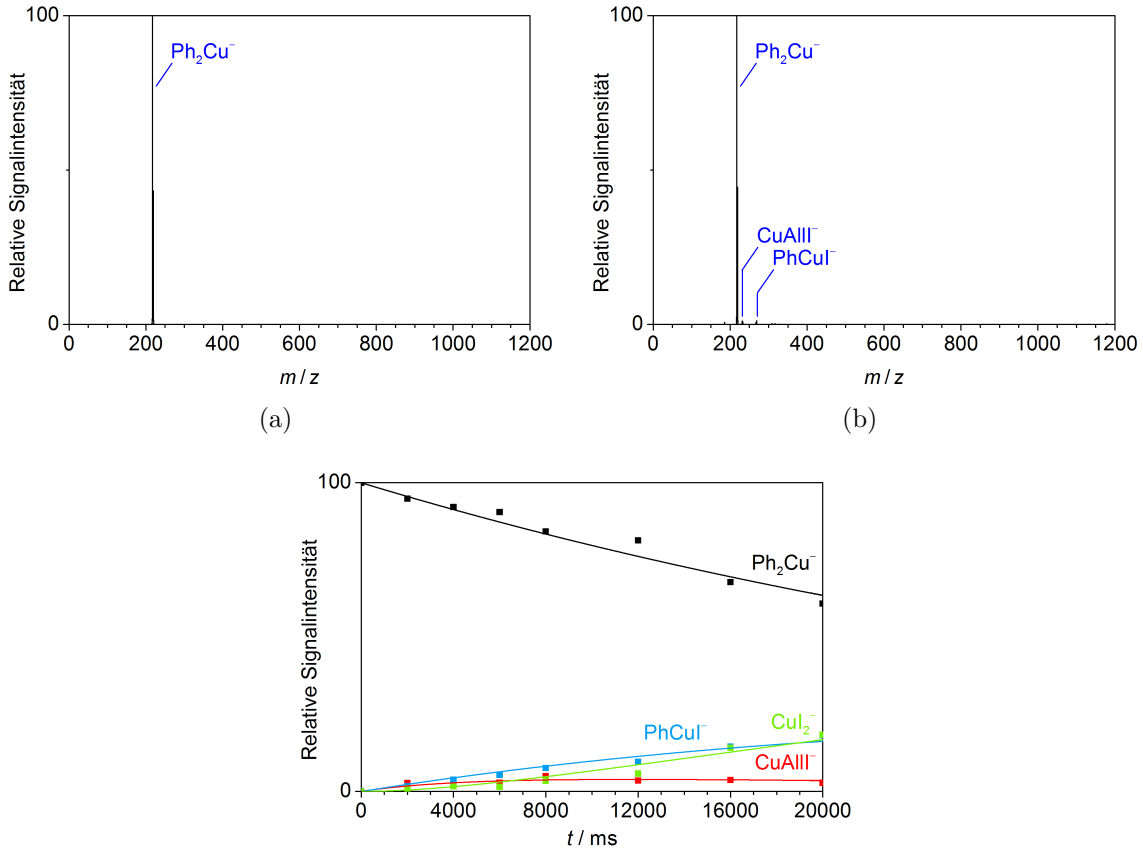


Abbildung 47: Massenspektrum der Isolierung von Ph_2Cu^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**. Auftragung des zeitlichen Verlaufs der relativen Ionenintensitäten der Ionen-Molekül-Reaktion von Ph_2Co^- und AllI **(c)**.

Analog zu Eisen und Cobalt, die beide deutlich schneller reagierten, wurde eine Kinetik aufgenommen, die jedoch aufgrund von technischen Schwierigkeiten nicht reproduziert wurde. Über den zeitlichen Verlauf von 20400 ms entstand der Peak $CuI_2{}^-$ als Endpro-

dukt zweier konsekutiver Reaktionen. Trotz deutlich erhöhter Reaktionszeit konnten die Produkt-Ionen nur in kleiner Signalintensität beobachtet werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Kreuz- und Homokupplungsreaktion lagen mit $k_2(\mathrm{KK}) \leq 2.8 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s und $k_2(\mathrm{HK}) = 2.5 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s nahe dem Beobachtungslimit. Aufgrund der langsamen Geschwindigkeit der Reaktionen musste die Reaktionszeit auf 20400 ms maximiert werden. Dies konnte nur erreicht werden, indem bei der MS^n Methode alle 10 Schritte aktiviert wurden, aber nur beim MS^2 Schritt isoliert wurde. So konnte das maximale Fragmentationsdelay von 2000 ms zusammen mit den 40 ms Fragmentationszeit mal 10 multipliziert werden. Dies führte jedoch dazu, dass der Messrechner beim Start jeder Messung nicht mehr reagierte und das Massenspektrometer erhebliche Probleme bekam. Aufgrund des geringen Informationsgewinns wurde zum Schutz des Massenspektrometers auf eine Reproduktion verzichtet.

2.3.1.2 $Ph_3Cu_2^-$

Beim Dimer $Ph_3Cu_2^-$ konnte nur das Produkt der direkten Kreuzkupplungsreaktion $Ph_2Cu_2I^-$ beobachtet werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion war mit $k_2(\mathrm{KK}) \leq 2.2 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s vergleichbar mit der des Monomers.

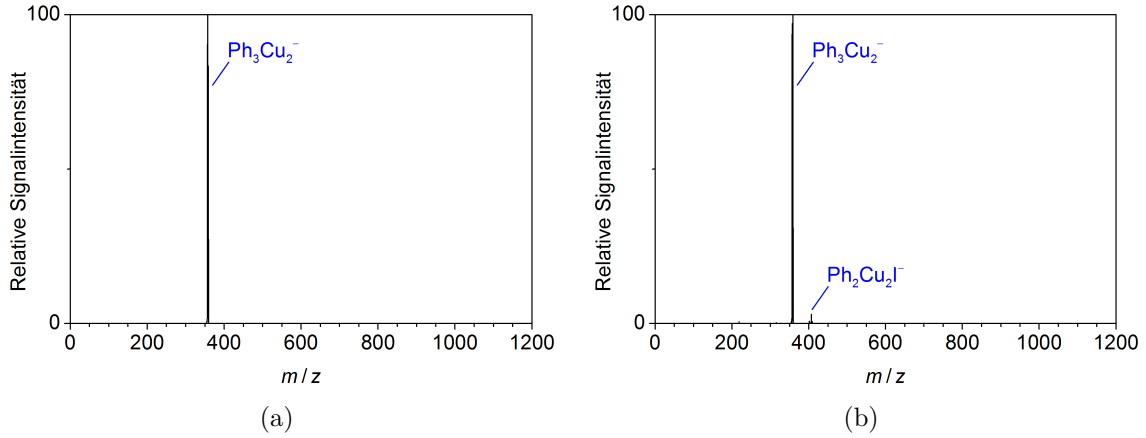


Abbildung 48: Massenspektrum der Isolierung von $Ph_3Cu_2^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.3.1.3 Me_4Cu^-

Durch die Transmetallierung von $Cu(acac)_2$ mit vier Äquivalenten MeLi entstand das Ion Me_2Cu^-. Dieses kann zur neutralen Spezies Me_3Cu oxidiert werden und anschließend durch die Übertragung einer negativ geladenen Methyl-Gruppe das Tetramethylcuprat bilden. Die Oxidation von Me_2Cu^- erfolgte mangels Alternativen vermutlich über die Disproportionierung des Kupfer(II)-Vorläufers. Im Spektrum der Isolation von Me_4Cu^- konnte nach 40 ms das Produkt $MeCuI^-$ beobachtet werden (Abb. 49). Die reduktive Eliminierung von Ethan und die direkte Kreuzkupplungsreaktionen scheinen gleichzeitig abzulaufen, da kein Produkt der Einzelreaktionen zu erkennen war. Die Geschwindigkeitskonstante der neuen Reaktion war mit $k_2 \leq 1.1 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s sehr niedrig, sodass auch nach 2040 ms der Produktpeak kaum merklich größer geworden war. Die bei der direkten Kreuzkupplungsreaktion auftretende oxidative Addition, ohne vorangegangene Homokupplungsreaktion, würde über einen Kupfer(V)-Komplex ablaufen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Homokupplungsreaktion vor der direkten Kreuzkupplungsreaktion stattfindet. Die aktive Spezies wäre in diesem Fall das Cuprat Me_2Cu^- mit der Oxidationsstufe I. In sehr geringen Spuren konnte die Spezies $Me_3Cu_2^-$ im Spektrum beobachtet werden, die ebenfalls zu $MeCuI^-$ reagiert (Kap. 2.3.1.5).

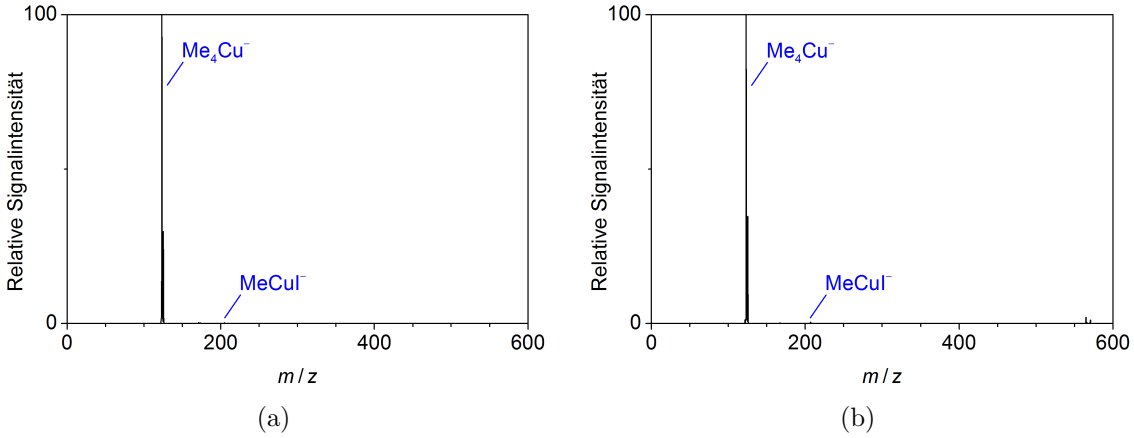


Abbildung 49: Massenspektrum der Isolierung von Me_4Cu^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.3.1.4 Me_2Cu^-

Die Ionen-Molekül-Reaktion von Me_2Cu^- mit AllI war bereits aus der Arbeitsgruppe von O'Hair bekannt, deren Spektrum gut reproduziert werden konnte (Abb. 50).[123] Nach 2040 ms konnten die Produkte der direkten Kreuzkupplungsreaktion $MeCuI^-$, der konzertierten oxidativen Addition CuAllI sowie das Produkt deren konsekutiven Reaktionen CuI_2^- beobachtet werden. Iodid, welches den Peak mit der höchsten Intensität bildete, entstand vermutlich beim Zerfall der geladenen, iodierten Metallorganyle anlog zum Ferrat Ph_2FeI^- (Abb. 22 (c)).

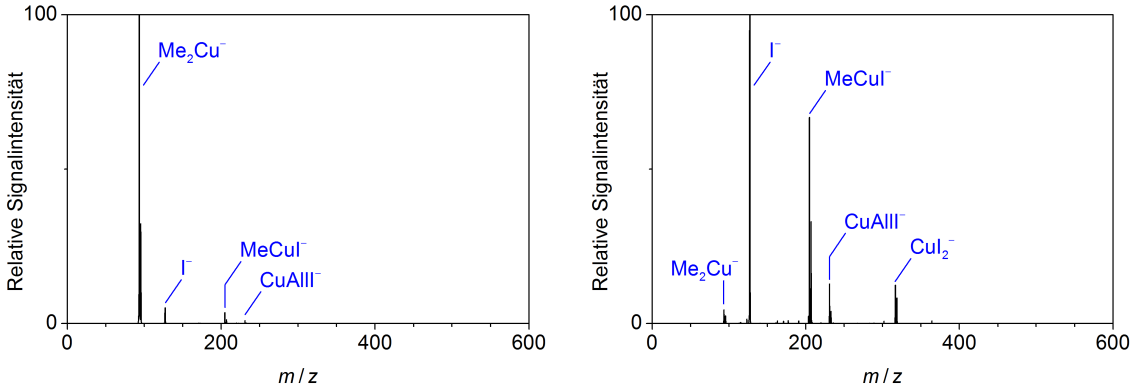
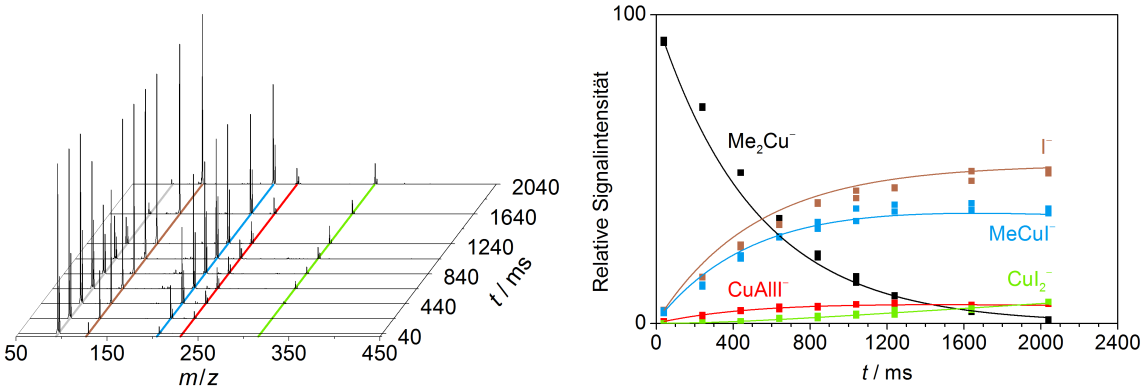


Abbildung 50: Massenspektrum der Isolierung von Me_2Cu^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

Trotz des gleich aussehenden Spektrums lag die Summe aller vom Edukt ausgehenden Geschwindigkeitskonstanten unterhalb des Verbrauchs des Eduktes des Arbeitskreises O'Hairs (Abb. 51, Tab. 9).[123] Diese Abweichungen können zum einen mit dem schwer bestimmbaren Partialdrücken, zum anderen durch unterschiedliche Einflüsse, zum Beispiel der effektiven Temperaturen, die aufgrund der unterschiedlichen inneren Energieverteilung resultierte, erklärt werden.



(a) (b)

Abbildung 51: Normierte Massenspektren der Isolierung von Me_2Cu^- mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionszeiten **(a)**. Auftragung des zeitlichen Verlaufs der relativen Ionenintensitäten der Ionen-Molekül-Reaktion von Me_2Cu^- und AllI **(b)**.

Tabelle 9: Die Geschwindigkeitskonstanten der direkten Kreuzkupplung, der konzertierten oxidativen Addition zusammen mit der Homokupplungsreaktion und der Entstehung von Iodid, sowie deren Summe für den direkten Vergleich mit der Geschwindigkeitskonstante für den Gesamtverbrauch des Eduktes von O'Hair.

Produkte / Quelle	$\frac{k_2}{10^{-11}\mathrm{cm^3s^{-1}}}$		
$MeCuI^-$	1.8	±	0.6
$CuAlI^-$	0.3	±	0.1
I^-	1.9	±	0.6
$\sum$	4.1	±	1.3
O'Hair[123]	8.63	±	0.61

O'Hair berücksichtigte vier mögliche Reaktionspfade für die Reaktion von AllI mit dem Metallkomplex Me_2Cu^-: Zwei S_N2-Reaktionen, die entweder am α- oder γ-Kohlenstoffatom stattfinden, und zwei Intermediate der oxidativen Addition, bei dem das η^1-Allyl zusammen mit den Methyl-Gruppen eine T-förmige Geometrie am Metallkomplex oder über eine η^3-allylische Bindung einen quadratisch planaren Zustand einnimmt.[123]

Zwischen den Elektrophilen VinI, PhI und EtI gab es in den resultierenden Massenspektren

keine gravierenden Unterschiede, jedoch reagierten diese bedeutend langsamer als AllI (Abb. 52).

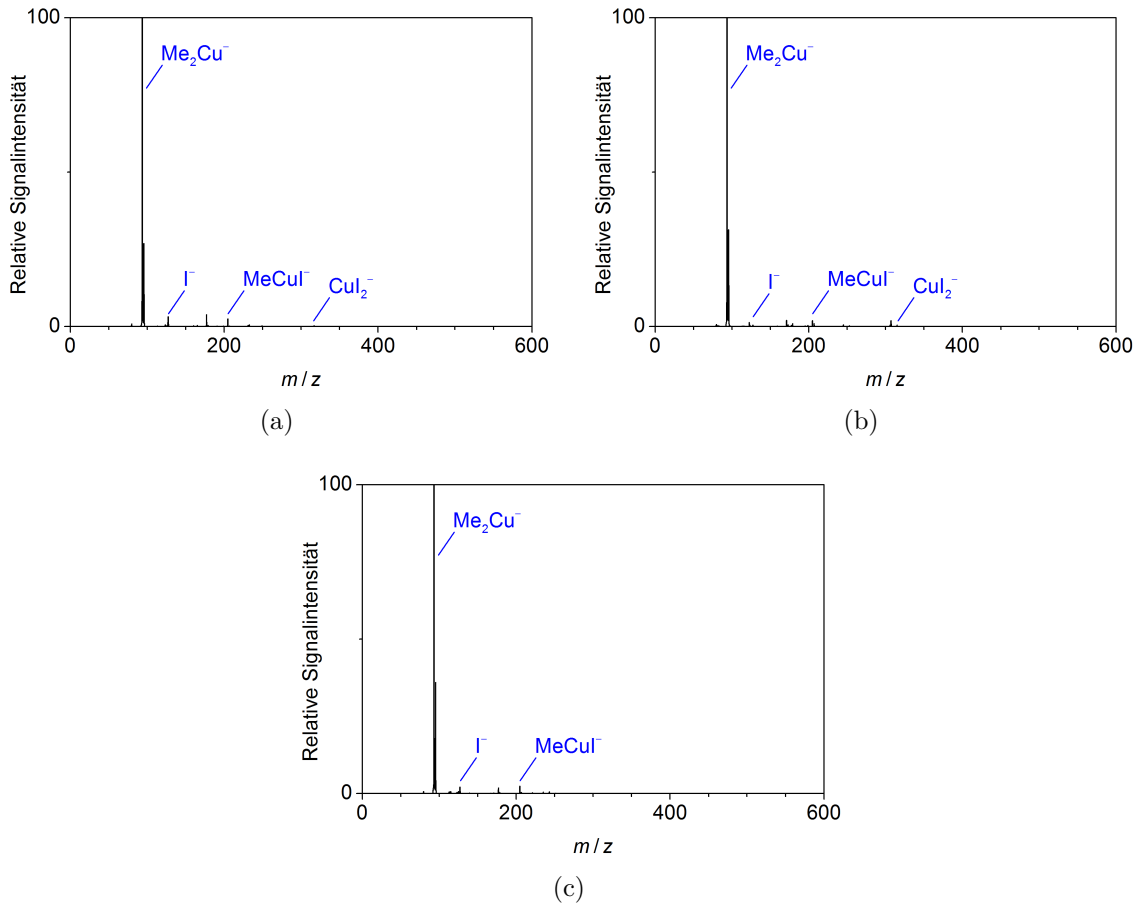


Abbildung 52: Massenspektrum der Isolierung von Me_2Cu^- mit VinI **(a)**, d_5-PhI **(b)** und EtI **(c)** als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 2040 ms Reaktionszeit.

Bei einem größeren Anteil der S_N2-Kanäle hätte EtI, im Gegensatz zu VinI und PhI, Iodid in höherer Intensität bilden müssen, da bei letzteren SN_2-Reaktionen nicht stattfinden sollten. Die Geschwindigkeitskonstanten für Iodid wurden zwar nicht einzeln berechnet, die Intensitäten verhalten sich ähnlich zu den Kreuzkupplungsreaktionen (Tab. 10). Aus den aufgenommenen Spektren können die S_N2-Kanäle für die Elektrophile VinI, PhI und EtI ausgeschlossen werden. Diese können ebenfalls keine allylischen-Bindungen eingehen, sodass keine quadratisch planaren Komplexe entstehen sollten, die das Homokupplungsprodukt $CuRI^-$ freisetzen. Dieses konnte experimentell bestätigt werden. Zusammen mit den von

O'Hair berechneten höheren Barrieren für die S_N2-Reaktionen im Vergleich zu der oxidativen Addition passen die Berechnungen gut zu den gemessenen Spektren und erklären die Verteilung der Produktionenpeaks.

Tabelle 10: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der direkten Kreuzkupplungsreaktion zwischen Me_2Cu^- und den Elektrophilen PhI, VinI und EtI.

RX	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{10^{-13}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}}$
d_5-PhI	4.7
VinI	2.1
EtI	2.2

2.3.1.5 $Me_3Cu_2^-$

Das Dimer der Serie der Methylcuprate reagierte, ebenso wie das Dimer der Phenylcuprate, in einer direkten Kreuzkupplungsreaktion zum Produkt $Me_2Cu_2I^-$ (Abb. 53, Rkt. 2.20). Die Geschwindigkeitskonstante war mit $k_2(\mathrm{KK}) \leq 1.1 \cdot 10^{-12}$ cm^3/s um den Faktor fünf größer als beim Phenyl-System.

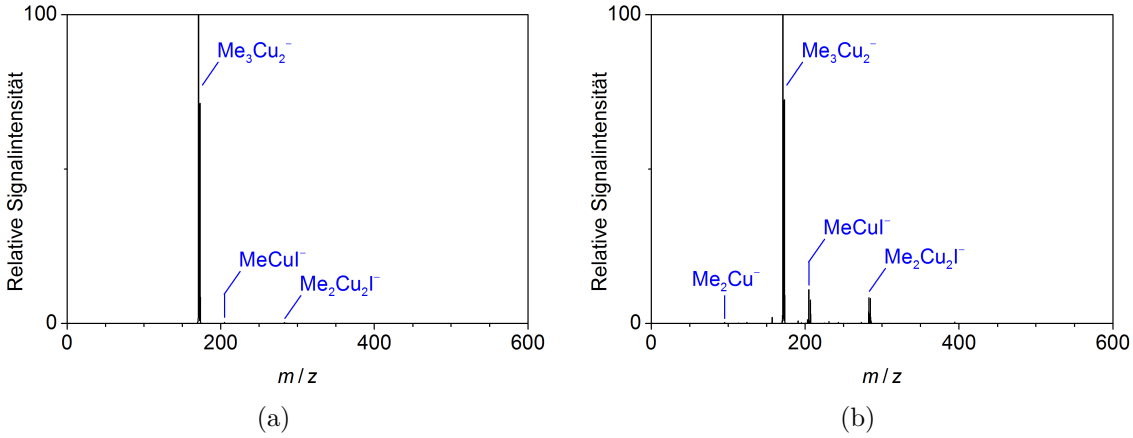


Abbildung 53: Massenspektrum der Isolierung von $Me_3Cu_2^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

Neben der direkten Kreuzkupplungsreaktion konnten in den Spektren der Peak $MeCuI^-$ und bei 2040 ms zusätzlich der Peak Me_2Cu^- beobachtet werden. Die Aufspaltung des Dimers erfolgte vermutlich während der direkten Kreuzkupplungsreaktion und stellte eine Alternative zur oft beobachteten konzertierten reduktiven Eliminierung dar. Die Oxidationsstufe der Metalle wurde dabei nicht verändert, sodass Kupfer in der stabilen Oxidationsstufe I blieb (Rkt. 2.21, 2.22).

$$Me_3Cu_2^- \xrightarrow[-MeAll]{AllI} Me_2Cu_2I^- \tag{2.20}$$

$$Me_3Cu_2^- \xrightarrow[-MeAll]{AllI} Me_2Cu^- + CuI \tag{2.21}$$

$$Me_3Cu_2^- \xrightarrow[-MeAll]{AllI} MeCuI^- + MeCu \tag{2.22}$$

2.3.1.6 $Me_4Cu_3^-$

Die beim Trimer $Me_4Cu_3^-$ beobachtete direkte Kreuzkupplungsreaktion war mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_2(KK) \leq 2.7 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s langsamer als die des Dimers oder Monomers.

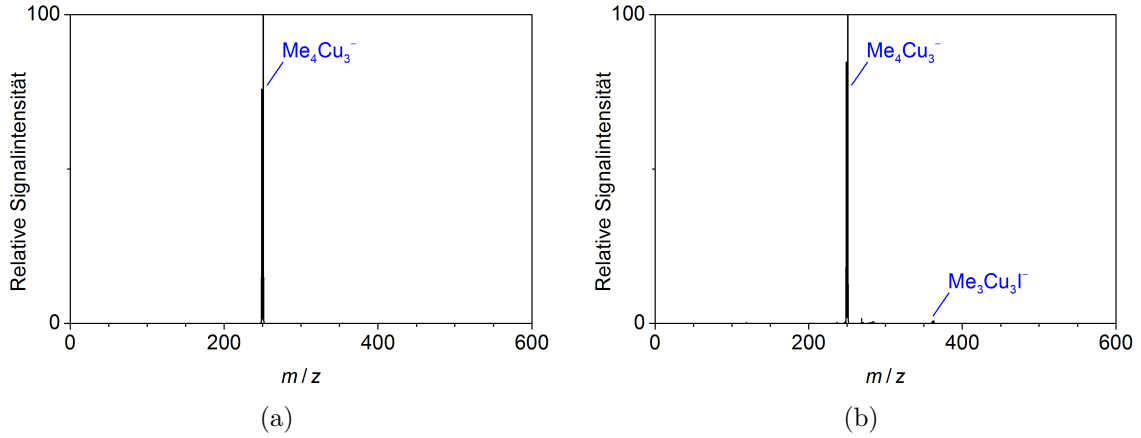


Abbildung 54: Massenspektrum der Isolierung von $Me_4Cu_3^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.3.1.7 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenyl- und Methylcupraten mit Elektrophilen

Die Cuprate wurden nach den unterschiedlichen organischen Gruppen, Phenyl und Methyl, und den beobachteten Serien tabelliert, da die Variation der Oxidationsstufen gering war (Tab. 11). Wie eingangs erwähnt zeigten die Elektrophile mit der Ausnahme von AllI in den meisten Fällen keine Reaktion. Bei den Methylcupraten konnten nur für das Dimethylcuprat Reaktionen mit VinI, PhI und EtI beobachtet werden. Die höheren Aggregate zeigten keine Reaktivität.

Tabelle 11: Reaktionsübersicht zwischen den Cupraten und den Substratgasen für die untersuchten Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase.

$R_xCu_y^-$	Ox. St.	VinI	PhI	EtI	AllI
Ph_2Cu^-	I	$-^a$	–	–	$+^{b,c}$
$Ph_3Cu_2^-$	I	–	–	–	$+^b$
$Ph_4Cu_3^-$	I	–	–	–	–
Me_4Cu^-	III	–	–	–	$+^d$
Me_2Cu^-	I	$+^b$	$+^b$	$+^b$	$+^{b,c}$
$Me_3Cu_2^-$	I	–	–	–	$+^{b,e}$
$Me_4Cu_3^-$	I	–	–	–	$+^b$
$Me_5Cu_4^-$	I	–	–	–	–
$Me_6Cu_5^-$	I	–	–	–	–

[a]Keine Reaktion. [b]Direkte Kreuzkupplungsreaktion. [c]Homokupplungsreaktion. [d]direkte Kreuzkupplungsreaktion mit zusätzlicher reduktiven Eliminierung. [e]Direkte Kreuzkupplungsreaktion mit Aufspaltung des Dimers.

Als Hauptreaktion der Cuprate konnte die direkte Kreuzkupplungsreaktion identifiziert werden, die in allen Fällen auftrat. Im Falle des Ions Me_4Cu^- könnte diese jedoch gepaart mit der reduktiven Eliminierung von Ethan erfolgt sein. Die reduktive Eliminierung schien die bevorzugte und leichteste Möglichkeit zu sein, Teilchen vom Metallzentrum abzuspalten. Mit der Spezies $Me_3Cu_2^-$ und deren Produkten Me_2Cu^- und $MeCuI^-$ hatte die reduktive Eliminierung mit der Abspaltung mononuklearer Spezies Konkurrenz als bevorzugter Fragmentierungskanal. Zwar konnte diese Reaktion nur für $Me_3Cu_2^-$ beobachtet werden, dies lag aber vermutlich an den deutlich langsameren Reaktionen der höheren Spezies der Serie

$R_{n+1}Cu_n^-$, sodass deren Fragmentionen nicht beobachtet werden konnten. Es ist daher davon auszugehen, dass auch andere Spezies der Reihe $R_{n+1}Cu_n^-$ diese Art der Reaktion eingehen können. Die Aufspaltung mehrkerniger Komplexe in mehrere schneller reagierende einkernige Spezies sollte, bei der Übertragung der Ergebnisse aus der Gasphase auf die kondensierte Phase, die durchgeführte Katalyse beschleunigen, sodass der beobachtete Zerfall als Nebenreaktion in der Gasphase kein größeres Problem darstellen sollte.

Für die Diorganylcuprate konnte bei der Reaktion mit AllI auch die Homokupplungsreaktion beobachtet werden. Der Arbeitskreis um O'Hair, der das System bereits experimentell sowie theoretisch untersucht hatte, konnte diesen Befund gut erklären. Die Bindung von Allyl an das Kupferzentrum erfolgte über eine allylische Bindung, die mit η^3 zwei Koordinationsstellen einnahm und die beiden bereits vorhandenen organischen Gruppen in der quadratisch planaren Geometrie zusammenführte, aus welcher die Homokupplungsreaktion stattfinden konnte. Die anderen Elektrophile banden nur über eine Koordinationsstelle, sodass eine T-förmige Geometrie eingenommen wurde, in der die Methyle und Phenyle sich trans gegenüberstanden und nur die Kreuzkupplungsreaktion stattfinden konnte.[123]

Durch die sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung der Produkte MeCuI und I^- für die Elektrophile VinI, PhI und EtI konnte ein S_N2-Mechanismus, der ebenfalls von O'Hair diskutiert und für ungünstig befunden wurde, ausgeschlossen werden. Sollte die S_N2-Reaktion in größerem Maßstab stattfinden, sollten die Produkte von EtI schneller gebildet werden als bei VinI und PhI, bei denen rückwärtige Angriffe sterisch gehindert bzw. unmöglich sind.

Der Halogentransfer, die zweite Hauptreaktion der Ferrate und Cobaltate, konnte aufgrund des radikalischen Charakters mit den Cupraten nicht beobachtet werden.

Bei den beobachteten Serien $R_{n+1}Cu_n^-$ nahmen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Größe ab (Tab. 12). Für die Methylcuprate sank die Geschwindigkeitskonstante pro zusätzlichem Metallzentrum um circa eine Größenordnung. Für die Phenylcuprate waren die beiden kleinsten Spezies fast gleich schnell und erst beim Trimer sank die Geschwindigkeitskonstante. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten kann durch sinkende Elektronendichte an den Metallen erklärt werden. Beim Monomer donieren zwei organischen Reste ihre Elektronendichte an das Metall. Beim Dimer hingegen teilen sich zwei Metalle einen Liganden und haben rechnerisch nur eineinhalb organische Reste, die ihre Elektronendichte zu Verfügung stellen (Abb. 55). Verstärkt wird der Effekt durch die Delokalisierung der Ladung des Komplexes, die sich über ein größeres Molekül verteilen kann. Daher sinkt

die Elektronendichte, die ein jedes Metall den Elektrophilen zur Verfügung stellen kann, mit jedem weiteren Glied der Kette, sodass die Übergangsmetalle zunehmend unattraktiver für die Elektrophile werden. Aus den Rechnungen von Auth und dem Vergleich mit den Argentaten von O'Hair ergibt sich eine Änderung der Struktur von der freien Kette ($n = 2 - 4$) zur dreidimensionalen Struktur ($n \geq 5$), bei der eine erschwerte Zugänglichkeit die Reaktionsgeschwindigkeiten weiter herabsenken dürfte.[154,155]

Tabelle 12: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der direkten Kreuzkupplungsreaktion zwischen den Spezies der Ketten $R_{n+1}Cu_n{}^-$ und dem Elektrophilen AllI.

$Ph_{n+1}Cu_n{}^-$	$\frac{k_2}{cm^3s^{-1}}$	$Me_{n+1}Cu_n{}^-$	$\frac{k_2}{cm^3s^{-1}}$
Ph_2Cu^-	$2.8 \cdot 10^{-13}$	Me_2Cu^-	$1.8 \cdot 10^{-11}$
$Ph_3Cu_2{}^-$	$\leq 2.2 \cdot 10^{-13}$	$Me_3Cu_2{}^-$	$\leq 1.1 \cdot 10^{-12}$
$Ph_4Cu_3{}^-$	$\leq 1.3 \cdot 10^{-14}$	$Me_4Cu_3{}^-$	$\leq 2.7 \cdot 10^{-13}$
		$Me_5Cu_4{}^-$	$\leq 7.7 \cdot 10^{-15}$
		$Me_6Cu_5{}^-$	$\leq 2.4 \cdot 10^{-14}$

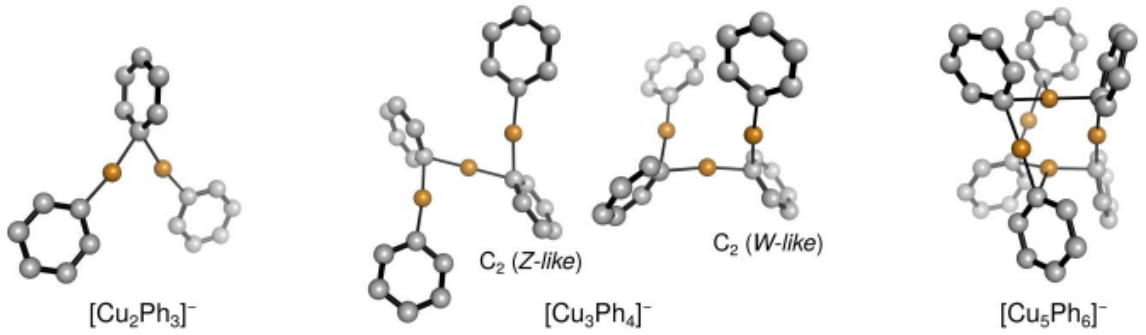


Abbildung 55: Berechnete Strukturen mehrkerniger Phenylcuprate von Thomas Auth.[154] *Copyright © 2021, American Chemical Society.*

2.3.2 Phenyl- und Methyllithiumcuprate

Für die Beobachtung Lithium-haltiger Spezies wurde $Cu(acac)_2$ durch CuBr ersetzt und zugleich das Lithium-haltige Transmetallierungsreagenz PhLi verwendet. Im Massenspektrum konnten daraufhin vier neue Peaks beobachtet werden; $Ph_4LiCu_2^-$ (m/z 441), $Ph_6Li_2Cu_3^-$ (m/z 665), $Ph_6LiCu_4^-$ (m/z 721) und $Ph_6Cu_5^-$ (m/z 777) (Abb. 56 (a)).[120] Bei der Transmetallierung von CuBr mit vier Äquivalenten MeLi konnten nur zwei Spezies beobachtet werden; $Me_4LiCu_2^-$ (m/z 193) und $Me_6Li_2Cu_3^-$ (m/z 293) (Abb. 56 (b)).

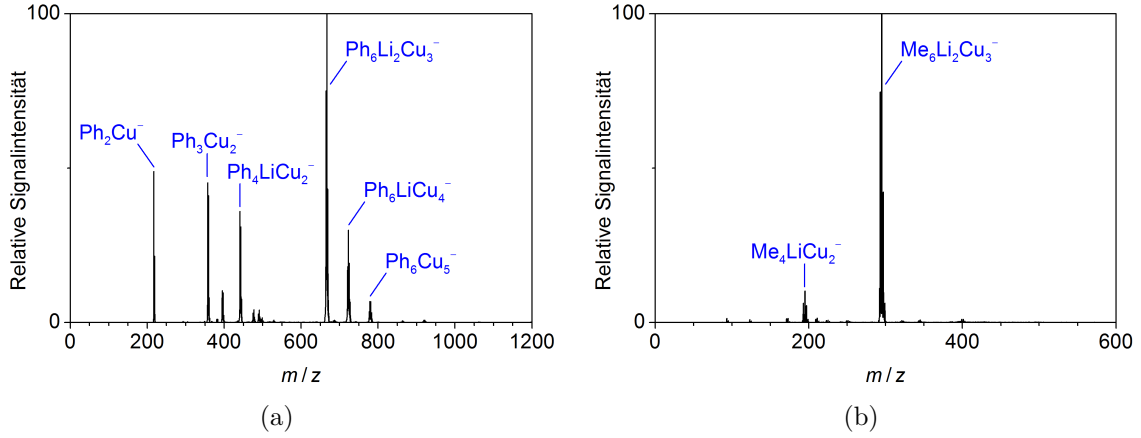


Abbildung 56: ESI-Massenspektrum (negativer Ionenmodus) der Produkte der Transmetallierung von CuBr mit 4 Äq. PhLi **(a)** bzw. MeLi **(b)**.

Der Unterschied der Massenspektren zwischen den Methylcupraten und den Methyllithiumcupraten entsteht durch die unterschiedlichen Kupfervorläuer. Mit $Cu(acac)_2$ ist ein organischer, zweizähniger Ligand vorhanden, der Lithium über die Sauerstoffatome besser binden kann als die Cuprate. Die Lithiumcuprate entstehen daher erst in Abwesenheit des Acetylacetonat-Liganden.

Die Reaktivität dieser Spezies wurde mit AllI untersucht, welches für die monometallischen Cuprate die höchste Reaktivität zeigte.

2.3.2.1 $Ph_4LiCu_2^-$

Die Spezies $Ph_4LiCu_2^-$ reagierte in einer direkten Kreuzkupplungsreaktion zum Produkt $Ph_3LiCu_2I^-$, welches mit dem Hintergrundwasser in einer Hydrolyse zu $Ph_2LiCu_2I(OH)^-$ weiterreagierte (Abb. 57). Die Geschwindigkeitskonstante der Kreuzkupplungsreaktion war mit $k_2 \leq 3.0 \cdot 10^{-11}$ cm^3/s die schnellste, die für die Phenylcuprate beobachtet werden konnte.

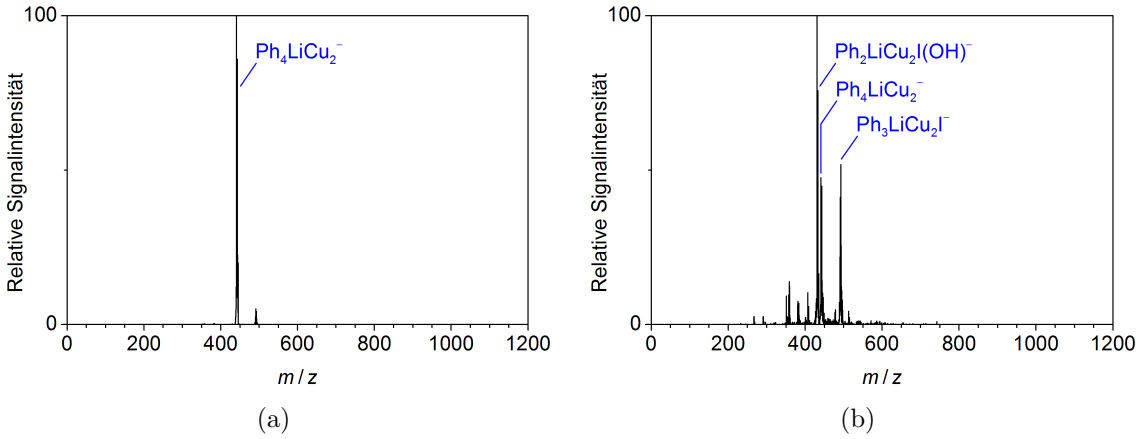


Abbildung 57: Massenspektrum der Isolierung von $Ph_4LiCu_2^-$ mit AllI als Reaktionspartner der Ionen-Molekül-Reaktion nach 40 ms **(a)** und 2040 ms Reaktionszeit **(b)**.

2.3.2.2 $R_xLi_yCu_z^-$

Die anderen Phenyl- und Methyllithiumcuprate zeigten keine Anzeichen einer Reaktivität gegenüber RX. Dafür konnte die erhöhte Reaktivität der Lithiumcuprate gegenüber dem Hintergrundwasser in der Ionenfalle bestätigt werden.[120,156]

2.3.2.3 Zusammenfassung der Reaktionen von Phenyl- und Methyllithiumcuprate mit Allyliodid

Die gezielt hergestellten, größtenteils bimetallischen Cuprate zeigten nur in einem Fall, bei der Spezies $Ph_4LiCu_2^-$, Produkte einer Ionen-Molekül-Reaktion mit AllI (Tab. 13).

Tabelle 13: Reaktionsübersicht zwischen den Lithiumcupraten und Allyliodid für die untersuchten Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase.

$R_xLi_xCu_z^-$	Ox. St.	AllI
$Ph_4LiCu_2^-$	I	$+^a$
$Ph_6Li_2Cu_3^-$	I	$-^b$
$Ph_6LiCu_4^-$	I	–
$Ph_6Cu_5^-$	I	–
$Me_4LiCu_2^-$	I	–
$Me_6Li_2Cu_3^-$	I	–

[a]Direkte Kreuzkupplung. [b]Keine Reaktion.

Die eine beobachtete Reaktion war eine direkte Kreuzkupplungsreaktion und ist damit konsistent zu den anderen Cupraten. Mehr Aussagen lassen sich aus der einen beobachteten Reaktion nicht schließen, außer das die Reaktivität niedriger war.

Die Zusammensetzung und die von Auth berechnete Struktur der reagierenden Spezies $Ph_4LiCu_2^-$ lässt einen Vergleich mit den Spezies $Ph_4Cu_3^-$ und Ph_2Cu^- zu. Bei der reagierende Spezies $Ph_4LiCu_2^-$ ist im Vergleich zu $Ph_4Cu_3^-$ das mittlere Kupferatom durch ein Lithiumatom ausgetauscht. Durch die geringere Elektronegativität des Lithiumatoms müsste die Elektronendichte an den Kupferatomen steigen, da Lithium die Elektronendichte der verbrückenden Phenyl-Gruppen nicht so stark anziehen müsste, wie es das dritte Kupferatom tun würde. Dadurch müssten die Kupferatome für die Elektrophile attraktiver erscheinen und eine erhöhte Reaktivität aufweisen, welche auch beobachtet werden konnte. Den oberen Grenzwert dieser Reaktivität sollte die Spezies Ph_2Cu^- darstellen, bei dem zwei Phenyle ihre Elektronendichte ungeteilt einem Kupferatom donieren. Betrachtet man die Struktur $Ph_4LiCu_2^-$ also als zwei Ph_2Cu^- Monomere, die von einem Lithiumkation zusammengehalten werden, so sollte die Spezies nicht schneller reagieren als das Monomer. Die beobachtete Reaktion von $Ph_4LiCu_2^-$ war jedoch um zwei Größenordnungen schneller. Unerwartet war auch, dass bei den Methyllithiumcupraten keine Reaktion beobachtet werden konnte, obwohl bei den Methylcupraten auch höhere Aggregate reagierten und diese höhere Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den Phenylcupraten aufwiesen.

Die Beobachtung der Hydrolyse von Lithium-haltigen Cupraten, die z.B. im Spektrum als konsekutive Reaktion beobachtet werden konnte, erklärte Auth durch die Vorkoordinierung

des Wassers an das Lithiumatom, wodurch vermutet wurde, dass die Säurestärke erhöht und die Abspaltung des Protons erleichtert wurde.[156] Eine ähnliche Funktion könnte das Lithiumatom bei der Reaktion mit dem Elektrophil übernehmen und AllI in eine für das Kupferatom vorteilhafte Position dirigieren. Eine Möglichkeit wäre die Koordinierung des Iodatoms sowohl an das Kupferatom und das Lithiumatom und einer π-π-Wechselwirkung der Allyl- mit der Phenyl-Gruppe. Eine solche Fixierung würde das sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatom der Ally-Gruppe in die Nähe des Kupferzentrums und des *ipso*-Kohlenstoffatoms der Phenyl-Gruppe bringen und könnte die Reaktion gegenüber dem Monomer beschleunigen. Die Koordination des Wasser an das Lithiumatom steht jedoch im Einklang mit dem HSAB-Konzept und trifft für Iod nicht zu, das nach diesem Konzept eher an zwei Kupferatome koordinieren sollte.[157] Eine Erhöhung der Reaktivität durch π-π-Wechselwirkung konnte für die Phenylcuprate nicht beobachtet werden, da die Methylcuprate deutlich schneller reagierten.

Da bei den untersuchten Lithium-haltigen Cupraten nur eine Spezies reagierte, scheint Lithium die allgemeine Reaktivität herabzusetzen. Warum im Falle von $Ph_4LiCu_2^-$ die Reaktivität erhöht war, konnte nicht aufgeklärt werden.

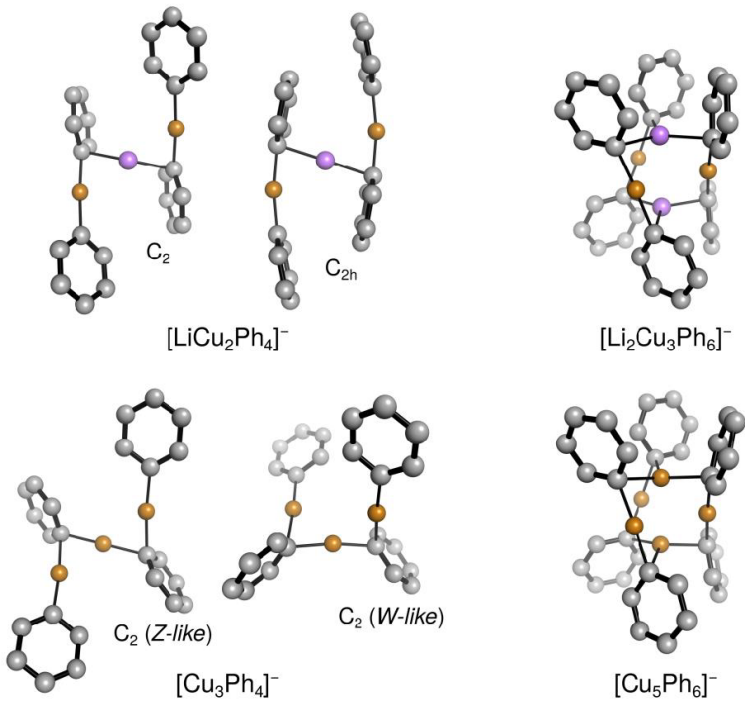


Abbildung 58: Berechnete Strukturen mehrkerniger Phenyl(lithium)cuprate von Thomas Auth.[154] *Copyright © 2021, American Chemical Society.*

3 Synopsis

3.1 Validierung der Methode

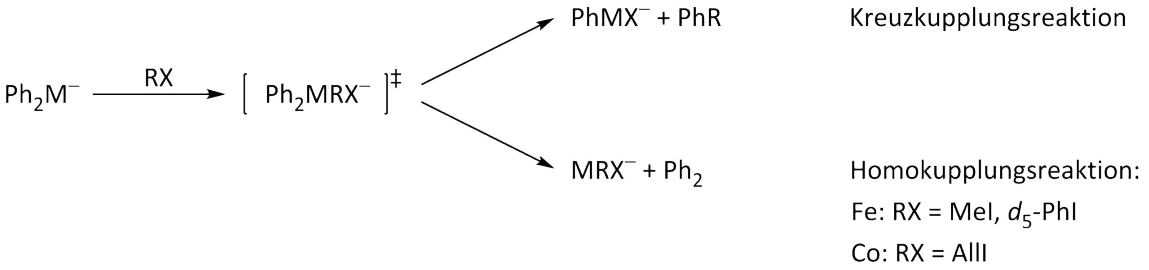
Der ursprünglich für die Gasmischkammer angegebene Fehler von Parchomyk lag für die S_N2-Reaktionen bei 30%.[88] Die Reproduktion der Reaktion von Me_2Cu^- mit AllI aus der Arbeitsgruppe O'Hair zeigte jedoch höhere Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten bei einem identischen Spektrum.[123] Die Summe der drei Geschwindigkeitskonstanten war nur ca. halb so groß wie der angegebene Verbrauch des Eduktes von O'Hair. Dies legt nahe, das neben den schwer bestimmbaren Partialdrücken in der Ionenfalle auch andere Effekte einen größeren Einfluss besitzen. Die effektive Temperatur könnte an dieser Stelle eine größere Rolle spielen, als O'Hair in einer weiteren Publikation angegeben hat.[147] Die Stoßkühlung von Helium hat einen großen Einfluss auf die effektive Temperatur und durch das Hinzufügen eines Substratgases zum Helium könnte diese effektive Temperatur stark beeinflusst werden. Die Masse der Substrate und deren Teilchendichte könnten einen Vergleich der unterschiedlichen Reaktionen erschweren. Die Größe des Fehlers der Geschwindigkeitskonstanten ist demnach noch nicht abschließend geklärt und sollte mit weiteren vergleichbaren Reaktionen getestet werden. Die identisch aussehenden Spektren lassen jedoch keine Zweifel an der Methode zu, sodass die Reaktionspfade der Ferrate und Cobaltate bestimmt werden können. Die Geschwindigkeitskonstanten dienen zudem als Grundlage der DFT-Rechnungen,

Die von Gronert berechneten Beobachtungsgrenzen von $2{\cdot}10^{-9}$ cm^3/s (jeder Stoß reagiert) bis $1{\cdot}10^{-13}$ cm^3/s lagen nahe der Limits, die in dieser Arbeit betrachtet werden konnten.[148] Die Reaktion von Ph_2Fe^- mit AllI erreichte beim Halogentransfer 100% Reaktionseffizienz mit $1.3 \cdot 10^{-9}$ cm^3/s. Für langsamere Reaktionen wurde die Stoffmenge der Substrate, die in die Gasmischkammer überführt werden konnte, maximiert, sodass Ionen-Molekül-Reaktionen in der Ionenfalle mit einer minimalen Geschwindigkeitskonstante von $1 \cdot 10^{-13}$ cm^3/s beobachtet werden konnten. Die in dieser Arbeit gemessenen Elektrophile können dabei helfen, Substrate für zukünftige Experimente auszuwählen, deren Reaktionen dann auch in der Ionenfalle beobachtet werden können.

3.2 Beobachtete Reaktionen

Eisen, Cobalt und Kupfer unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften und trotzdem konnten bei vergleichbaren Komplexen größtenteils die gleichen Reaktionen beobachtet werden. Die beobachteten Reaktionen lassen sich in die von der Literatur bereits diskutierten radikalischen Pfade oder in die oxidative Addition einordnen.

Oxidative Addition. Bei Stößen mit kleinen Molekülen in der Gasphase kommt es meist zur Aussendung eines schnellen Teilchens, da die innere Energie sich in den Reaktionsmoden akkumuliert und Rückreaktionen, unimolekulare Zerfallsreaktion oder andere Reaktionen möglich macht. Bei der direkten Kreuzkupplungsreaktion von Ph_2Fe^- mit RI konnte das Produkt $PhFeI^-$ beobachtet werden. Diese Spezies hatte das Halogenatom gebunden und eine Phenyl-Gruppe fehlte, die als freies Radikal schlecht stabilisiert wäre. Das Vorliegen der Phenyl-Gruppe im Kreuzkupplungsprodukt stellt die stabilste Form dar. In der Homokupplungsreaktion von Ph_2Fe^- mit RI (R = Me, d_5-Ph) und Ph_2Co^- mit AllI konnten die Produkte RMI^- beobachtet werden, bei der das Elektrophil vollständig an das Metallzentrum gebunden und dafür beide Phenyl-Gruppen reduktive eliminiert wurden. Beide Reaktionen sind indirekte Hinweise darauf, dass das Produkt der oxidativen Addition kurzzeitig vorliegen musste (Schema 7).

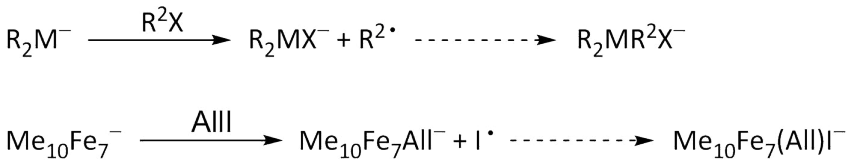


Schema 7: Die oxidative Addition ist in der Gasphase meist nur indirekt in Folge der Kreuz- und Homokupplungsreaktion zu beobachten.

Ein direkter Beweis der oxidativen Addition konnte beim Fragment $Me_{10}Fe_7^-$ beobachtet werden, das schnell mit AllI reagierte, ohne ein Teilchen abzuspalten. Die Stoßenergie konnte demnach vom Clusterfragment in unreaktiven Moden aufgenommen werden. Die Größe des Cluster $Me_{12}Fe_8^-$ und dessen Fragmenten stellt in dieser Arbeit jedoch die Ausnahme dar, da die meisten untersuchten Ionen ein kleineres Masse-zu-Ladungsverhältnis besitzen und

bei ähnlichen m/z-Werten weniger kompakt aufgebaut sind.

Radikalischer Mechanismus. Beim Halogentransfer wurde die Übertragung des Halogenatoms an das Metallzentrum beobachtet. Dieser bereits von Parchomyk beobachtete Schritt ist in der Literatur bereits gut dokumentiert und gilt als erster Schritt für eine zweistufige Addition des Elektrophils an den Komplex (Schema 8).[65–69,73,89] In Lösung könnte das entstehende organische Radikal ebenfalls an den Komplex binden oder an der *ipso*-Position des am Metall gebundenen Restes angreifen. Auch das Abfangen des vom Metall abgespaltenen radikalischen Restes in einer Rekombination wäre möglich. In der Gasphase ist die Beobachtung technisch nicht möglich, da das neutrale Radikal nicht in der Ionenfalle stabilisiert und von den Vakuumpumpen aus der Ionenfalle entfernt wird, sodass ein zweiter Stoß nicht zustande kommen sollte. Sollte ein zweiter Stoß zustande kommen, so würde das organische Radikal die überschüssige Stoßenergie des vorigen Stoßes mitbringen und der entstehende Komplex müsste, ohne Abspaltung eines Teilchens, die alte und neue Stoßenergie in unreaktiven Moden verteilen. Dies gilt als nahezu ausgeschlossen und konnte nicht beobachtet werden.



Schema 8: Die zweistufige, radikalische Addition ist in der Gasphase nicht vollständig sichtbar. Größtenteils ist der erste Schritt in Form des Halogentransfers ersichtlich, jedoch konnte in einem Fall die Übertragung des Allyl-Radikals beobachtet werden.

Wieder im Falle des Fragmentes $Me_{10}Fe_7^-$ konnte bei der Reaktion mit AllI die Übertragung des Allyl-Restes als erster Schritt beobachtet werden. Das Halogenradikal muss daher nicht zwangsläufig zuerst übertragen werden. Da diese Reaktion wieder nur beim größten Cluster auftratt, muss vermutlich wieder ein größerer Betrag der Energie stabilisiert werden. Ohne weitere Informationen ist eine Betrachtung jedoch spekulativ.

Die in der Literatur postulierten Katalysezyklen diskutieren entweder einen radikalischen oder einen „kanonischen“ Mechanismus. Die Auswertung und der Vergleich der Ionen-Molekül-Reaktionen zeigten jedoch, dass beide Reaktionen parallel zueinander abliefen. Durch Fragmentierungsexperimente konnte die Unabhängigkeit beider Reaktionskanäle

bewiesen werden. Besonders gut konnte dies an der Hauptspezies R_2M^- beobachtet werden, für die fast durchgängig Reaktionen zu beobachten waren. Ausgeschlossen hierbei sind die Cuprate, bei denen keine radikalischen Prozesse beobachtet werden konnten. Warum in einigen Fällen nur ein Reaktionskanal beobachtet werden konnte, ist unklar. Dass ^{i}PrI nur einen Halogentransfer eingeht, obwohl EtI und ^{t}BuI über beide Kanäle reagieren können, ist nicht zu erklären.

S_N2-Reaktion. Die von O'Hair diskutierten S_N2-Mechanismen bei den Cupraten lagen in den DFT-Rechnungen energetisch ungünstiger als die Reaktionspfade der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung.[123] Experimente mit VinI, PhI und EtI zeigten nahezu gleiche Geschwindigkeitskonstanten, sodass S_N2-Reaktionen ausgeschlossen werden können. EtI sollte in S_N2-Reaktionen deutlich schneller reagieren, da die Rückseite sterisch nicht durch einen Ring bzw. eine Doppelbindung blockiert wird. Die Reaktionen verlaufen daher überwiegend über die oxidative Addition und reduktive Eliminierung. Der große Geschwindigkeitsunterschied zwischen AllI und den drei anderen Elektrophilen liegt an der Geometrie des Übergangszustandes, der bei AllI aufgrund der zweifachen Koordination quadratisch planar und bei VinI, PhI und EtI T-förmig ausgeprägt ist. Die unterschiedliche Geometrie ist der Grund für die beobachte Abspaltung des Homokupplungsproduktes.

3.3 Einfluss der Übergangsmetalle

Obwohl die Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Kupfer ähnliche Reaktion eingingen, so war die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktionen abliefen, verschieden. Aufgrund der vielen verschiedenen Spezies ist ein Vergleich schwierig, jedoch gibt es die Spezies Ph_2M^-, die alle drei Metalle bildeten (Tab. 14). Beim Vergleich der drei Komplexe ist direkt ersichtlich, dass Eisen am schnellsten reagiert und Kupfer am langsamsten. Dies gilt aber nicht für alle Komplexe. Zum Beispiel reagieren die Spezies $Ph_3Co(PPh_3)^-$ und Ph_3Co^- mit VinI oder AllI schneller als die Eisenkomplexe, bei denen keine Reaktion beobachtet werden konnte. In diesen Fällen handelt es sich jedoch um langsame Reaktionen.

Tabelle 14: Vergleich der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Spezies Ph_2M^- mit AllI.

Spezies	$\frac{k_2(\mathrm{HT})}{10^{-11}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}}$	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{10^{-11}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}}$
Ph_2Fe^-	124	17
Ph_2Co^-	18	0.6
Ph_2Cu^-	–	0.03

3.4 Einfluss der Oxidationsstufen

Bei den ligandfreien Spezies war R_2M^- mit der Oxidationsstufe I, aufgrund der fast durchgängigen und schnellen Reaktionen mit den Elektrophilen, im Fokus dieser Arbeit, deren Reaktion bereits diskutiert wurden. Reaktionen metallorganischer Spezies in der Oxidationsstufe II konnten für Eisen nur zwischen Ph_3Fe^- und AllBr beobachtet werden (Tab. 15). Die sehr langsame Reaktion verlief über die oxidative Addition. Das Cobaltat Ph_3Co^- reagierte mit VinI und AllI auf die gleiche Weise. Interessanterweise reagierten diese schneller als die vergleichbaren Spezies der Oxidationsstufe I, waren aber insgesamt langsam. Hinweise auf die Bestätigung eines ausschließlich radikalischen Mechanismus nach Nakamura und Neidig konnten nicht entdeckt werden, sodass ein M(II)/M(IV)-Mechanismus vermutet wird. Cuprate in der Oxidationsstufe II konnten nicht im Massenspektrum beobachtet werden, sodass keine Ionen-Molekül-Reaktionen durchgeführt werden konnten. Ferrate in der Oxidationsstufe III reagierten mit keinem Elektrophil. Für die Cobaltate und Cuprate konnten Reaktionen in der formalen Oxidationsstufe III beobachtet werden, jedoch traten diese gleichzeitig mit einer zusätzlichen reduktiven Eliminierung auf. Für die Spezies Ph_4Co^- konnte, ohne zusätzliche eingestellte Anregungsenergie, sowohl das Produkt Ph_2CoI^- als auch das Fragmention Ph_2Co^- beobachtet werden. Dass das Fragmention mit den Elektrophilen das gleiche Produkt herstellen kann, erschwert die Betrachtung der Reaktion, da Isolierungsexperimente keine neuen Informationen hervorbringen können. Die Fragmentierung von Teilchen während der reinen Isolierung ist in der Massenspektrometrie ungewöhnlich, kann aber mit der hohen Beladung des Elektrophils in der Ionenfalle erklärt werden. Die höhere Masse der Elektrophile sorgt, im Gegensatz zu den sonst üblichen Stößen mit dem deutlich leichteren

Helium, für zusätzliche Stoßenergie, die beim Ion verbleibt. Zudem ziehen sich die Ionen und der (induzierte-)Dipol an, sodass diese einen höheren Stoßquerschnitt besitzen. Durch die Beobachtung des Fragmentions Ph_2Co^- kann die Fragmentierung vor dem Halogentransfer bestätigt werden. Ob die Reihenfolge der Reaktionen auch umgedreht funktioniert, wird sich nur in theoretischen Rechnungen zeigen lassen. Beim Cuprat Me_4Cu^- sollte die zusätzliche reduktive Eliminierung vor der oxidativen Addition stattfinden, da ansonsten Kupfer(V) gebildet werden würde. Da bei dieser Reaktion selbst die Intensität des Produktpeaks so gering war, konnten etwaige weiterreagierende Fragmentionen nicht beobachtet werden. Es ist daher nicht vollständig geklärt, ob der isolierten Komplexe der Oxidationsstufe III diese tatsächlich noch einnehmen, wenn die Reaktion mit RX erfolgt.

Tabelle 15: Vergleich der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 von ähnlichen Metallkomplexen in unterschiedlichen Oxidationsstufen.

Spezies	Ox. St.	RX	$\frac{k_2(\mathrm{KK})}{10^{-11}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}}$
Ph_2Fe^-	I	AllBr	0.6
Ph_3Fe^-	II	AllBr	$\leq$ 2.7
Ph_2Co^-	I	VinI	0.6
Ph_3Co^-	II	VinI	$\leq$ 1.9

Bei den Ligand-haltigen Ionen aus dem Quellenspektrum konnte nur beim Cobalt-Komplex $Ph_3Co_2(PPh_3)^-$ ein Halogentransfer mit kleiner Geschwindigkeitskonstante beobachtet werden. Bei den anderen PPh_3-Komplexen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Der Vergleich der Spezies $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ mit dem reaktiven Ph_2Fe^- zeigt, dass die Oxidationsstufe nicht das entscheidende Merkmal ist, um Reaktionen vorherzusagen. Vielmehr scheint die Koordination des Liganden eine Reaktion durch sterische Hinderung und Blockade einer Koordinationsstelle zu verlangsamen. Der Triphosphan-Ligand, normalerweise ein starker σ-Donor, bindet nur an die Übergangsmetalle der Oxidationsstufe I, nicht aber an Komplexe deren Zentralatom höhere Oxidationsstufen besitzen. Durch die Bindung an die niedrigste Oxidationsstufe verhält sich der Ligand eher wie ein Akzeptor. Elektronische Effekte sollten daher nicht frühzeitig ausgeschlossen werden. Durch die gleichzeitige Verwendung von PPh_3 und P(*p*-Tol)$_3$ konnte die Aktivierung des Liganden während des CID-Prozesses

nachgewiesen werden.[152] Während dieser Aktivierung insertierte das Übergangsmetall in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung des Liganden. Nach der Insertion der Übergangsmetalle in den Liganden zeigten die entstehenden Ferrate und Cobaltate Reaktionen mit den Elektrophilen. Die Insertion konnte durch die Spezies $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$ bewiesen werden, die vor der Insertion nur eine Phenyl-Gruppe am Metallzentrum gebunden hatte, nach der Aktivierung aber zweimal das Kreuzkupplungsprodukt freisetzte, sodass insgesamt zwei Phenyl-Gruppen vom Metallzentrum entfernt wurden. Ohne die Insertion hätten Ionen-Molekül-Reaktionen mit den Oxidationsstufen 0 ($PhFe_2(PPh_3)^-$) und -I ($Fe(PPh_3)^-$) untersucht werden können. Durch die Insertion werden diese Metallzentren auf die Oxidationsstufe I oxidiert. Das Ausmaß der Insertion bleibt unbekannt.

3.5 Einfluss der Koordination

Die Koordinationszahl (KZ) kann zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten der Oxidationsstufe I hinzugenommen werden. Beim bereits diskutierten Beispiel $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ kommt die Reaktivität zum Erliegen. Geschätzt läuft die Reaktion um fünf Größenordnungen langsamer ab. Bei den Ferraten reagieren alle Komplexe der Oxidationsstufe I mit einer KZ von 2 (Ph_2Fe^-, $[Fe,P,Ph_3]^-$ und $[Ph,Fe_2,P,Ph_3]^-$), unter der Bedingung, dass die Insertionsreaktion nur einmal stattfindet und der PPh_3-Ligand in Ph und PPh_2 aufgetrennt wird. Bei der Koordinationszahl 3 bildete die Reaktion zwischen Ph_3Fe^- und AllBr die Ausnahme. Alle anderen Eisenkomplexe der Koordinationszahl 3 und 4 reagierten nicht. Bei den Cobaltkomplexen Ph_3Co^-, und $[Ph,Co_2,P,Ph_3]^-$) mit der Koordinationszahl 3 konnten Reaktionen mit VinI und AllI beobachtet werden. Die Reaktionen der Koordinationszahl 4 werden aufgrund der ungeklärten Reaktionsabläufe der zusätzlichen reduktiven Eliminierung nicht diskutiert. Die in großen Teilen gleiche Reaktivität zwischen den Cobaltaten und Ferraten legt die Vermutung nahe, dass die Ph_4Co^- Spezies nicht reaktiv sein sollte. Die Strukturen der mehrkernigen Ferrate und Cobaltate ist nicht bekannt, sodass die Koordinationszahl von den hier vorgeschlagenen abweichen kann. Die Struktur der Cuprate ist dagegen aus theoretischen Rechnungen von Auth und O'Hair bekannt.[154,155] Die Kupferatome der linear aufgebaute Serie $R_{n+1}Cu_n^-$ besitzen bis $n = 4$ die Koordinationszahl 2, bevor die freie Kette sich zur dreidimesionalen Struktur faltet ($n = 5$), in dem zwei der fünf Kupferatome dreifach koordiniert werden. Die restlichen Kupferatome bleiben zweifach koordiniert. Bei $n = 4$ nähern sich die Kettenenden bereits an, sodass diese Geometrie eine Mischung aus freier Kette und dreidimensionaler Struktur bildet. Die Reaktivität der Serie verlangsamt sich mit jedem weiteren Kettenglied, da die Elektronendichte der

über die organischen Reste gebundenen Metallatome abnimmt und die Ladung über einen größeren Komplex verteilt wird. Die dreidimensionalen Strukturen reagieren vermutlich wegen der Abschirmung der Metallzentren durch die organischen Reste nicht oder so langsam, dass diese nicht beobachtet werden konnten. Der Cluster, der von Neidig per Kristallstrukturanalyse identifiziert und als Kochis aktive Spezies identifiziert worden ist, zeigte mit dem am schnellsten reagierenden Elektrophil, AllI, keine Reaktion.[61] Wurde die volle Koordinationssphäre durch Fragmentierung durchbrochen, zeigte jedes Fragment, auch wenn nur eine einzelne Methyl-Gruppe abgespalten wurde, Reaktionen mit dem Elektrophil. Dies unterstreicht einmal mehr, dass eine erfolgreich identifizierte Spezies noch kein Beweis für deren Reaktivität darstellt, sondern diese erst nachgewiesen werden muss. Dieses Ergebnis wurde im Jahr 2022 durch Harvey bestätigt, der mittels DFT-Rechnungen zeigen konnte, dass $Me_{12}Fe_8^-$ unreaktiv ist, aber durch das Hinzufügen oder Entfernen eines Methylradikals die Spezies $Me_{11}Fe_8^-$ resultiert, die katalytisch aktiv sein sollte.[158]

In Lösung sollte die Koordinationszahl aufgrund der Koordinierung des Lösungsmittels an das Zentralatom erhöht sein. Experimente in der Gasphase mit THF als Substratgas zeigten zwar keine THF-haltigen Peaks, jedoch beweist dies nur, dass die an das Zentralatom gebundenen Reste stärker gebunden sind. Ein Stoß mit THF kann keine Barriere überwinden und Reaktionen wie die reduktive Eliminierung veranlassen, um die Energie durch das Aussenden eines Teilchens zu kompensieren. Zeitlich verzögerte Zugaben von $P(p\text{-Tol})_3$ zu einer normal präparierten Ferrat-Lösung mit PPh_3 zeigten einen schnellen Austausch der Liganden an dem Eisenzentrum. Die Koordination von PPh_3 stoppt bzw. verlangsamt die Reaktion in der Gasphase, sollte in kondensierten Phase aber reversibel sein, sodass die aktive Spezies wieder gebildet werden sollte. Die Koordination von THF sollte in Lösung ähnlich reversible sein, da dieses schwächer gebunden ist als der PPh_3-Ligand, dessen Bindung an das Metallzentrum die Bedingungen der Ionenquelle übersteht. Durch eine reversible Koordination des PPh_3-Liganden steht die reduzierte Reaktivität der $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ Spezies nicht im Widerspruch mit der Literatur, in der PPh_3 als Ligand oder als Teil des Präkatalysators gut etabliert ist.[159–161]

Bei Gasphasenreaktionen negativ geladener Komplexe sind die Koordinationszahl und die Oxidationsstufe eng miteinander gekoppelt. Bei radikalischen Reaktionen steigt oder sinkt die KZ und die Oxidationsstufe um eins, bei der oxidativen Addition oder reduktiven Eliminierung ändern sich beide Werte um zwei. Aus diesem Grund können weitere Untersuchungen zwischen der Koordinationszahl und der Oxidationsstufe nur durch Änderungen in Lösung durchgeführt werden, z.B durch die Zugabe anderer neutraler Liganden.

3.6 Einfluss der Elektrophile

Während in Lösung der +I-Effekt einen großen Einfluss auf die Bildung von Radikalen hat, z.B. bei der Reihe bei EtI, ^{i}PrI und ^{t}BuI, konnte in der Gasphase für die Phenylferrate kein solcher Einfluss gefunden werden.[162] Die Reaktioneffizienzen korrelierten weder bei der direkten Kreuzkupplungsreaktion noch bei dem radikalischen Halogentransfer mit der Radikalstabilisierungsenergie.

Der Einfluss des Halogenatoms war direkt ersichtlich. Die untersuchte Reihe mit ^{i}PrCl, ^{i}PrBr und ^{i}PrI mit Ph_2Fe^- zeigte für das Chlorid keine Reaktion, für das Bromid einen langsamen Halogentransfer und für das Iodid einen schnellen Halogentransfer. Von diesem Muster abweichend zeigte AllBr und nicht AllI eine Reaktion mit dem Eisenkomplex Ph_3Fe^- mit der Oxidationsstufe II.

3.7 Einfluss von Lithium

Die Verwendung von Lithiumorganylen führt mit Kupferhalogeniden zu bimetallischen Komplexen. Dabei verbrücken Lithium-Kationen R_2Cu^--Monomere zu Komplexen, deren Strukturen analog zu denen der monometallischen Cuprate sind. Durch die Verknüfung von mindestens einem Lithiumatom mit zwei Kupferatomen über die organischen Reste können die Lithiumcuprate direkt mit dem Monomer und Cupraten mit mindestens drei Kupferatomen verglichen werden. Die niedrigere Elektronegativität von Lithium gegenüber Kupfer sollte daher die Reaktivität von $R_4LiCu_2^-$ gegenüber $R_4Cu_3^-$ steigern, da mehr Elektronendichte von den geteilten organischen Resten auf die die Kupferatome übertragen wird. Das Monomer R_2Cu^- sollten dagegen durch die nicht geteilten organischen Reste immer schneller reagieren als die Lithiumcuprate. Die einzige beobachtete Reaktion von $Ph_4LiCu_2^-$ mit AllI war jedoch um zwei Größenordnung schneller als die des Monomers. Dass die Reaktion mit $Ph_4LiCu_2^-$ und nicht mit $Me_4LiCu_2^-$ beobachtet wurde, steht im Kontrast zu den monometallischen Cupraten, bei denen $Me_4Cu_3^-$ reagierte und $Ph_4Cu_3^-$ nicht. Aufgrund nur einer einzigen beobachteten Reaktion kann für die Lithiumcuprate keine allgemeingültige Aussage getroffen werden.

Dass mit der Verwendung von $Cu(acac)_2$ keine Lithiumcuprate beobachtet werden konnte, liegt an der Affinität von Lithium zu den Sauerstoffatomen des Acetylacetonat-Liganden.

Nach dem HSAB-Konzept koordinieren die Sauerstoffatome das Lithium besser als die Cupratkomplexe. Die Affinität des Lithiums zu den Sauerstoffatomen kann im Vergleich der Cuprate mit und ohne Lithium beobachtet werden. Die Hydrolyse trat nur mit den Lithiumcupraten auf.[156]

3.8 Quantenchemische Berechnungen der Phenylferrate

Die beobachteten Produkt-Ionen der Phenylferrate, die daraus identifizierten Reaktionen, die durch Isolationsexperimente bestimmten Reaktionsschemata und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen dienten als Grundlage für DFT-Rechnungen. Diese wurden von Guo aus der Harvey-Gruppe durchgeführt.[90] Auf der Grundlage von UB3LYPD3BJ/def2TZVP//def2SVP errechnete Guo für das Diphenylferrat einen quartären Grundzustand (Abb. 59). Bei der Reaktion des Diphenylferrates mit dem Elektrophil VinI entsteht zuerst ein Addukt, das über die π-Bindung des Vinyliodids gebunden ist. Über die C-I-Aktivierung entsteht das Produkt der oxidativen Addition. Die reduktive Eliminierung findet durch die C-C-Bindungsknüpfung statt. Das Produkt der Kreuzkupplungsreaktion liegt vorerst als Addukt über die π-Bindung des Vinyls vor, bevor dieses dissoziert. Die Bildung des Adduktes aus den Edukten ist begünstigt, da diese 140 kJ/mol unter den Edukten liegt. Das Produkt der oxidativen Addition ist erneut mit einer Absenkung der Energie verbunden, sodass diese freiwillig ablaufen sollte. Auch die Produkte der Kreuzkupplungsreaktion liegen 286 kJ/mol unter den Edukten. Die Thermodynamik erlaubt die beobachtete Reaktion. Die Barrieren der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung sind mit 22 kJ/mol und 21 kJ/mol sehr gering, sodass auch die Kinetik zulässig ist. Für den Halogentransfer liegt die Barriere mit 125 kJ/mol deutlich über denen der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung und die Produkte um 90 kJ/mol unterhalb der Edukte. Die zweite Möglichkeit wäre die Abspaltung der Vinyl-Gruppe vom Produkt der oxidativen Addition mit einer Barriere von 127 kJ/mol. Aus dem angegebenen Energiediagramm würde eine andere Produktverteilung angenommen werden, als in den Massenspektren beobachtet wurde. Dies resultiert zum einen aus den mehreren Reaktionswegen des Energiediagramms, die zum Halogentransfer führen können. Diese wurden nicht durch dynamische Simulationen genauer untersucht. Die hohe interne Vibrationsenergie des Produktes der oxidativen Addition, mehr als 230 kJ/mol, verbleibt in der Gasphase beim Komplex. Dies könnte die Dissoziation beim Halogentransfer gegenüber dem Kreuzkupplungskanal bevorzugen, obwohl beide Reaktionen energetisch möglich wären.

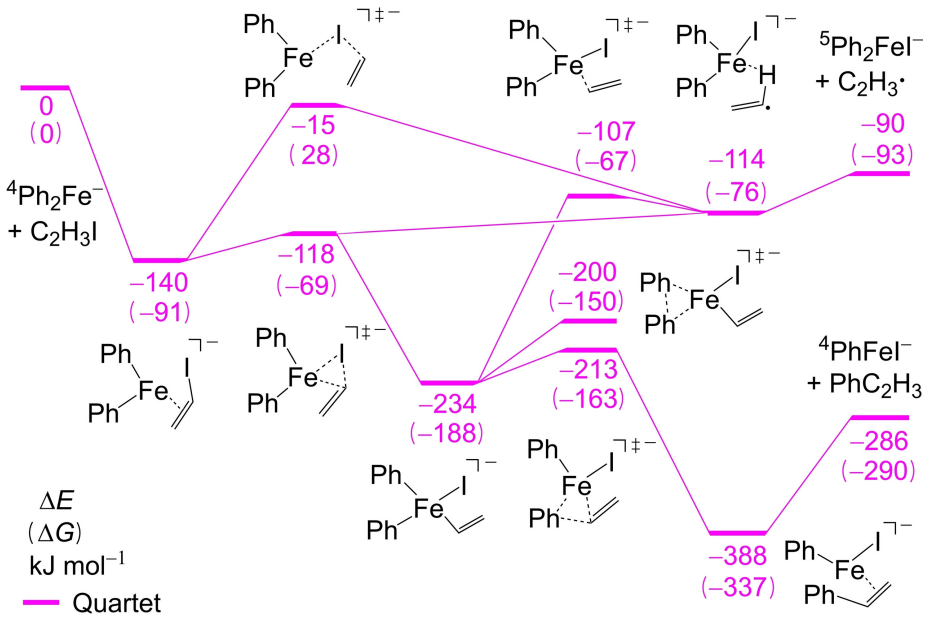


Abbildung 59: Energiediagramm der Reaktion von Ph_2Fe^- mit VinI bei 298.15 K.[90]
Copyright © 2022, Chemistry A European Journal.

Beim aliphatischem ^{i}PrBr bildet sich das Addukt über ein Wasserstoffatom in α-Position zum Bromatom aus, sodass im nächsten Schritt die C-Br-Aktivierung erfolgen kann, bei der das Bromatom ans Eisenzentrum gebunden wird (Abb. 60). Das schwach gebundene Isopropyl-Radikal kann für den Halogentransfer abgespalten werden oder über die radikalische Position an das Eisen binden. Von diesem über zwei Stufen hergestellten Produkt kann die reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes stattfinden. Das anfängliche Addukt ist mit 47.8 kJ/mol deutlich schwächer gebunden und die Barriere mit 32.2 kJ/mol nur 15.6 kJ/mol unter den Edukten. Das Produkt der Brom-Abstraktion liegt bei -153.8 kJ/mol im Vergleich zu den Edukten. Die dissozierten Produkte des Halogentransfers lagen nur noch 66.7 kJ/mol unter den Edukten. Vom Produkt der Bromabstraktion führt eine Barriere von 2.2 kJ/mol zum Produkt der formalen oxidativen Addition, die bei −205.7 kJ/mol liegt. Der Rest des Kreuzkupplunsgproduktes soll hier nicht weiter erwähnt werden, da diese Reaktion nicht beobachtet wurde. Die entropisch begünstigte Dissoziation führt beim schwächer gebundenen Adukt zu einer Verringerung der Reaktionenseffizienz und gleichzeitig bei erfolgreicher Reaktion zur Abspaltung des Isopropyl-Radikals. Trotz der niedrigeren Barriere und keiner größeren Hindernisse auf dem Weg zum Kreuzkupplungsprodukt konnte diese Reaktion nicht beobachtet werden.

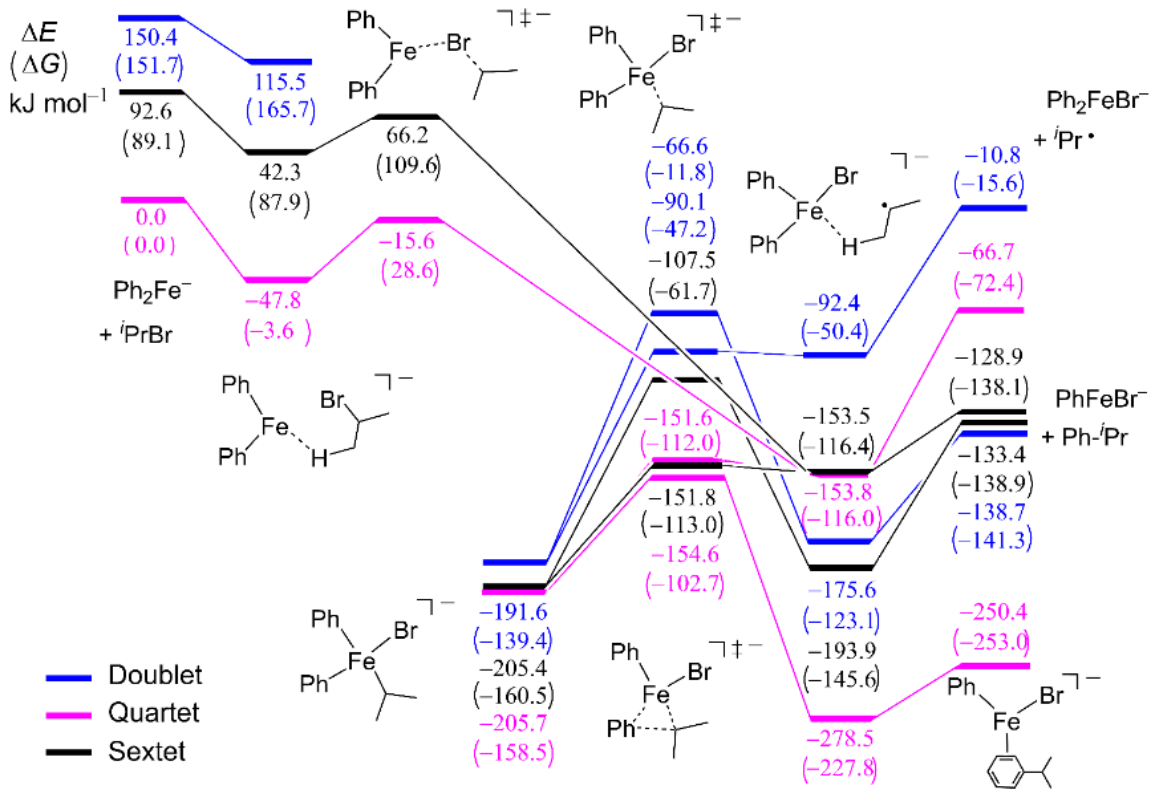


Abbildung 60: Energiediagramm der Reaktion von Ph_2Fe^- mit ^{i}PrI bei 298.15 K.[90]
Copyright © 2022, Chemistry A European Journal.

Die Eisen(II)-Spezies Ph_3Fe^- hat einen Quintett-Grundzustand und liegt aufgrund der höheren sterischen Hinderung und elektronischer Effekte, trotz der π-Bindung mit VinI, nur 50 kJ/mol unter den Edukten. Die Barriere liegt in diesem Fall jedoch 18 kJ/mol höher als die Edukte, weshalb die Reaktionen experimentell nicht beobachtet werden konnten. Ein Wechsel auf den Triplett Grundzustand erscheint zunächst möglich, doch die entropischen Kosten der Umlagerung und des Spinwechsels machen diesen sehr unwahrscheinlich. Bei der Reaktion mit AllBr führt der Wechsel auf den Triplett-Grundzustand zu einer Barriere, die unter den Edukten liegt und eine langsame, Stoß-ineffiziente Reaktion zulässt.

Die Bildung stabilerer Addukte zu Beginn der Reaktion erklärt die Reaktivität von VinI und AllI für Cobalt in den Oxidationsstufen II gegenüber PhI und EtI. Werden ähnliche Barrieren wie bei Eisen angenommen, könnten diese, wie bei AllBr, unterhalb der Edukte liegen. DFT-Rechnungen für Cobalt wurden noch nicht durchgeführt. Die Rechnungen für

Kupfer wurden bereits von O'Hair durchgeführt und die Ergebnisse bestätigen diese.

Die mangelnde Stabilisierung des Adduktes in der Gasphase verhindert die Beobachtung von Reaktionen mit nicht olefinischen Elektrophilen und Metallkomplexen, deren Übergangsmetall in der Oxidationsstufe II vorliegt. In der kondensierten Phase können die Edukte Energie vom Lösungsmittel aufnehmen, um auch Barrieren oberhalb der Edukte überwinden zu können. Zudem sind die Reaktionen nicht zeitlich limitiert, sodass bei hohen Reaktionszeiten Kreuzkupplungsreaktionen zwischen nicht olefinischen Elektrophilen und Metallkomplexen, deren Metalle in der Oxidationsstufe II vorliegen, stattfinden sollten.

3.9 Katalyszezyklus

Die Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase konnten die Reaktionsschritte der oxidativen Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung für die drei Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Kupfer zeigen (Abb. 61).

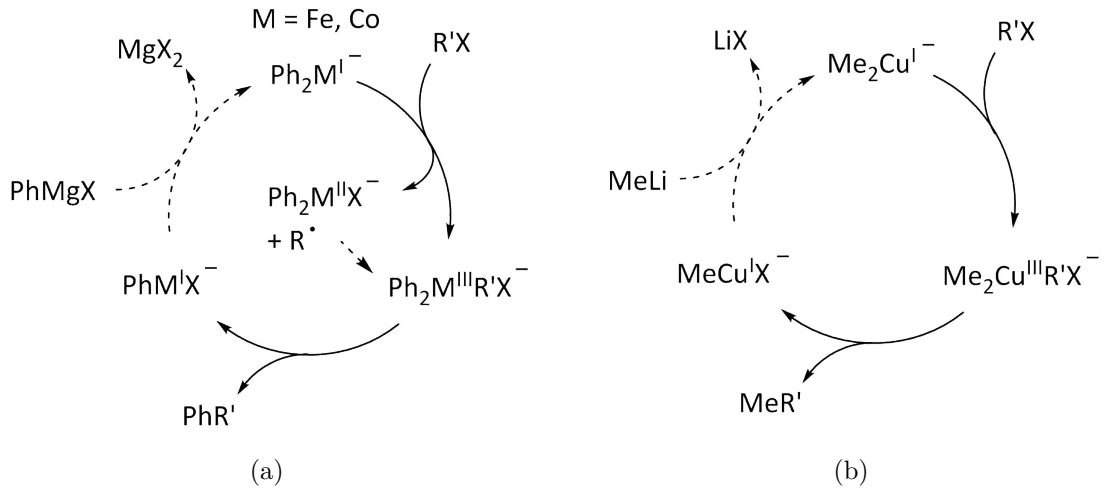


Abbildung 61: Postulierte Reaktionsmechanismen für die Metallkomplexe der Oxidationsstufe I für Fe, Co **(a)** und Cu **(b)**.[90]

Bei den Metallen Eisen und Cobalt konnte zudem noch ein radikalischer Mechanismus entdeckt werden, der in einer zweistufigen Reaktion in Lösung zum gleichen Produkt wie die oxidative Addition führen sollte. Von diesem zweistufigen Mechanismus konnte jedoch in der Gasphase nur der erste Schritt beobachtet werden. Das Produkt der oxidativen Addition

konnte zwar ebenfalls nicht beobachtet werden, jedoch das darauffolgende Metallat, das nach der reduktiven Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes entstand. In Lösung könnte von dieser Spezies ausgehend der Katalysezyklus durch Transmetallierung geschlossen werden.

Die Ionen-Molekül-Reaktionen geben zusammen mit den DFT-Rechnungen ein detailliertes Bild des Mechanismus für die drei Metalle. Anhand der Gasphasenexperimente für Eisen und Cobalt können die in der Literatur für die kondensierte Phase diskutierten Oxidationsstufen I und II bestätigt werden. Meist wird in den postulierten Katalysezyklen nur ein Reaktionspfad behandelt. Diese Arbeit konnte zeigen, dass die meisten Spezies beide Reaktionen eingehen können. Für Kupfer konnte bestätigt werden, dass die von O'Hair diskutierten Reaktionswege richtig bestimmt wurden.

4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

4.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die mikroskopischen Reaktivitäten der verwendeten Phenyl- und Methyl-Ferrate, -Cobaltate und -Cuprate mit den Organylhalgeniden konnten in zwei unabhängige Reaktionskanäle zusammengefasst werden, die größtenteils parallel zueinander abliefen. Eine der zwei Hauptreaktionen war die direkte Kreuzkupplungsreaktion, bei der ein Halogenatom an den Komplex addiert und gleichzeitig ein organischer Rest vom Metallzentrum entfernt wurde. Wenn zwei Moleküle in der Gasphase miteinander reagieren, wird die überschüssige innere Energie meist durch die Abspaltung eines Teilchens in kinetische überführt. Auf die oxidative Addition der Organylhalogenide an das Metallzentrum folgte deshalb direkt die reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes. In seltenen Fällen konnte auch die Homokupplungsreaktion beobachtet werden, die aufgrund der geringeren Effizienz eine höhere Barriere aufzuweisen scheint. Im Falle des Clusterfragmentes $Me_{10}Fe_7^-$ konnte die Stoßenergie im Cluster auf verschiedene unreaktive Moden verteilt werden, sodass die Beobachtung der oxidativen Addition ohne Abspaltung eines Teilchens möglich war. Der Halogentransfer war die zweite Hauptreaktion und konnte nur für die Ferrate und Cobaltate beobachtet werden. Das Halogenatom wurde radikalisch auf das Metallzentrum übertragen, weshalb diese Reaktion für die Cuprate nicht möglich war. In der kondensierte Phase könnten Eisen- und Cobalt-Komplexe das Produkt der oxidativen Addition so über einen alternativen, zweistufigen Mechanismus herstellen. In der Gasphase konnte der zweite Schritt, die Addition des organischen Restes, nicht beobachtet werden.

Reaktionen konnten vor allem von Spezies beobachtet werden, deren Metalle in der Oxidationsstufe I vorlagen. Die Spezies R_2M^- reagierten am schnellsten und zeigten für alle drei Übergangsmetalle mit den meisten Elektrophilen Reaktionen. Für Eisen und Cobalt zeigten die aktiven Spezies $[Ph,M_2,P,Ph_3]^-$ und $[M,P,Ph_3]^-$ ein interessantes Verhalten, in dem es zur Insertion des Metalls in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung kam. Diese insertierten Spezies reagierten anschließend mit den Organylhalogeniden. Für Kupfer konnten Aggregate der Form $R_{n+1}Cu_n^-$ beobachtet werden, bei denen die niedrigeren Aggregate Reaktionen zeigten und die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Anzahl der Metallzentrum abnahmen.

Die Verteilung der Ladung des Komplexes auf mehrere Metallzentren, die geteilte Elektronendichte der Liganden sowie die Abschirmungen durch die organischen Reste reduzieren die Reaktionseffizienz. Eisen in der Oxidationsstufe II zeigte nur im Falle der Spezies Ph_3Fe^- mit AllBr eine langsame Reaktion. Für Cobalt konnten in dieser Oxidationsstufe Reaktionen von Ph_3Co^- mit VinI und AllI beobachtet werden. Für Kupfer konnte keine Spezies in dieser Oxidationsstufe beobachtet werden. Die Komplexe mit Metallen der Oxidationsstufe II reagierten somit ausschließlich mit olefinischen Elektrophilen. Dies resultiert aus der besseren Stabilisierung der Addukte der Edukte, die weniger stark dissoziieren.[90]

Neben den Doppelbindungen der Organylhalogenide hatten auch die Halogenatome einen großen Einfluss auf die Reaktivität. Beim Isopropylchlorid, -bromid und -iodid konnte eine zunehmende Reaktivität festgestellt werden, wobei beim Chlorid keine Reaktion beobachtet wurde. Ein größerer Einfluss der gesättigten organischen Reste bei den Iod-haltigen Elektrophilen im Bezug auf den Substitutionsgrad konnte nicht beobachtet werden.

Neben der Oxidationsstufe und den Elektrophilen hat auch die Koordination der Komplexe einen Einfluss auf die Reaktivität. Während die Spezies Ph_2Fe^- viele Reaktionen einging, reagierte die Spezies $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ mit keinem Elektrophil. Beide Komplexe hatten ein Metallzentrum in der Oxidationsstufe I, sodass eine scharfe Trennung nicht über die Oxidationsstufe allein erfolgen konnte. Aber auch die Koordination allein ist kein geeignetes Kriterium, da die Koordinationszahl des Komplexes $Ph_2Fe(PPh_3)^-$ die gleiche ist, wie bei den Metallkomplexen Ph_3M^- die mit den olefinischen Organylhalogeniden reagierten. Bei größeren Komplexen, wie dem Cluster $Me_{12}Fe_8{}^-$, zeigten die organischen Reste eine Abschirmung der Metallzentren, sodass keine Reaktionen mit den Organylhalogeniden beobachtet werden konnten. Die Abspaltung einer Methyl-Gruppe führte zur Reaktivität des Fragmentions $Me_{11}Fe_8{}^-$ gegenüber den Organylhalogeniden.

4.2 Ausblick

Bei einigen Massen-selektierten Ionen konnten im Massenspektrum Produkte von Ionen-Molekül-Reaktionen beobachtet werden, deren aktiver, reagierender Komplex nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Bei der Oxidationsstufe III konnte bei Ph_4Co^- eine zusätzliche reduktive Eliminierung zur direkten Kreuzkupplungsreaktion beobachtet werden. Diese verläuft vermutlich vor der oxidativen Addition, sodass Co(I) die aktive Spezies darstellen sollte. Eine Stoß-induzierte Fragmentierung der Massen-selektierten Ionen ohne zusätzliche Anregungsenergie vom Massenspektrometer sollte nicht stattfinden. Durch Experimente mit einem gleich schweren, aber chemisch inerten Substratgas, könnte überprüft werden, ob die Stoß-induzierte Fragmentierung aufgrund der erhöhten Masse der Substratgase stattfindet. Sollte dies nicht der Fall sein, würde die reduktive Eliminierung schon Teil der Reaktion sein und würde zum Mechanismus dazugehören. Zudem konnten bei den Ferraten und Cobaltaten Insertionen des Metalls in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung beobachtet werden. Durch die doppelt auftretende direkte Kreuzkupplungsreaktion der Spezies $[Ph,M_2,P,Ph_3]^-$ ist bekannt, dass die Oxidationsstufe I vorliegen muss. Gelänge es, einen vergleichbaren Liganden zu finden, der keine Insertion eingeht, könnte mit den Spezies $PhM_2(PR_3)^-$ oder PhM_2L^- die in der Literatur diskutierte Oxidationsstufe 0 untersucht werden.

Die Messung für Cu(II) ist noch ausstehend, da keine Cuprate in dieser Oxidationsstufe beobachtet werden konnten. In unveröffentlichten Ergebnissen von Auth konnte Cu(II) durch die Abspaltung eines Allyl-Radikals von der Spezies R_3CuAll^- in der Gasphase erzeugt werden. Dies gelang bis jetzt jedoch nur an einem Q-TOF-Massenspektrometer. Um dies auch an einer HCT-Ionenfalle zu ermöglichen, könnten weitere konjugierte Doppelbindungen eingeführt werden, um die Erzeugung des Radikals zu erleichtern. Mögliche Moleküle wären 3-Iod-1,4-pentadien oder 3-Iod-3-vinyl-1,4-pentadien. Während Kupfer in der Oxidationsstufe II für Kreuzkupplungsreaktionen in Lösung weniger Relevanz besitzen sollte, ist der Vergleich mit den anderen Metallen interessant, da Cu(II) eine hohe Reaktivität zeigen sollte, um in die stabileren Oxidationsstufen I und III zu kommen.

Um den Einfluss der Oxidationsstufe getrennt von der Koordinationszahl betrachten zu können, sollten neutrale Liganden (L) gefunden werden, bei denen Reaktionen beobachtet werden können. So könnte mit der Reihe Ph_2M^-, $PhML^-$ und ML_2^- der Einfluss der anionischen Liganden auf das Metallzentrum und die Reaktivität mit RX untersucht werden.

Inwiefern sich die Ergebnisse aus den Gasphasen-Experimenten auf die kondensierte Phase übertragen lassen, ist bisher unbekannt. Der Nachweis der in der Gasphase entstanden Produkt-Ionen dürfte in Lösung nicht gelingen, da die nachgelagerte Transmetallierung zu schnell erfolgt. Trotzdem besteht die Möglichkeit für Vergleiche zwischen den beiden Phasen. Bei Reaktionen, bei denen der Kreuz- und der Homokupplungskanal beobachtet werden konnte, z.B. Ph_2Fe^- mit MeI, könnte das Verhältnis der beiden Produkte mittels HPLC bestimmt werden und, nach Abzug des Biphenyls aus der anfänglichen Transmetallierung des Präkatalysators, mit dem Verhältnis der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden. Auch die in der Gasphase kaum beobachteten organischen Radikale wären ein Ansatzpunkt für Experimente in Lösung. Die Durchführung von Kreuzkupplungsreaktionen mit und ohne Radikalfänger sollten Unterschiede bei der Ausbeute des Kreuzkupplungsproduktes liefern. Daraus kann der Anteil der radikalischen Prozesse ausgemacht werden und mit den Verhältnissen in der Gasphase verglichen werden. Zudem könnten probiert werden, die Radikale per EPR oder im NMR mit den Radikalfängern zu identifizieren.

5 Experimenteller Teil

Chemikalien. Alle Chemikalien wurden so verwendet, wie sie gekauft wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet.

5.1 Allgemeine Probenvorbereitung

Schlenk-Techniken. Alle metallorganischen Proben wurden mittels Standard-Schlenk-Techniken vorbereitet und ließen sich in fünf Schritte unterteilen, von denen die letzten beiden nicht für alle Proben angewandt wurden:

Schritt 1: Die leeren Schlenk-Kolben, deren Hähne und die Magnetrührstäbe wurden im Trockenschrank für mindestens eine Stunde bei 100 ℃ ausgeheizt, heiß zusammengesetzt, an die Schlenk-Line angeschlossen und mit einem Septum verschlossen.

Schritt 2: Die Kolben wurden alternierend für 15 min bei der Temperatur T mit einer Drehschieberpumpe ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) evakuiert und anschließend für drei Minuten bei Raumtemperatur mit Argon geflutet, sodass beide Zustände insgesamt je drei mal vorlagen (Tab. 16).

Schritt 3: Die Präkatalysatoren wurden eingewogen, im Argon-Gegenstrom hinzugefügt und mit den gefüllten Kolben Schritt 2 wiederholt (Tab. 17).

Schritt 4: Mit den vorentgasten Präkatalysatoren wurde Schritt 2 bei höherer Temperatur wiederholt. Der Eisen-Präkatalysator $Fe(acac)_3$ wurde nicht ausgeheizt, da die Ferrate relativ stabil gegen Oxidation und Hydrolyse waren.

Schritt 5: Bei Proben mit PR_3-Liganden wurden diese nach dem Ausheizen hinzugefügt.

Tabelle 16: Temperatur T, bei denen die Kolben schrittweise ausgeheizt wurden.

Schritt	Präkatalysator	$\frac{T}{°C}$
2		150
3		RT
4	$Co(acac)_2$	80
	$Cu(acac)_2$	250
	CuBr	330

Tabelle 17: Einwaage m der Präkatalysatoren und Phosphan-Liganden sowie deren Stoffmenge n.

Präkatalysator	$\frac{m}{mg}$	$\frac{n}{mmol}$	PR_3	$\frac{m}{mg}$	$\frac{n}{mmol}$
$Fe(acac)_3$	35	0.10	$P(Ph)_3$	53	0.20
$Co(acac)_2$	26	0.10	$P(Tol)_3$	61	0.20
$Cu(acac)_2$	13	0.05			
CuBr	29	0.20			

Kolbentransfer. Vor der Transmetallierung der Cobaltate und Cuprate wurde der mit Argon geflutete Kolben von der Schlenk-Line getrennt und zur PSI-Apparatur transportiert. Noch mit geschlossenem Schlenk-Hahn wurde die Olive des Schlenkkolbens von außen mit Argon gespühlt, bevor der Argonschlauch angeschlossen, der Schlenk-Hahn geöffnet und der Kolben mit Argon gespült wurde.

Transmetallierung. Die Feststoffe wurden in THF (y mL), das mittels Spritze durch das Septum hinzugefügt wurde, unter kräftigem Rühren gelöst und anschließend mit Trockeneis in Isopropanol auf −78 °C oder im Fall der Ferrate mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Transmetallierung erfolgte nach Erreichen der Temperatur durch die Zugabe von vier Äquivalenten des Grignard-Reagenzes oder des Lithiumorganyls mittels Spritze durch das Septum unter kräftigem Rühren. Die erfolgreiche Transmetallierung war bereits nach wenigen Sekunden durch eine Dunkelfärbung der Lösung zu erkennen.

Tabelle 18: Eingesetztes Volumen V des Lösungsmittels THF mit der geplanten Konzentration der Probelösung c

Präkatalysator	$\frac{V\ (\mathrm{THF})}{\mathrm{mL}}$	$\frac{c}{\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L}}}$
$Fe(acac)_3$	5	20
$Co(acac)_2$	5	20
$Cu(acac)_2$	10	5
CuBr	10	20

Injektion der Probelösung. Die Probelösungen der Ferrate wurden per Hamilton-Spritze über eine Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 0.3 mL/h in das Massenspektrometer überführt. Die Probelösungen der Cobaltate und Cuprate wurden über die PSI-Apparatur mit einem Überdruck von ca. 1380 Pa durch einen Peek-Schlauch, der durch das Septum führte und in die Probelösung eintauchte, ins Massenspektrometer überführt.

5.2 Synthese und Konzentrationsbestimmung der Grignard-Reagenzien

Kommerziell erhältliche Grignard-Reagenzien mit Phenyl- oder Methyl-Gruppen wurden gekauft. Spezielle Grignard-Reagenzien, wie das fünffach deuterierte Phenyl-Grignard-Reagenz, wurden selbst hergestellt. Sowohl die gekauften als auch die selbst hergestellten Grignard-Reagenzien wurden regelmäßig titriert, um deren Konzentration zu bestimmen.

Synthese. Die Grignard-Synthese basiert auf der Vorschrift von Schnegelsberg.[163] In einen 100-mL-Schlenk-Kolben mit Magnetrührstab wurden Magnesiumspäne (0.68 g, 28 mmol, 1.1 Äq.) vorgelegt und bei 450 °C gemäß Schritt 2 ausgeheizt (5.1). Nach dem Abkühlen des Kolbens auf Raumtemperatur wurde THF (20 mL) hinzugefügt und dieses per Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde d_5-Phenylbromid (2.6 mL, 25 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft und über Nacht gerührt.

Titration. Für die Konzentrationsbestimmung der Grignard-Reagenzien nach Knochel wurde Lithiumchlorid (20 mg, 0.5 mmol) in einem 10-mL-Schlenk-Kolben mit Magnetrührstab

für vier Stunden bei 140 °C ausgeheizt.[164] Nach dem Abkühlen des Kolbens auf Raumtemperatur wurde THF (1 mL) hinzugefügt, mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und eine präzise bestimmte Menge Iod (60 mg) hinzugefügt. Unter kräftigem Rühren wurde zu der braunen Lösung das Grignard-Reagenz aus einer 1-mL-Spritze langsam bis zur Farblosigkeit dazugetropft. Sobald die Lösung dauerhaft farblos blieb, war der Äquivalenzpunkt erreicht, bei dem die Stoffmenge des Iods dem des eingesetzten Grignard-Reagenzes entsprach und dessen Konzentration über das verbrauchte Volumen bestimmt werden konnte.

5.3 Konzentrationsbestimmung der Lithiumorganyle

Die Titration der Lithiumorganyle und die Synthese des dafür benötigten Hydrazons erfolgten nach der Vorschrift Shapiros.[165]

Synthese von 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon. In einem 1-Liter-Einhalskolben wurde Tosylhydrazin (22 g, 0.12 mol, 1.0 Äq.) in Ethanol (300 mL) durch vorsichtiges Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen konzentrierter HCl (kat.) angesäuert und 1,3-Diphenyl-2-propanon (25 g, 0.12 mol, 1.0 Äq.) unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Nach 15-minütigem Rühren wurde die Lösung erst auf Raumtemperatur und anschließend auf -18 °C abgekühlt. Über Nacht fiel das Rohprodukt aus, wurde am nächsten Tag kalt filtriert und mit kaltem Ethanol (100 mL) gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet.

Titration. In einem 10-mL-Schlenkkolben wurde 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon (20 mg, 0.5 mmol) präzise eingewogen, in THF (5 mL) gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Die Lithiumorganyle wurde in eine Spritze aufgezogen und langsam zur Lösung zugetropft, bis die klare, farblose Lösung eine permanente blass-gelbliche Verfärbung aufwies. Das zweite Äquivalent des Lithiumorganyls ist für den Farbumschlag verantwortlich, sodass ab dem ersten Auftreten der Farbe die Stoffmenge des 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazons der Stoffmenge des eingesetzten Lithiumorganyls entspricht.

5.4 Experimenteller Aufbau

Massenspektrometer. Das verwendete Massenspektrometer war eine HCT Quadrupol-Ionenfalle von Bruker Daltonik mit einer Elektrospray-Ionisationsquelle. Die Probelösungen wurden entweder per gasdichter Hamilton-Spritze mittels einer Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 0.3 mL/h (Ferrate) oder über die PSI-Apparatur mit einem Druck von 1380 Pa (Cobaltate, Cuprate) zur ESI-Ionenquelle des Massenspektrometers überführt. Die Probe durchquerte dabei eine Kapillare, an der 3 kV anlagen, und wurde an deren Ende mit Hilfe von Stickstoff als Zerstäubergas mit einem Druck von 10.0 psi in die Gasphase überführt. Während die Ionen, zum Teil noch in kleinen Lösungsmitteltröpfchen, von der Transferoptik angezogen wurden, strömte ein zweiter Stickstoffstrom mit 10.0 L/min und einer Temperatur 60 °C diesen Teilchen entgegen. Die Temperatur wurde so gering wie möglich gewählt, um ungewollte Fragmentierungen zu vermeiden, aber das Verdampfen der Lösungsmittelreste zu gewährleisten. Die entgegengerichtete Fließrichtung des Gasstromes zum Ionenfluss sollte möglichst viele Neutralteilchen am Eindringen in das Massenspektrometer verhindern. Die Ionen wurden über die Glaskapillare, an deren Ende −20 V anlagen, zum Skimmer, an dem ebenfalls −20 V angelegt waren, weitergeleitet und anschließend ins Vakuum überführt. Dort leiteten die Oktopole 1 und 2 die Ionen mit den Gleichspannungskomponenten −4.00 V und −1.7 V und einer Amplitude von 152.8 Vpp der RF-Spannung zusammen mit den Linsen 1 und 2 mit 5.0 V und 60.0 V die Ionen bis zur Ionenfalle weiter. Die Ionenfalle wurde standardmäßig mit einem „Trap Drive“-Parameter von 40.0 betrieben, bei welchem Ionen zwischen m/z 50 und 1200 mit ausreichender Intensität gemessen werden konnte. In CID-Experimenten der Ionenfalle wurden einzelne Ionen mit einer Breite von 4-8 u isoliert. Diese konnten mit einer 40 ms langen Anregungsspannung von 0.3-0.8 V beschleunigt werden, sodass diese beim Zusammenstoß mit Helium ($p \approx 0.061$ Pa) fragmentierten. Alternativ konnten die isolierten Ionen ohne Anregungsspannung mit den zum Helium beigemischten Substraten stoßen und reagieren. Die Reaktionszeit, bestehend aus der Fragmentierungszeit (10-40 ms) und dem Fragmentierungsdelay (0-2000 ms), konnte von 10-20400 ms variiert werden. Dafür mussten die MS^n-Schritte bis zu zehn mal kombiniert werden, wobei nur beim ersten Schritt die Isolierung benutzt wurde. Die angegeben Reaktionszeiten wichen insbesondere für niedrige Reaktionszeiten leicht ab, da einzelne Schritte wie z.B. das Scandelay nach der eingestellten Reaktionszeit nicht quantifiziert werden konnten. Bei höheren Reaktionszeiten (z.B. 1000 ms) sollten diese jedoch vernachlässigbar sein. Das Fragmentierungsdelay konnte nicht im normalen Interface eingestellt werden, dafür musste der Bruker Servicemodus aktiviert werden.

Gasmischkammer. Die Gasmischkammer (GMK) und der Schlauch zur Turbopumpe (Abb. 62 P_2) wurde per Vorvakuumpumpe (P_1) drei Minuten lang evakuiert. Anschließend wurde das Ventil zur Vakuumgauge (G) geöffnet und die Druckmessung gestartet. Ab einem Druck von 0.5 mbar wurde das Ventil zur Vorvakuumpumpe geschlossen und die Turbopumpe gestartet. Die Substrate (1-25 µL) wurden mit 1 µL-, 10 µL- bzw. 25 µL-Hamilton-Spritzen in ein passendes Glasröhrchen (S_1) gefüllt und von außen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde das Ventil zum Glasröhrchen langsam geöffnet und das Elektrophil entgast. Sobald der Druck erneut unter $5 \cdot 10^{-5}$ mbar lag, wurde das Ventil zum Glasröhrchen geschlossen und das Stickstoffbad entfernt, sodass das Substrat wieder auftaute. Sobald kein Eis auf der Außenseite des Glasrohres mehr zu erkennen war, wurde das Substrat erneut eingefroren. Nach drei Minuten wurde das Ventil erneut geöffnet und das Elektrophil erneut entgast. Ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde das Ventil erneut geschlossen und das Elektrophil durfte erneut auftauen. Sobald das Substrat aufgetaut war, wurde der Druck in der Gasmischkammer protokolliert, danach das Ventil zur Turbopumpe geschlossen und das Ventil zum Substrat geöffnet, sodass dieses in die Gasmischkammer gelangte. Der Druck nach Einlassen des Elektrophils wurde protokolliert, bevor das Ventil zur Vakuumgauge geschlossen wurde. Über das Ventil zur Heliumdruckgasflasche (H) wurde die Gasmischkammer mit Helium gefüllt, bis zu einem Gesamtdruck von 6 bar am Manometer (M). Über das Druckregelventil (D) wurde der Druck auf 1.5 bar reguliert und das Gasgemisch über das Auslassventil (A) und den angeschlossenen Peek-Leitungen in die Ionenfalle des Massenspektrometers überführt.

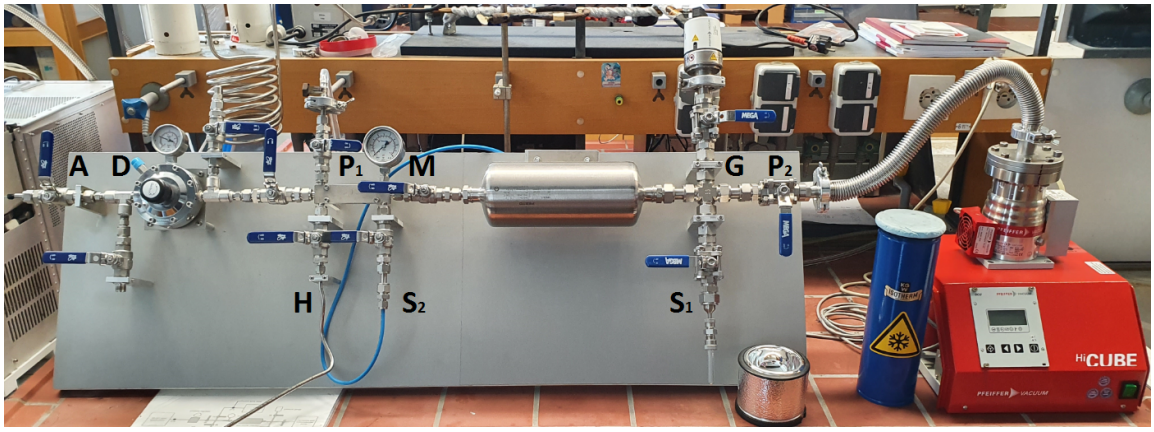


Abbildung 62: Bearbeitete Fotographie der Gasmischkammer. **A** Auslass der Gasmischkammer zum Massenspektrometer. **D** Druckregelventil. **P1** Ventil zur Vorvakuumpumpe. **M** Manometer. **G** Ventil zur Vakuumgauge. **P2** Ventil zur Turbopumpe. **S1** Probeneinlass für flüssige Substrate. **S2** Probeeinlass für gasförmige Substrate. **H** Ventil zur Heliumdruckgasflasche.

Die Gasmischkammer wurde von Parchomyk durch die Reproduktion Literatur bekannter S_N2-Reaktionen getestet.[88] Beim Vergleich der Reaktionen konnte eine maximale Abweichung von ± 30% bestimmt werden.

5.5 Aufnahme der Massenspektren

Alle Massenspektren wurden für mindestens 1 min gemessen. Ausnahmen hiervon wurden für Isolationsexperimente gemacht, wenn die isolierten Peaks zu schnell an Signalintensität verloren. Für die Erstellung der kinetischen Plots wurden die Reaktionszeiten erst von niedrigen zu hohen Reaktionszeiten erhöht (Hinmessung) und anschließend rückwärts von den hohen zurück zu den niedrigen Reaktionszeiten (Rückmessung) geändert. Alle Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mindestens einmal reproduziert.

5.6 Software

DataAnalysis. Die vom Massenspektrometer ausgegebenen Massenspektren wurden mit dem Programm DataAnalysis, Version 4.2 (Build 383.1) von Bruker Daltonik geöffnet und über die gesamte Messzeit gemittelt. Die gemittelten Spektren wurden für die weitere Auswertung als .xy Dateien exportiert.

IsotopePattern. Die in den gemittelten Spektren beobachteten Peaks konnten mit dem Programm IsotopePattern, Version 2.0 (Build 113), von Bruker Daltonik charakterisiert werden. Durch die Auswahl des erwartenden Ions, der Ladung und der Eingabe einer Zusammensetzung des Peaks wurde das Masse-zu-Ladungsverhältnis und das Isotopenmuster simuliert, sodass ein visueller Abgleich mit dem Peak des Massenspektrums möglich war.

Origin 8.5. Die im .xy Format gespeicherten Massenspektren wurden in Origin 8.5 geöffnet, die Peaks beschriftet und das Layout angepasst. Für die Wellendiagramme wurden die Spektren normiert und diese dann in eine Abbildung zusammengefügt. Bei den Wellendiagrammen wurde der Übersichtlichkeits halber entweder die Hin- oder Rückmessung gezeigt. Der eingezeichnete Fit stammt aus der Auswertung von Gepasi.

Gepasi. Das Programm Gepasi, Version 3.30, wurde verwendet, um die Geschwindigkeits-

konstante k_1 zu bestimmen.[166] Dazu wurden die Intensitäten der relevanten Peaks aus den Spektren der Hin- und Rückmessung extrahiert und mit den Reaktionszeiten zusammengeführt. Durch die Eingabe der Reaktionsschemata, entweder durch die Isolierungsexperimente bestimmt oder auf Basis der beobachteten Reaktivität postuliert, konnten die zeitlichen Verläufe der einzelnen Spezies durch einen Fit ermittelt und deren Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.

Exel. Mit dem Programm Exel wurden für alle Spezies ohne aufgenommene Kinetik die Höchstgrenze der Geschwindigkeitskonstanten k_1 abgeschätzt und der höhere Wert verwendet. In Einzelfällen wurden einzelne Spektren aufgrund zu geringer Gesamtintensität, zu vieler Artefakte oder zu großen Rauschem ausgeschlossen und nur die verbleibende Messung betrachtet. Zudem wurden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung k_1 mit den eingesetzten Volumina der Substrate in Relation gesetzt und die bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 in Exel berechnet.

MiKTeX und Texmaker. Diese Arbeit wurde mit der Tex Distribution MiKTeX, Version 2.9, im Tex Editor Texmaker, Version 5.0.2, erstellt.

ChemDraw. Die abgebildeten Reaktionsschemata wurden mit ChemDraw Professional 16.0 erstellt.

5.7 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_2

Abschätzung von k_1. Sofern k_1 nicht durch Gepasi bestimmt wurde, wurde die Geschwindigkeitskonstante in Exel abgeschätzt. Dazu wurden die Intensitäten der Edukte, Produkte und eindeutig charakterisierten Neben- und Zwischenprodukte bei hoher Reaktionszeit entnommen und ins Verhältnis gesetzt. Reaktionen, die nicht auftraten, bei denen keine Produkte im Spektrum zu erkennen waren, wurden mit der kleinstmöglichen Intensität angenommen, also auf einen count gesetzt. Mit der Annahme, dass bei $t = 0$ der Edukt-Peak bei 100% vorliegen müsste, ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster-Ordnung k_1 aus dem natürlichem Logarithmus der Intensitäten geteilt durch die Reaktionszeit (Gl. 5.1).

$$k_1 = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{t} \tag{5.1}$$

Die abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten dienen als Obergrenze. Aufgrund der Methode der Berechnung führt eine hohe Gesamtintensität des Eduktes zu einer geringeren maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, da bei nicht beobachteten Reaktionen immer ein count angenommen wurde.

Berechnung von k_2. Um die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster-Ordnung k_1 in die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 umzurechnen, musste der Partialdruck der Substrate in der Ionenfalle berechnet werden. Dazu wurde zuerst die Stoffmenge des Substrates n_{RX} aus dem eingesetzten Volumen V mit Hilfe der molaren Masse M und der Dichte ρ bestimmt (Gl. 5.2).

$$n_{\mathsf{RX}} = \frac{V \cdot \rho}{M} \tag{5.2}$$

Nach dem Auffüllen der Apparatur (GMK) mit Helium wurde dessen Stoffmenge über das ideale Gasgesetz berechnet. Das Volumen der Apparatur beträgt 2.5 L und wurde mit Helium auf 6.0 bar aufgefüllt. Bei Raumtemperatur ergibt sich daraus zusammen mit der universalen Gaskonstante die Stoffmenge des Heliums (Gl. 5.3).

$$n_{\mathsf{He}} = \frac{p_{\mathsf{GMC}} \cdot V_{\mathsf{GMK}}}{R \cdot T_{\mathsf{GMK}}} \tag{5.3}$$

Aus den beiden Stoffmengen ergab sich das Verhältnis der Gase in der Gasmischkammer. Da das Gasgemisch jedoch in die Ionenfalle überführt wurde, änderte sich das Stoffmengenverhältnis in Abhängigkeit der Verhältnis der Diffusionskonstanten, da Helium im Vakuum schneller von den Vakuumpumpen entfernt wird (Gl. 5.4).[150]

$$r_{\mathsf{IT}} = \frac{n_{\mathsf{RX}}}{n_{\mathsf{He}}} \cdot \frac{\sqrt{M_{\mathsf{RX}}}}{\sqrt{M_{\mathsf{He}}}} \tag{5.4}$$

Mit diesem angepassten Stoffmengenverhältnis r_{IT}, der Temperatur der Ionenfalle $T_{\mathsf{IT}} =$

300 K, dem Druck der Ionenfalle $p_{\mathsf{IT}} = 0.061$ Pa, der Avogadro-Konstante N_{A} und der universellen Gaskonstante R konnte die Teilchendichte in der Ionenfalle bestimmt werden (Gl. 5.5).[89,90]

$$\frac{N}{V} = \frac{r_{\mathsf{IT}} \cdot p_{\mathsf{IT}} \cdot N_{\mathsf{A}}}{R \cdot T_{\mathsf{IT}}} \tag{5.5}$$

Anschließend musste die Geschwindigkeitskonstante k_1 nur noch durch die Teilchendichte geteilt werden, um die gewünschte bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_2 zu erhalten (Gl. 5.6).

$$k_2 = \frac{k_1}{\frac{N}{V}} \tag{5.6}$$

Reaktionseffizienzen. Um die Reaktionseffizienzen der Ionen-Molekül-Reaktionen zu bestimmen, wurden die Stoßraten nach der Theorie von Su und Chesnavich von Auth mit dem Programm Colrate berechnet.[167,168] Anschließend mussten die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionseffizienz nur noch durch die berechneten Kollisionsgeschwindigkeitskonstanten geteilt werden (Gl. 5.7).

$$\varphi = \frac{k_2}{k_{\mathrm{Koll}}} \tag{5.7}$$

Literaturverzeichnis

[1] M. Beller, A. Zapf, W. Mägerlein, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 575–582.

[2] J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.

[3] J. Magano, J. R. Dunetz, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177–2250.

[4] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 667–672.

[5] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.

[6] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683.

[7] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.

[8] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920.

[9] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 301–302.

[10] www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/: 05.10.2022 um 17:00 Uhr.

[11] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144a.

[12] S. D. Roughley, A. M. Jordan, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451–3479.

[13] N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Sato, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314–321.

[14] M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi, *J. Organom. Chem.* **1975**, *91*, C39–C42.

[15] S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729–6731.

[16] J. Kleimark, P.-F. Larsson, P. Emamy, A. Hedström, P.-O. Norrby, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 448–456.

[17] B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500–1511.

[18] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2016**.

[19] A. R. Battersby, *Science* **1994**, *264*, 1551–1557.

[20] W. Kaim, B. Schwederski in *Bioanorganische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **1995**, S. 193–221.

[21] A. Azzi, *Biochimica et Biophysica Acta* **1980**, *594*, 231–252.

[22] www.sigmaaldrich.com: 13.09.2022 um 15:47 Uhr.

[23] K. G. Dongol, H. Koh, M. Sau, C. L. L. Chai, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1015–1018.

[24] M. Guisán-Ceinos, F. Tato, E. Buñuel, P. Calle, D. J. Cárdenas, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1098.

[25] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104–1110.

[26] D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078–6079.

[27] R. S. Smith, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 502–509.

[28] H. Yorimitsu, K. Oshima, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 441–449.

[29] A. Piontek, W. Ochędzan–Siodłak, E. Bisz, M. Szostak, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 202–206.

[30] M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686–3687.

[31] A. Rudolph, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2694–2708.

[32] A. Rudolph, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656–2670.

[33] I. D. Hills, M. R. Netherton, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5749–5752.

[34] I. D. Hills, M. R. Netherton, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5927–5930.

[35] G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364–4366.

[36] G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4442–4444.

[37] H. Ohmiya, K. Wakabayashi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2207–2213.

[38] K. Wakabayashi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5374–5375.

[39] M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2316–2320.

[40] M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 504–507.

[41] G. Evano, *Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions*, 1. Aufl., Wiley, s.l., **2013**.

[42] M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489.

[43] R. B. Bedford, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1485–1493.

[44] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773–8787.

[45] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949–11963.

[46] J. Kleimark, A. Hedström, P.-F. Larsson, C. Johansson, P.-O. Norrby, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 152–161.

[47] A. Yamamoto, *J. Organom. Chem.* **2000**, *600*, 159–167.

[48] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1670–1677.

[49] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.

[50] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519.

[51] S. M. Neumann, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 599–606.

[52] T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674–10676.

[53] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4610–4612.

[54] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4788–4790.

[55] L. E. Aleandri, B. Bogdanovic, P. Bons, C. Duerr, A. Gaidies, T. Hartwig, S. C. Huckett, M. Lagarden, U. Wilczok, R. A. Brand, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1153–1170.

[56] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 520–537.

[57] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513–531.

[58] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 550–551.

[59] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 590–591.

[60] V. Wowk, L. Rousseau, G. Lefèvre, *Organometallics* **2021**, *40*, 3253–3266.

[61] S. B. Muñoz Iii, S. L. Daifuku, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7492–7495.

[62] S. L. Daifuku, M. H. Al-Afyouni, B. E. R. Snyder, J. L. Kneebone, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9132–9143.

[63] S. L. Daifuku, J. L. Kneebone, B. E. R. Snyder, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11432–11444.

[64] W. Lee, J. Zhou, O. Gutierrez, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16126–16133.

[65] A. Hedström, Z. Izakian, I. Vreto, C.-J. Wallentin, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5946–5953.

[66] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, T. W. Carvell, P. M. Cogswell, T. Gallagher, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, D. R. Pye, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7935–7938.

[67] J. A. Przyojski, K. P. Veggeberg, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5938–5946.

[68] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955–3957.

[69] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4045–4047.

[70] C. J. Adams, R. B. Bedford, E. Carter, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, M. Huwe, M. Á. Cartes, S. M. Mansell, C. Mendoza, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10333–10336.

[71] A. K. Sharma, W. M. C. Sameera, M. Jin, L. Adak, C. Okuzono, T. Iwamoto, M. Kato, M. Nakamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16117–16125.

[72] A. K. Sharma, M. Nakamura, *Molecules* **2020**, *25*, DOI 10.3390/molecules25163612.

[73] G. Bauer, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, X. Hu, *Organometallics* **2015**, *34*, 289–298.

[74] M. Jin, L. Adak, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7128–7134.

[75] C. C. Tyrol, N. S. Yone, C. F. Gallin, J. A. Byers, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14661–14664.

[76] M. H. Al-Afyouni, K. L. Fillman, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15457–15460.

[77] T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, B. Tchoubar, *J. Organom. Chem.* **1983**, *244*, 265–272.

[78] C.-L. Sun, H. Krause, A. Fürstner, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1281–1291.

[79] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, P. M. Cogswell, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, J. Nunn, C. H. Woodall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1804–1808.

[80] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, P. M. Cogswell, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, J. Nunn, C. H. Woodall, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1835–1839.

[81] P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. Forniés, M. A. García-Monforte, A. Martín, J. I. Martínez, B. Menjón, C. Rillo, J. J. Sáiz-Garitaonandia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6707–6711.

[82] P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. Forniés, M. A. García-Monforte, A. Martín, J. I. Martínez, B. Menjón, C. Rillo, J. J. Sáiz-Garitaonandia, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6859–6863.

[83] M. L. Neidig, S. H. Carpenter, D. J. Curran, J. C. DeMuth, V. E. Fleischauer, T. E. Iannuzzi, P. G. N. Neate, J. D. Sears, N. J. Wolford, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 140–150.

[84] T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15609–15613.

[85] T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3213–3219.

[86] T. Parchomyk, S. Demeshko, F. Meyer, K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9709–9720.

[87] T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16342–16347.

[88] T. Parchomyk, K. Koszinowski, *J. Mass Spectrom.* **2019**, *54*, 81–87.

[89] T. Parchomyk, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, **2019**.

[90] S. Lülf, L. Guo, T. Parchomyk, J. N. Harvey, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202202030.

[91] B. Hölzer, R. W. Hoffmann, *Chem. Commun.* **2003**, 732–733.

[92] M. R. Brennan, D. Kim, A. R. Fout, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4831–4839.

[93] P. K. Verma, S. Mandal, K. Geetharani, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4049–4054.

[94] H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3093–3096.

[95] F. Kreyenschmidt, S. E. Meurer, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5912–5921.

[96] F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1168–1177.

[97] *The chemistry of organocopper compounds*, (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2009**.

[98] G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filippo, R. W. Bashe, H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4871–4882.

[99] J. Luche, E. Barreiro, J. Dollat, P. Crabbé, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4615–4618.

[100] H. L. Goering, S. S. Kantner, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 721–724.

[101] H. Hu, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7210–7211.

[102] J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11025–11026.

[103] S. H. Bertz, S. Cope, M. Murphy, C. A. Ogle, B. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7208–7209.

[104] S. H. Bertz, S. Cope, D. Dorton, M. Murphy, C. A. Ogle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7082–7085.

[105] S. H. Bertz, S. Cope, D. Dorton, M. Murphy, C. A. Ogle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7212–7215.

[106] T. Gärtner, W. Henze, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11362–11363.

[107] T. Gärtner, N. Yoshikai, M. Neumeier, E. Nakamura, R. M. Gschwind, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4625–4626.

[108] S. Thapa, B. Shrestha, S. K. Gurung, R. Giri, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4816–4827.

[109] M. Wang, Z. Lin, *Organometallics* **2010**, *29*, 3077–3084.

[110] J. Terao, H. Todo, S. A. Begum, H. Kuniyasu, N. Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2086–2089.

[111] J. Terao, H. Todo, S. A. Begum, H. Kuniyasu, N. Kambe, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2132–2135.

[112] I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18508–18520.

[113] J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 80–81.

[114] J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112–113.

[115] S. K. Gurung, S. Thapa, A. Kafle, D. A. Dickie, R. Giri, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1264–1267.

[116] S. Thapa, S. K. Gurung, D. A. Dickie, R. Giri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11620–11624.

[117] S. Thapa, S. K. Gurung, D. A. Dickie, R. Giri, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11804–11808.

[118] A. Putau, K. Koszinowski, *Organometallics* **2011**, *30*, 4771–4778.

[119] A. Putau, H. Brand, K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 613–622.

[120] A. Putau, M. Wilken, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10992–10999.

[121] S. Weske, R. Schoop, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11310–11316.

[122] T. Auth, C. J. Stein, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103130.

[123] N. J. Rijs, N. Yoshikai, E. Nakamura, R. A. J. O'Hair, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2569–2580.

[124] S. Gronert, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 329–360.

[125] R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469–1481.

[126] H. Schwarz, *Chemie in unserer Zeit* **1991**, *25*, 268–278.

[127] S. Osburn, V. Ryzhov, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 769–778.

[128] W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219–4228.

[129] C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5034–5038.

[130] C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, R. J. Schmitt, R. H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2920–2921.

[131] R. W. Holman, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3560–3565.

[132] G. S. Groenewold, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6569–6575.

[133] W. E. Farneth, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7891–7898.

[134] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

[135] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37–70.

[136] www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/popular-information/: 28.09.2022 um 14:42 Uhr.

[137] E. W. Müller, *Z. Physik* **1951**, *131*, 136–142.

[138] C. A. Evans, C. D. Hendricks, *Review of Scientific Instruments* **1972**, *43*, 1527–1530.

[139] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287.

[140] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.

[141] D. Teer, M. Dole, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 985–995.

[142] H. Metwally, Q. Duez, L. Konermann, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 10069–10077.

[143] K. L. Vikse, Z. Ahmadi, J. Luo, N. van der Wal, K. Daze, N. Taylor, J. S. McIndoe, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *323-324*, 8–13.

[144] www.nobelprize.org/prizes/physics/1989/paul/lecture/: 28.09.2022 um 14:46 Uhr.

[145] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.

[146] S. gronert, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, 845–848.

[147] W. A. Donald, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, *24*, 811–815.

[148] S. Gronert, *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, *24*, 100–120.

[149] S. Gronert, L. M. Pratt, S. Mogali, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3081–3091.

[150] T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384–3396.

[151] M. D. Wodrich, W. C. McKee, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2439–2447.

[152] D. Agrawal, E.-L. Zins, D. Schröder, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1667–1676.

[153] F. Kreyenschmidt, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, **2019**.

[154] T. Auth, M. Grabarics, M. Schlangen, K. Pagel, K. Koszinowski, *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 9797–9807.

[155] S. Daly, S. Weske, A. Mravak, M. Krstić, A. Kulesza, R. Antoine, V. Bonačić-Koutecký, P. Dugourd, K. Koszinowski, R. A. J. O'Hair, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 224301.

[156] T. Auth, Masterarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen, **2015**.

[157] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, *1963*, 3533–3539.

[158] A. Darù, C. Martín-Fernández, J. N. Harvey, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12678–12688.

[159] M. L. Rao, S. Shimada, O. Yamazaki, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 117–120.

[160] A. Aktaş, D. B. Celepci, Y. Gök, M. Aygün, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 10932–10937.

[161] N. Touj, S. Yaşar, N. Özdemir, N. Hamdi, İ. Özdemir, *J. Organom. Chem.* **2018**, *860*, 59–71.

[162] L. M. Stock, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 400.

[163] C. Schnegelsberg, S. Bachmann, M. Kolter, T. Auth, M. John, D. Stalke, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, 7752–7762.

[164] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, 890–891.

[165] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, R. H. Shapiro, *J. Organom. Chem.* **1980**, 155–158.

[166] P. Mendes, *Comput. Appl. Biosci.* **1993**, *9*, 563–571.

[167] K. F. Lim, *QCPE Bull.* **1994**, 3.

[168] W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2641–2655.