

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

1	Einleitung	1
1.1	<i>Aufgabenstellung</i>	1
1.2	<i>Elektrospray-Ionisierung</i>	3
1.2.1	Bedeutung und Entwicklung	3
1.2.2	Elektrospray-Prozess	4
1.2.3	ESI-MS zur Detektion von Metallorganyle	6
1.2.4	ESI-MS-Screening	8
1.3	<i>Massenmarkierungen</i>	10
1.4	<i>Die Palladium-katalysierte Allylische Substitution</i>	11
1.4.1	Mechanismus	11
1.4.2	ESI-Massenspektrometrie und Allylintermediate	12
1.5	<i>Kinetische Racematspaltung</i>	13
2	ESI-MS-Screening enantioselektiver Katalysatoren	15
2.1	<i>Entwicklung der Methode</i>	15
2.1.1	Vorversuche	15
2.1.2	ESI-MS-Screening enantioselektiver Katalysatoren	18
2.2	<i>Kontrollexperimente</i>	21
2.2.1	Allgemeines Screeningprotokoll	21
2.2.2	Paarweise vertauschte Massenmarkierungen	22
2.2.3	Screening eines achiralen Liganden	22
2.2.4	Reproduzierbarkeit der ESI-MS-Integrationen	24
2.2.5	Vergleich mit präparativen Experimenten	25
2.3	<i>Screeningresultate</i>	29
2.3.1	Zusammenfassung der Screeningresultate	30
2.3.2	Struktur und Selektivität	36
2.3.3	Enantioselektivität in der Produktbildung	37
2.4	<i>Phosphit-Phosphordiamidit-Liganden</i>	39
2.4.1	Darstellung und Selektivität	39
2.4.2	Schrittweise Darstellung der Phosphit-Phosphordiamidit-Liganden	43
2.4.3	Röntgenstrukturen	44
2.5	<i>Substrate und Reagenzien</i>	47
2.5.1	Die Substrate	47
2.5.2	Der Palladium-Precursor	48
2.5.3	Das Nukleophil	48
2.6	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	50

3	ESI-MS-Screening von Katalysatormischungen	51
3.1	<i>Zielsetzung</i>	51
3.2	<i>Austauschprozesse</i>	52
3.2.1	Isolierte Allylpalladium-Komplexe	55
3.2.2	Kinetische Stabilität der Komplexe	56
3.3	<i>Reaktionsbedingungen</i>	57
3.3.1	Einfluss der Reaktionszeit	58
3.3.2	Einfluss der Katalysatorbeladung	58
3.3.3	Einfluss der Temperatur	59
3.4	<i>Screening einer Katalysatormischung</i>	60
3.5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	62
4	ESI-MS als Instrument zur Ligandenentwicklung	63
4.1	<i>Zielsetzung</i>	63
4.2	<i>Ligandensynthese</i>	64
4.3	<i>Achirale Diolbrücken</i>	65
4.4	<i>Chirale Diolbrücken</i>	66
4.4.1	Massenmarkierte Liganden	66
4.4.2	Kontrollexperiment	69
4.4.3	Optimierung des Liganden	71
4.4.4	Untersuchung mittels HPLC	73
4.5	<i>Zusammenfassung</i>	75
5	ESI-MS-Screening racemischer Katalysatoren	77
5.1	<i>Literatur</i>	77
5.2	<i>Theorie</i>	78
5.3	<i>Durchführung</i>	80
5.4	<i>Genauigkeit des Experiments</i>	81
5.5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	82
6	ESI-MS-Screening von <i>meso</i>-Substraten	83
6.1	<i>Massenmarkierte pseudo-meso-Substrate</i>	83
6.2	<i>Enantiomerenreine pseudo-meso-Substrate</i>	87
6.3	<i>Weitere detektierte Palladiumkomplexe</i>	90
6.4	<i>Screeningresultate</i>	93
6.5	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	96

7 ESI-MS-Screening einer Rückreaktion	97
7.1 <i>Mikroskopische Reversibilität</i>	97
7.2 <i>Arylallylether</i>	99
7.2.1 Kontrolle der massenmarkierten Substrate	101
7.2.2 Rückreaktion der Regioisomere	102
7.2.3. Screeningresultate	104
7.2.4 Darstellung der massenmarkierten Substrate	109
7.3 <i>Tocopherol-analoge Arylallylether</i>	111
7.3.1 Kontrolle der massenmarkierten Substrate	113
7.3.2. Screeningresultate	114
7.3.3 Darstellung der massenmarkierten Substrate	116
7.4 <i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	117
8 Dimerisierung von Palladiumkatalysatoren	119
8.1 <i>Literatur</i>	119
8.2 <i>Palladium-Dimere im ESI-MS-Screening</i>	120
8.3 <i>Palladium-Dimere in einer Katalyse</i>	125
8.4 <i>ESI-MS-Titration</i>	128
8.5 <i>UV-Vis-Charakterisierung</i>	131
8.6 <i>NMR-Charakterisierung</i>	134
8.7 <i>Röntgenstruktur</i>	139
8.8 <i>Bildung und Reaktivität</i>	144
8.9 <i>Mögliche Bildungsmechanismen</i>	147
8.10 <i>Zusammenfassung</i>	150

9 Experimenteller Teil	153
9.1 <i>Allgemeines</i>	153
9.1.1 Arbeitstechniken	153
9.1.2 Chemikalien	153
9.1.3 Analytik	154
9.2 <i>Substrate</i>	157
9.2.1 Diphenylallyl-Substrate	157
9.2.2 <i>Pseudo-meso</i> -Substrate	167
9.2.3 Arylallylether-Substrate	177
9.2.4 Tocopherol-analoge Substrate	193
9.3 <i>Liganden</i>	205
9.3.1 Sulfonamide	205
9.3.2 Phosphorchloride	211
9.3.3 Liganden	213
9.3.4 Ligandenmischungen	225
9.4 <i>Komplexe</i>	230
9.5 <i>Katalysen</i>	240
9.5.1 Präparative Racematspaltungen	240
9.5.2 HPLC-Kennkurven	241
9.6 <i>ESI-MS-Screening</i>	251
9.6.1 Allgemeine Screening-Vorschrift	251
9.6.2 Variante unter Verwendung von Malonester und BSA	252
9.6.3 Screening von Mischungen	252
9.6.4 Screening eines racemischen Liganden	253
9.7 <i>Weitere ESI-MS-Experimente</i>	254
9.7.1 Untersuchung der kinetischen Stabilität von Allylpalladium-Komplexen	254
9.8 <i>Dimerisierung von Allylpalladium-Komplexen</i>	255
9.8.1 Detektion der Dimere im ESI-MS-Screening	255
9.8.2 Palladium-Dimere in einer Katalyse	256
9.8.3 ESI-MS-Titration	257
9.8.4 Darstellung dimerisierter Komplexe	259
9.8.5 Untersuchung des Zerfalls eines Dimers	265
10 Anhang	267
10.1 <i>Racemische Katalysatoren</i>	267
10.2 <i>Röntgenstrukturen</i>	270
11 Literatur	275