



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

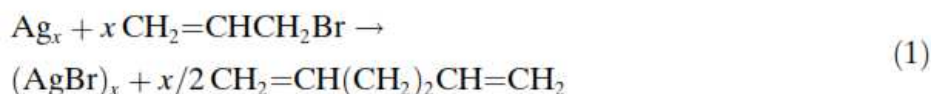
مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

## سنتر فاز گاز $[Ag_4H]^+$ و واسطه گری آن برای تزویج C-C در برومید آلیل

کلمات کلیدی: تزویج C-C، واکنش های فاز-گازی، واکنش های مولکول-یونی، طیف سنجی جرمی، نقره

تشکیل پیوندهای کربن-کربن به واسطه سطوح فلزی و نانوذرات، همچنان توجه قابل ملاحظه ای را به خود معطوف نموده است. کار اخیر در مورد فعل و انفعالات هالیدهای آلیل ( $C_3H_5X$ ) با گستره ای از سطوح فلزی، واکنش پذیری را نشان داد که وابسته به فلز و هالید می باشد. از تمام سطوح فلزی بررسی شده، به نظر می رسد سطوح نقره ای، در تزویج پیوند کربن-کربن هالیدهای آلیل به منظور ارائه ۱،۵-هگزادین، موثرترین سطوح هستند. دو مسیر متمایز مشاهده شده است: (۱) جذب تجزیه کننده  $C_3H_5X$  برای ارائه گروه های آلیل محدود به سطح که سپس تحت تزویج قرار می گیرد و (۲) یک واکنش تزویج بین  $C_3H_5X$  و یک گروه آلیل محدود به سطح. نقایص سطحی، نقشی چشمگیر را در انتخاب پذیری تشکیل ۱،۵-هگزادین ایفا می کند که زمانی که اتم های کلرین از پیش روی سطوح نقره جذب می شوند، از ۲۰٪ به بیشتر از ۶۰٪ افزایش می یابد. همچنین نتایج فراموش شده عمده Tamura and Kochi مد نظر هستند که نانوذرات نقره ای ساخته شده را در طی ۳۰ سال پیش ساختند و نشان دادند که آنها با برومید آلیل واکنش نشان می دهند تا ۱،۵-هگزادین و برومید نقره ارائه دهند (معادله ۱). در اینجا ما مونتاژ خوشه هیدرید نقره فاز-گاز زیروالانسی  $[Ag_4H]^+[6]$  و واکنش های مولکول-یون بعدی آن را با برومید آلیل توصیف می کنیم.



$[Ag_4H]^+$ ، در فاز گاز توسط تجزیه ناشی از برخورد (CID) یک پیش ساز اسید نقره-آمینو در یک طیف سنج جرمی

تله یون چارقتبی (QIT) ساخته شد. این پیش ساز، خوشه یون نقره  $[(M + Ag-H)_3 + Ag]^+$  (دی متیل

گلیسین- $N,N$ - $M$ ) بود که از طریق یونیزاسیون الکترواسپری (ESI) یک ترکیب از نیترات نقره ( $AgNO_3$ )

و اسید آمینو تشکیل شد. کل سه مرحله CID ( $MS^4$ ) با تلفات خنثی متوالی

حاصل نمود. دیگر خوشه های نقره ای مانند  $[Ag_n]^{+}$  ( $n=3, 5, 7$ ) و  $[Ag_nH]^{+}$  ( $n=2, 6$ ) در واکنش های CID مرتبط

را با افزایش بالا  $101 Th$  ( $-C_4H_7NO_2$ ;  $Th = Thomson$ ) و  $103 Th$  ( $-C_4H_9NO_2$ )  $[Ag_4H]^{+}$  را با افزایش بالا

تشکیل شده است ( $M =$  گلیسین یا  $N,N$ -دی متیل گلیسین). این خوشه های  $[(M + Ag-H)_m + Ag]^{+}$

واکنش ها، اولین مونتاژ فاز-گاز خوشه های نقره ای به واسطه بیومولکول های ساده را نشان می دهند. به طور

جالبی، لیگاندهای اسید آمینه آنیونی به عنوان عوامل احیاکننده عمل می کنند؛ این متضاد با مونتاژ فاز-چگال شده

خوشه های نقره ای و نانوذرات روی الگوهای بیومولکولی است که به افزودن عوامل احیاکننده نیاز دارد.

واکنش های یون-مولکول این خوشه های نقره با هالیدهای آلیل،  $CH_2=CHCH_2X$  ( $X = Cl, Br, \text{ and } I$ )

بررسی شدند.  $[Ag_4H]^{+}$  ( $m/z = 433$ )<sup>[14]</sup> نشاندهنده بالاترین انتخاب پذیری برای تزویج پیوند  $C-C$  با برومید

آلیل  $CH_2=CHCH_2Br$  (شکل ۱) است. اولین مولکول برومید آلیل با  $[Ag_4H]^{+}$  توسط یک واکنش متاستاز

برای حصول  $[Ag_4Br]^{+}$  ( $m/z = 511$ )<sup>[14]</sup> به عنوان محصول یونی اصلی واکنش نشان می دهد (شکل 1a و

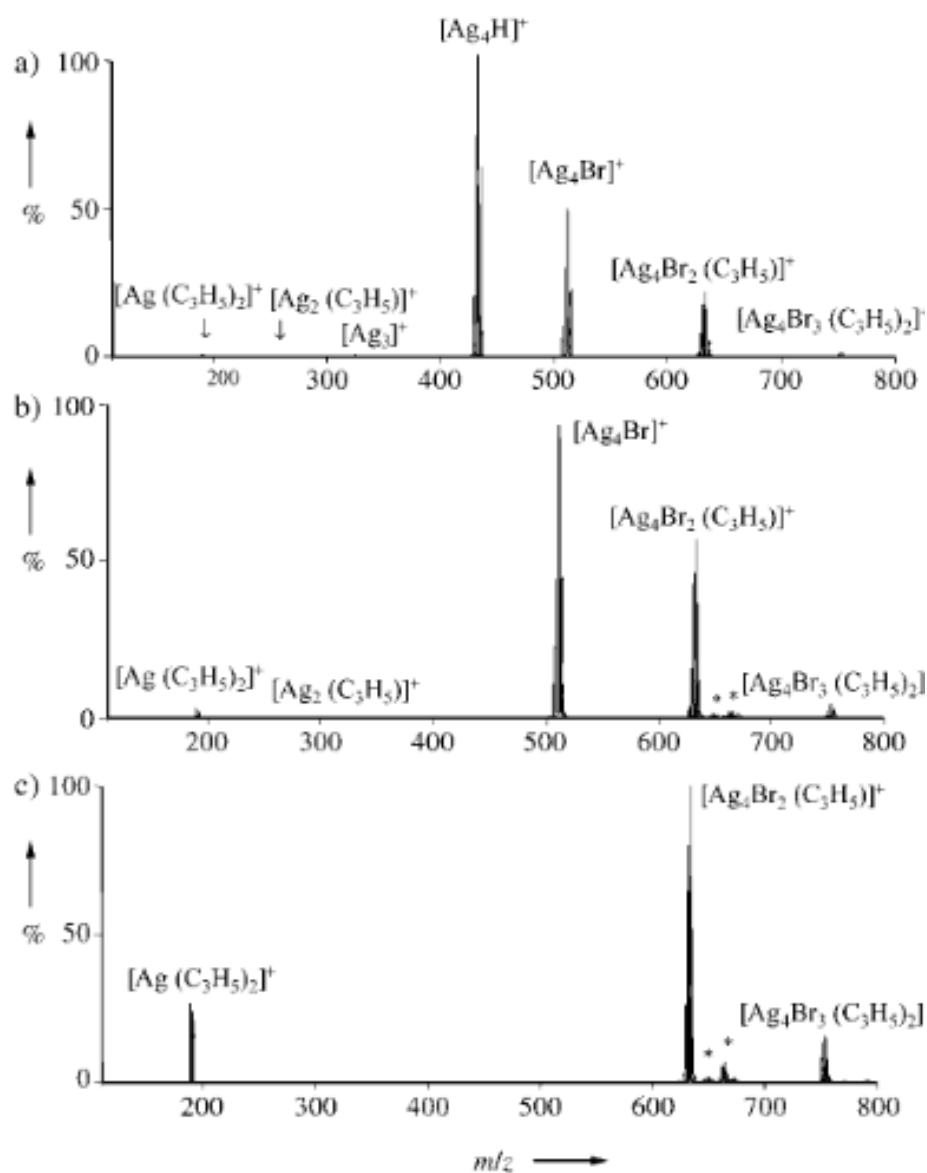
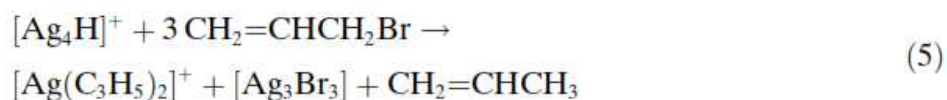
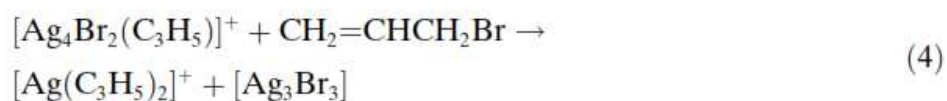
معادله ۲). پس از آن  $[Ag_4Br]^{+}$  با یک مولکول ثانویه برومید آلیل برای تشکیل یون  $[Ag_4Br_2(C_3H_5)]^{+}$

واکنش نشان می دهد (شکل 1b، و معادله ۳). واکنش  $[Ag_4Br_2(C_3H_5)]^{+}$  با یک  $(m/z = 633)$ <sup>[14]</sup>

مولکول سوم برومید آلیل به تشکیل یون ارگانیک-فلزی نقره ای  $[Ag(C_3H_5)_2]^{+}$  ( $m/z = 189$ )<sup>[14]</sup> در

ترکیب با خوشه خنثی  $[Ag_3Br_3]^{[15]}$  منجر می شود (شکل 1c، و معادله ۴). به طور کلی، این معادلات برای

ارائه یک نمونه کمیاب از یک واکنش تزویج پیوند  $C-C$  (معادله ۵) در فاز گازی ترکیب می شوند.



شکل ۱. واکنش های یون-مولکول برومید آلیل با یون های انتخاب شده-جرمی: (a)  $[Ag_4H]^+$  ( $m/z = 433$ )

برای تولید  $[Ag_4Br]^+$  ( $m/z = 511$ ) (b)  $[Ag_4Br_2(C_3H_5)]^+$ ، برای تولید

(c)  $[Ag_4Br_2(C_3H_5)]^+$  ( $m/z = 633$ ) برای تولید  $[Ag(C_3H_5)_2]^+$  ( $m/z = 189$ ). حضور ترکیبات اضافی  $H_2O$  و

MeOH بعد از یک زمان واکنش ۳۰ میلی ثانیه و یک فشار ثابت تقریباً  $1 \times 10^{-7}$  Torr معرف  $C_3H_5Br$ .

خنثی.

مطالعات CID اضافی و محاسبات DFT (تئوری کاربردی چگالی) برای دستیابی به حمایت بیشتر انجام شدند

که تزویج پیوند C-C رخ داده بود. CID در  $[Ag(C_3H_5)_2]^+$  فقط منجر به تشکیل  $Ag^+$  (معادله ۶) می شود.

هیچ تشکیلی از  $[Ag(C_3H_5)]^+$  از طریق تلفات یک رادیکال آلیل مشاهده نشده است. این نتایج نشان می دهند

که تزویج پیوند C-C رخ داده است، هرچند، هیچ اطلاعاتی در مورد ساختار لیگاند  $(C_3H_5)_2$  ارائه نشده است.

هرچند بسیاری از لیگاندها با یک فرمول مولکولی  $C_6H_{10}$  وجود دارد که ممکن است به واسطه یک لیگاند قطعه

قطعه شود (معادله ۶)، مطالعات فاز چگال شده قبلی نشان می دهند که محتمل ترین محصول تزویج شده، ۱،۵-

هگزادین است. بنابراین، CID حل شده-انرژی برای به دست آوردن بینشی نسبت به ماهیت محصول تزویج شده

توسط مقایسه طیف CID حل شده انرژی محصول (معادله ۵) با طیف CID حل شده انرژی ساختارهای یونی محکم

تشکیل شده به طور مستقل، توسط ESI-MS<sup>۱</sup> استفاده شد. شکل ۲، نشاندهنده طیف های CID حل شده انرژی

شش سیستم  $[Ag(C_3H_5)_2]^+$  است: (۱) یون ساختار مجهول تشکیل شده از طریق واکنش نشان داده شده در معادله

۵، (۲) یون  $[Ag(1,5-hexadiene)]^+$  با یک ساختار محکم، (۳) یون ایزومریک  $[Ag(1,3-hexadiene)]^+$ ، (۴)

یون ایزومریک  $[Ag(1,4-hexadiene)]^+$ ، (۵) یون ایزومریک  $[Ag(2,4-hexadiene)]^+$ ، و (۶) یون

ایزومریک  $[Ag(cyclohexene)]^+$  مشخص است که طیف CID حل شده انرژی  $[Ag(C_3H_5)_2]^+$  تشکیل

شده توسط معادله ۵ به طور دقیق منطبق با طیف CID حل شده انرژی یون محکم  $[Ag(1,5\text{-hexadiene})]^+$

است. علاوه بر این، یون های  $[Ag(L)]^+$  ( $L = 1,3$  - هگزادین،  $1,4$  - هگزادین،  $2,4$  - هگزادین، سیکلو هگزان) همگی به

انرژی کمتر برای تجزیه نیاز دارند که نشان می دهد که این لیگاندها دارای انرژی های اتصال  $Ag^+$  کمتر هستند.

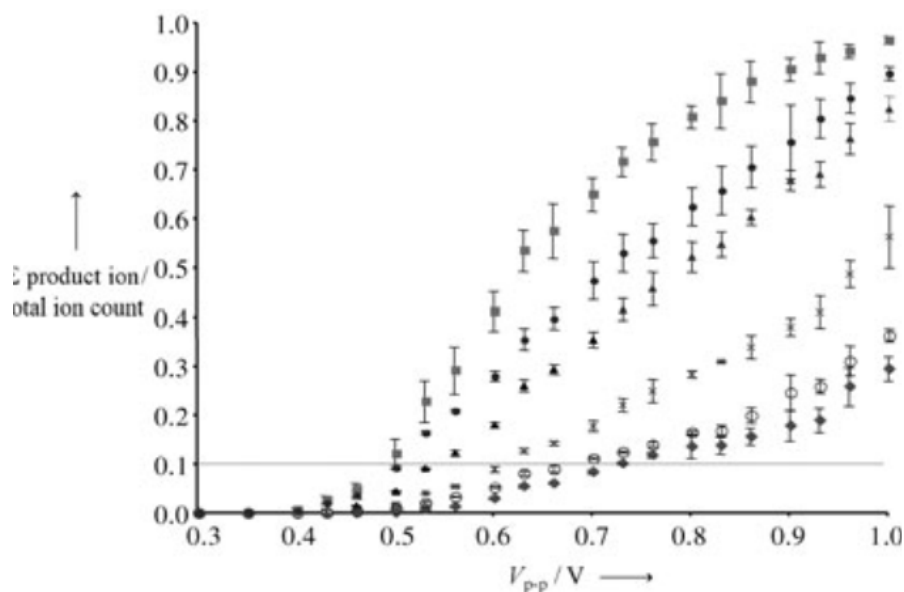
با فرض اینکه آستانه ۱۰٪ در شکل ۲، یک شاخص از انرژی های اتصال نسبی است، این نشاندهنده یک نظم اتصال

$Ag^+$  نسبی است:  $1,3\text{-hexadiene} \approx \text{cyclo-hexene} < 1,4\text{-hexadiene} < 2,4\text{-hexadiene} < 1,5\text{-hexadiene}$ .

هرچند ما انرژی های اتصال آزمایشی را مشخص ننموده ایم، این نتایج فاز-گازی، سازگار با ثوابت تعادلی ترکیبات

نقره-دین هستند که توسط GC تعیین می شوند که نشان می دهند که پایدارترین ترکیبات، ترکیباتی هستند که در

آن، دو پیوند دوپل توسط دو واحد متیلن جداسازی می شوند.



شکل ۲. طیف های CID حل شده-انرژی یون های ایزومریک مختلف  $[Ag(C_6H_{10})]^+$ . نمودار گستره واکنش

(شمار یون کلی / یون های محصول  $\Sigma$ ) به ازای ولتاژ فعالسازی (V<sub>p-p</sub>) برای حذف لیگاندهای  $C_6H_{10}$  از

ترکیبات  $[Ag(L)]^+$  (L = ۱,۳-هگزادین), (■), (▲), (X), ۱,۵-هگزادین (○),

سیکلوهگزان (●), و یون تشکیل شده  $[Ag(C_3H_5)_2]^+$  (♦), شکل 1c و معادله ۴ را ببینید) خط افقی متناظر با

آستانه دلخواه ۱۰٪ است که در آن، واکنش پذیری هر یک از یون های  $[Ag(C_6H_{10})]^+$  ایزومریک می توانند مقایسه

شوند. میله های خطا، انحراف استاندارد سه اندازه گیری مستقل برای هر یون  $[Ag(C_6H_{10})]^+$  را نشان می دهند.

برای به دست آوردن بینش بیشتر در مورد این ترکیبات  $[Ag(L)]^+$  ایزومریک (L = ۱,۳-هگزادین, ۱,۴-

هگزادین, ۲,۴-هگزادین, سیکلوهگزان), محاسبات DFT بیشتر را انجام دادیم. هرچند رتبه بندی انرژی های اتصال

نسبی لیگاندها  $(1,3\text{-hexadiene } (33.6 \text{ kcal mol}^{-1}) < 2,4\text{-}$

$\text{hexadiene } (35.2 \text{ kcal mol}^{-1}) < 1,4\text{-hexadiene } (45.1 \text{ kcal mol}^{-1})$

$(52.1 \text{ kcal mol}^{-1}) < 1,5\text{-hexadiene } (47.0 \text{ kcal mol}^{-1}) < \text{cyclohexene}$  متفاوت با رتبه بندی شکل ۲

است، هر دو آزمایش و نظریه نشان می دهند که  $Ag^+$ , قوی ترین اتصال را به ۱,۵-هگزادین است و محصول

واکنش های توصیف شده (معادلات ۲, و ۴),  $[Ag(1,5\text{-hexadiene})]^+$  است. محاسبات بیشتر به ما

اجازه می دهد تا انرژی های کلی مرتبط با واکنش های توصیف شده در معادله ۲,۴ را توسط برآورد انرژی کلی

واکنش در معادله ۵ را برای موردی ارزیابی نماییم که در آن محصول,  $[Ag(1,5\text{-hexadiene})]^+$  است. دنباله واکنش

کلی به عنوان یک دنباله گرمازا توسط  $-166.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  از داده های DFT, سازگار با تشکیل یون محصول

$[Ag(1,5\text{-hexadiene})]^+$  از طریق واکنش های یون-مولکول در نزدیک شرایط دمای اتاق QIT تعیین می شود.



به نظر می رسد که واکنش دهی فاز-گاز خوشه نقره ای  $[Ag_4H]^+$ ، یک مدل مولکولی ساده برای تزویج پیوند C-C برومید آلیل به واسطه سطوح نقره و نانوذرات نشان می دهد. به طور قابل توجهی، نقص هیدروژن، نقشی چشمگیر در آغاز دنباله واکنش توسط معادله ۲ ایفا می کند، زیرا خوشه های نقره ای خالص  $[Ag_3]^+$  و  $[Ag_5]^+$  با برومید آلیل برای ارتقای تزویج پیوند C-C واکنش نشان نمی دهند. به نظر می رسد این سازگار با این مشاهده است که نقیص سطح کلرین، نقشی را در انتخاب پذیری برای تشکیل ۱،۵-هگزادین در سطوح نقره ای ایفا می کند. کار بیشتر برای بررسی دیگری جنبه های واکنش های تزویج پیوند C-C به واسطه فلز در فاز گازی در پیش است.

- [1] Selected reviews on C-C bond-formation reactions: a) F. Zaera, *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 1; b) B. E. Bent, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1361; c) F. Zaera, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2651.
- [2] M. Moreno-Manas, R. Pleixtas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638.
- [3] a) L. Bugyi, A. Oszko, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **2002**, *519*, 139; b) H. Celio, K. C. Scheer, J. R. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2990; c) D. Chrysostomou, F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1003.
- [4] a) H. Celio, J. M. White, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3908; b) K. Kershen, H. Celio, I. Lee, J. M. White, *Langmuir* **2001**, *17*, 323.
- [5] M. Tamura, J. M. Kochi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1120.
- [6] The only experimentally known gas-phase silver hydride ion is the  $[Ag_2H]^+$  ion: R. A. Flurer, K. L. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3656.
- [7] All CID and ion-molecule reactions were carried out on a Finnegan LCO QIT as described previously: a) T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384; Work by Gronert has shown that the ions in a LCO QIT are essentially at room temperature: b) S. Gronert, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 845.
- [8] ESI of solutions containing a mixture of silver nitrate ( $AgNO_3$ ) and simple amino acids such as glycine or *N,N*-dimethylglycine (M) yields a range of amino acid-silver ion clusters of the type  $[(M + Ag-H)_n + Ag]^+$ , with the most intense signals for  $n = 3$  and 4. These samples were prepared by dissolving the amino acid and  $Ag^+$  in a ratio of 3:1 to a final concentration of the amino acid of approximately 1 mM in a mixture of 50:50:1 methanol:water:acetic acid. The mixture was introduced into the ESI chamber with a flow rate of  $3 \mu L \cdot min^{-1}$ , a spray voltage of 4.0-5.0 kV, and a capillary temperature of 170-200°C. The nitrogen sheath pressure was in the range 30-60 psi, and the capillary and tube lens offset voltages were adjusted before each experiment to optimize the signal of the cluster of interest. Isotopic clusters of Ag and the amino acid were selected with a window width of 8-16 Th and then subjected to CID with an activation amplitude of 0.8-1.3 V, an activation ( $Q$ ) of 0.25-0.4 V, and an activation time of 30 ms. All of the fragmentation reactions were confirmed by their relative masses and isotope distributions that also exclude the loss of Ag or the formation of multiply charged species. Neutral losses of  $AgH$ ,  $[Ag_2]$ , and  $[Ag_3]$  also occur during the  $MS^n$  experiments.
- [9] The gas-phase synthesis of  $[Ag_n]^+$  and  $[Ag_nH]^+$  species by the combination of ESI and CID appears to require 1) the formation of cationic silver salt precursors,  $[Ag(AgX)_n]^+$ , through ESI and



- 2) favourable redox properties of the ligand X to facilitate reduction of  $\text{Ag}^+$  under CID conditions. The presence of both the amine and the deprotonated carboxylate groups in glycine and *N,N*-dimethylglycine appears to be unique in meeting both of these requirements. Thus, the methyl ester of glycine fails to form large clusters (first requirement). Whereas silver acetate forms  $[\text{Ag}(\text{AgOAc})_n]^+$  clusters by means of ESI, they fragment only through the evaporation of  $\text{AgOAc}$  (failure of the second requirement). Adenine forms a range of clusters with silver nitrate under ESI conditions, but these do not readily assemble silver clusters,  $[\text{Ag}_n]^+$ , under CID conditions: A. K. Vrkic, T. Taverner, P. F. James, R. A. J. O'Hair, *Dalton Trans.* **2004**, 197.
- [10] Large Ag clusters have been formed by means of MALDI: S. Keki, L. S. Szilagy, J. Torok, G. Deak, M. Zsuga, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 4818.
- [11] Silver nanoparticles and colloids have been formed from a wide range of processes, including the recent use of biological templates. For DNA templates, see: a) J. T. Petty, J. Zheng, N. V. Hud, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5207; For peptides, see: b) R. R. Naik, S. J. Stringer, G. Agarwal, S. E. Jones, M. O. Stone, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 169.
- [12] A number of gas-phase reactions of mass-selected silver cluster ions have been examined, although not for allyl or alkyl halides: a) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3678; b) P. Sharpe, C. J. Cassady, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 111; c) P. Sharpe, J. M. Campbell, C. J. Cassady, *Organometallics* **1994**, *13*, 3077; d) M. A. Cheeseman, J. R. Eyler, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1082; e) M. P. Irion, P. Schnabel, A. Selinger, *Ber. Bunsen-Ges.* **1990**, *94*, 1291; f) T. H. Lee, K. M. Ervin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10023; g) Y. D. Kim, G. Gantefor, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 80; h) L. D. Socaciu, J. Hagen, J. Le Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Woste, S. Vajda, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2078; i) M. Schmidt, A. Masson, C. Brechignac, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 243401.
- [13] For a report on the gas-phase reactions of  $\text{Ag}^+$  with alkyl halides, see: a) R. W. Jones, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1669. Under our QIT conditions,  $\text{Ag}^+$  reacts with allyl bromide to yield  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})_2]^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , and  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ . The formation of  $\text{C}_6\text{H}_9^+$  is likely to arise from ion-molecule reactions between  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  and  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , for example, see: b) T. Gäumann, Z. Zhu, M. C. Kida, J. M. Riveros, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2218.
- [14] *m/z* value of the most intense peak in the cluster.
- [15] The  $[\text{Ag}_n\text{Br}_n]$  cluster is known to be a stable species in the gas phase, see: J.-M. L'Hermite, F. Rabilloud, P. Labastie, F. Spiegelman, *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 77–80.
- [16] For a recent demonstration of a gas-phase Gilman reaction, see: a) P. F. James, R. A. J. O'Hair, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2761; Of direct relevance is the C–C coupling of allyl chloride mediated by coordinatively unsaturated iron–carbonyl cations. See: b) H. Mestdagh, C. Rolando, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3476.
- [17] Geometry optimization and frequency calculations were carried out at the B3LYP level of theory followed by a single-point energy calculation at the MP2 level. The basis sets used were 6-31G(d) for C and H and the LanL2DZ effective core potential (ECP) of Hay and Wadt for Ag and Br. Our previous study<sup>10</sup> has shown that this level of theory is a useful compromise between accuracy and computational resources. Calculations were carried out by using Gaussian03 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی