

电化学

肉桂腈电化学还原反应机理

王欢, 赵淑凤, 兰阳春, 刘晓, 陆嘉星

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

摘要:

采用循环伏安法研究了肉桂腈在乙腈溶液中的电还原行为, 其在-1.46和-2.0 V处各存在一个还原峰. 第一个峰处恒电位电解得到了线性、环化氢化二聚产物以及苯基戊二腈; 第二个峰处电解得到了饱和二氢还原产物苯丙腈. 结合循环伏安模拟判定了整个电还原的具体反应机理是肉桂腈通过电化学-电化学-化学-化学(EECC)反应机理生成苯丙腈, 同时经历自由基-自由基(RR)过程得到线性和环化二聚产物, 肉桂腈还可以与乙腈的共轭碱反应得到苯基戊二腈. 最终通过循环伏安模拟求得相应反应的动力学常数, 自由基-自由基耦合反应速率常数为 $104 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 第二个电子转移反应速率常数为 $0.3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 其后质子化反应的速率常数为 105 s^{-1} .

关键词: 肉桂腈 电还原 循环伏安模拟 反应机理

收稿日期 2009-08-20 修回日期 2009-10-29 网络版发布日期 2009-12-29

通讯作者: 陆嘉星 Email: jxlu@chem.ecnu.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯. 铜(II)与四(间甲基)苯基卟啉(II)取代反应动力学[J]. 物理化学学报, 1993, 9(05): 635-641
2. 王岩; 曾小兰; 汪玲. 硅杂苯与亲二烯体的Diels-Alder反应[J]. 物理化学学报, 2009, 25(02): 371-376
3. 朱志昂, 延玺, 张智慧, 马刚, 林华宽, 陈荣梯. 钴(II)卟啉与咪唑类配体配位反应热力学、动力学[J]. 物理化学学报, 1996, 12(04): 372-376
4. 石怀彬; 邵春林; 余增亮. 低能氮离子诱发丙酮与重水溶液的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 986-990
5. 陈迪钊; 梁逸曾; 徐承建. 动力学体系二维数据的秩分析及其应用[J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 924-929
6. 黄明强; 郝立庆; 周留柱; 顾学军; 王振亚; 方黎; 张为俊. 乙苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学成分及反应机理分析[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 596-601
7. 王周成; 黄龙门; 唐毅; 倪小金; 林昌健. 电化学方法在钛表面制备Co-YSZ/HAp纳米复合涂层[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 590-595
8. 阮文娟; 朱志昂; 林华宽; 陈正华; 陈红卫; 杨秀檀; 邵迎; 陈荣梯. 锌、镉及汞卟啉生成反应动力学研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(04): 335-343
9. 刘够生; 宋兴福; 于建国; 钱旭红. 气相中 H_2O_2 与 N_2O 反应机理的探讨[J]. 物理化学学报, 2001, 17(06): 491-495
10. 王遵尧; 肖鹤鸣; 李金山. $\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClF} + \text{Cl}$ 和 $\text{Cl}'\text{F} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}' + \text{ClF}$ 的反应机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(02): 107-110
11. 李小平; 刘志宏; 高世扬; 胡满成; 夏树屏. 氯柱硼镁石在87 °C水中的溶解及相转化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(02): 181-184
12. 丁万见; 方维海; 刘若庄. 基态丙酮酸单分子反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(08S): 911-916
13. 徐四川; 赵新生. 在冰表面上硝酸氯和氯化氢反应的机理[J]. 物理化学学报, 1998, 14(01): 5-7
14. 黄树坤; 陈林生; 谢乃贤; 汪凤珍; 刘国根. 对甲苯磺酰胺电还原过程的电化学-ESR研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(07): 662-665
15. 阮文娟; 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯; 江冬青. 铁(III)卟啉催化 β -胡萝卜素分解动力学研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(04): 312-318
16. 应立明; 韩德刚; 杨惠星. 异丁烷高温热解反应动力学和机理[J]. 物理化学学报, 1994, 10(03): 223-229
17. 袁丽霞; 杨郭英; 孙德升; 王遵尧; 池清清. $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{BrCl}$ 反应机理的理论和实验研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1191-1195
18. 刘红艳; 王遵尧; 刘树深. $\text{Cl}_2 + 2\text{HI} = 2\text{HCl} + \text{I}_2$ 反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(09): 961-966

扩展功能

本文信息

PDF(312KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 肉桂腈

▶ 电还原

▶ 循环伏安模拟

▶ 反应机理

本文作者相关文章

▶ 王欢

▶ 赵淑凤

▶ 兰阳春

▶ 刘晓

▶ 陆嘉星

19. 宋维平;傅孝愿;何绍仁.氯代酸气相热消除反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(10): 908-915
20. 钱英;王艳;冯文林;刘若庄.环己二烯与丙烯加成反应的正则速率常数[J]. 物理化学学报, 1997,13(12): 1084-1089
21. 旷亚非;李国希;黄树坤;陆道惠;陈德文.炔丙醇电还原自由基中间产物的ESR研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(10): 954-956
22. 吕玲玲;王永成. $\text{Au}^+(^1S, ^3D)$ 与 $\text{N}_2\text{O}(^1\Sigma^+)$ 反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(03): 265-269
23. 高立国;王永成;耿志远;陈晓霞;吕玲玲;戴国梁;王冬梅.气相中 Sc^+ 和 Ti^+ 与 CS_2 反应的计算研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(10): 1102-1107
24. 汪志祥;刘若庄;黄明宝.CH自由基与 O_2 反应得从头算研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(05): 385-388
25. 常杰;滕波涛;相宏伟;李永旺;孙予罕.用UBI-QEP方法分析钴系Fischer-Tropsch合成催化反应机理[J]. 物理化学学报, 2005,21(11): 1223-1228
26. 赵新生.大气臭氧层破坏中冰晶表面反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004,20(08S): 936-938
27. 王永成;戴国梁;耿志远;吕玲玲;王冬梅.乙烯自由基与臭氧反应的DFT计算研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(09): 1071-1077
28. 薛可轶;高庆宇;刘兵;徐良芹. H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应对pH和反应物起始浓度比的依赖性[J]. 物理化学学报, 2004,20(07): 772-775
29. 周俊红;曾艳丽;孟令鹏;郑世钧.CIO与CIO自由基反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2005,21(02): 166-172
30. 钟起玲;张小红;粟晓琼;章磊;刘跃龙;任斌;田中群.异黄樟油素在铂电极上电氧化及原位拉曼光谱[J]. 物理化学学报, 2004,20(01): 94-97
31. 李永红;陈丽萍;徐文媛;洪三国.2-溴丙酸气相热消除反应的机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(05): 389-392
32. 廖川平;顾明元.苯胺聚合反应中重铬酸盐的还原机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 580-583
33. 苏育志;郭仕恒;萧翼之;肖敏;杨绮琴.2,2'-二氨基苯氧基二硫化物的电极过程动力学研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 518-523
34. 云虹;张慧;陈建华;陈鸿博;林昌健. CuO-ZnO-ZrO_2 催化甲醇水蒸汽重整反应机理和中间态[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 524-528
35. 韩世同;习海玲;付贤智;王绪绪;丁正新;林志聪;苏文悦.芥子气模拟剂2-氯乙基乙基硫醚的光催化降解[J]. 物理化学学报, 2004,20(03): 296-301
36. 翟志才;柏云杉;王遵尧;王连生. $\text{Br}_2 + 2\text{HI} = 2\text{HBr} + \text{I}_2$ 应机理的密度泛函理论[J]. 物理化学学报, 2004,20(04): 400-404
37. 田燕;何天敬;陈东明;刘凡镇. $\cdot\text{OH}$ 自由基与 CH_3CN 反应机理及动力学[J]. 物理化学学报, 2008,24(04): 587-594
38. 许保恩;李晓艳;曾艳丽;孟令鹏;张萍;刘占荣. CH_3SH 与 $\text{CN}\cdot$ 自由基的反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2008,24(07): 1245-1251
39. 王俊霞;于锋;刘静;刘世林;周晓国.羟基负离子与苯分子的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(08): 1399-1399
40. 徐志瑾;严继民. $\text{He} + \text{C}_{60} \leftrightarrow (\text{He}@\text{C}_{60})$ 的反应势垒研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 346-350
41. 张临阳;张家穆;W.Fuss.光引发 $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{Br} + \text{C}_2\text{F}_4$ 调聚反应的光强影响[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 308-314
42. 李庆水;林玉琴;廖远琰.甲醇催化脱氢反应的研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(05): 442-446
43. 康庆华;钟顺和.激光促进乙醇氧化偶联表面反应机理[J]. 物理化学学报, 1995,11(06): 498-503
44. 张国栋.Ni-P化学镀反应速率及机理研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(05): 429-434
45. 李来才;田安民. $\text{CH}_3(^2A')$ 自由基与臭氧反应机理的量子化学研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 626-629
46. 王进;陈鸿博;云虹;林敬东;易军;张鸿斌;廖代伟.合成甲醇的催化剂Rh-ZnO/MWNTs的研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(01): 65-69
47. 徐四川;赵新生.硝酸氯在冰表面上反应的研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(11): 988-994
48. 王勇;李浩然;吴韬;王从敏;韩世钧.烷基咪唑型卤盐类离子液体的合成机理研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(05): 517-522
49. 刘俊伶;尚静;王佩怡;李来才;田安民. CH_3CHF 自由基与 HNCO 反应机理的理论[J]. 物理化学学报, 2006,22(08): 921-925
50. 庞先勇;冯文林;王艳;张绍文. CH_3 与NO在单、三态势能面上的反应机理[J]. 物理化学学报, 1996,12(05): 391-395

51. 倪哲明;毛江洪;潘国祥;胥倩;李小花.Pd催化甲醇裂解制氢的反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(05): 876-882
52. 陈新;李瑛.二氯乙烯锆烯与甲硫醚环加成的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(12): 2229-2235
53. 高立国;宋小利;陈晓霞;王永成.气相中 Y^+ 活化 CS_2 中的C—S键[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2083-2088
54. 毛江洪;倪哲明;潘国祥;胥倩.Cu催化水煤气的变换反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2059-2064
55. 李美超;吴海峰;胡佳琦;马淳安.对硝基苯酚在酸性介质中的电化学还原反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(10): 1937-1940
56. 胡启山;刘俊伶;李来才;田安民.钴原子催化活化乙烷的反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(06): 916-920
57. 马淳安;陈松;褚有群;毛信表.硝基苯在离子液体BMimBF₄-H₂O中的电还原[J]. 物理化学学报, 2007,23(04): 575-580
58. 黄可龙;刘人生;杨幼平;刘素琴;王丽平.形貌可控的四氧化三钴溶剂热合成及反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(05): 655-658
59. 吴芃;何绍仁.乙烯亚胺与亚胺[2+2]环加成反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 2000,16(03): 243-247
60. 席靖宇;王志飞;王卫平;吕功煊.Cu-Ni/Zn催化剂甲醇裂解机理原位XPS研究 [J]. 物理化学学报, 2002,18(01): 82-86
61. 刘赵穹;马骏;张昭良;杨锡尧.Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂催化剂上SO₂、NO和CO反应的机理[J]. 物理化学学报, 2002,18(03): 193-196
62. 刘治建;蔡遵生;宁宇;李艳妮;王贵昌;赵学庄.BrO₃⁻-SO₃²⁻-H⁺-KMnO₄系pH振荡反应[J]. 物理化学学报, 2001,17(08): 676-681
63. 王岩;方德彩;傅孝愿.硫代双烯酮二聚反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 1999,15(01): 35-39
64. 冯海霞;朱志昂;王传忠;阮文娟;李瑛;陈荣梯.钴(II)酞菁与巯基乙醇轴向配位反应的动力学[J]. 物理化学学报, 1999,15(02): 167-172
65. 陈铜;李文钊;于春英.氧化镍与载体相互作用对乙烷氧化脱氢的影响[J]. 物理化学学报, 1999,15(07): 613-618
66. 陈波珍;黄明宝;苏红梅;孔繁敖.CH₂+O₂反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(10): 869-872
67. 蔡小萍;方德彩;傅孝愿.CIONO₂与O(³P)的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(08): 689-693
68. 赵振波;孙闻东;杨向光;叶兴凯;吴越.异丁烷-丁烯烷基化杂多酸-醋酸催化机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(07): 613-620
69. 刘丹;陈光巨;刘若庄;傅孝愿.2-溴乙酸气相热消除反应的机理探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(10): 872-876
70. 邝平先;陈波珍;黄明宝.C(³P)与H₂S反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(05): 389-392
71. 孟令鹏;郑世钧;蔡新华.氧原子与二硫化碳反应的机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(11): 990-996
72. 周志刚;戴乾圆.烯烃亲电加成反应机理的理论探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(06): 500-505
73. 石土金;李宗和;刘若庄.HNCO+OH-→H₂O+NCO的反应机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(03): 247-252
74. 宋继国;宋化灿;杨绮琴;许遵乐.Cu(II)在对甲苯磺酸铜+DMSO中的电还原[J]. 物理化学学报, 2003,19(03): 283-285
75. 胡海泉;刘成卜.双自由基CF₂与O₃的反应机理[J]. 物理化学学报, 1998,14(12): 1104-1107
76. 刘冠昆;童叶翔;洪惠婵;杨绮琴;陈胜阳.氯化物熔体中镱离子在铁电极上的电还原[J]. 物理化学学报, 1998,14(05): 463-466
77. 杨丽娟;孟令鹏;曾艳丽;郑世钧.CH₂NH与O(³P)反应的量子化学及电子密度拓扑研究[J]. 物理化学学报, 2007,23(03): 311-316
78. 盛颖宏;方德彩;傅孝愿.亚甲基烯酮与5-亚甲基-1, 3-二噁烷-4, 6-二酮反应机理的研究[J]. 物理化学学报, 1996,12(06): 496-501
79. 蒋雄.钴(II)离子阴极还原的研究[J]. 物理化学学报, 1993,9(01): 129-133
80. 钟发平;杨汉西;徐知三;查全性.微型拉曼电解池现场研究硫酰氯的电化学还原[J]. 物理化学学报, 1992,8(02): 266-269
81. 彭谢兰;谢青季;康青;姚守拙.水合高氯酸盐+有机溶剂体系中氢氧化物电沉积的EQCM研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(11): 1361-1366
82. 杨汉西;肖以金;朱绫;盛蓉生;陈涑年;李贵华.C₆₀电化学还原的稳态性质研究[J]. 物理化学学报, 1992,8(05): 580-582
83. 戴建波;白令君;张一宝;臧雅茹;江冬青;顾卓英;赵学庄.肾上腺素氧化反应的研究——氧化反应动力学和机理以及自由及中间体[J]. 物理化学学报, 1991,7(03): 260-269

84. 杨松青;蒋汉瀛.黄铁矿的 electrochemical 研究[J]. 物理化学学报, 1991,7(06): 735-739
 85. 刘乐燕;耿志远;赵存元;王永成;李朝晖.气相中烯丙基负离子与 N_2O 反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(02): 217-222
 86. 赵英国;周晓国;于锋;戴静华;刘世林.氧负离子自由基与苯的反应机理研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(09): 1095-1100
 87. 魏青, 许保恩, 孙翠红, 李晓艳, 孟令鹏, 任蕾.HNCS与Cl原子的反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2009,25(08): 1623-1628
 88. 蔡皖飞, 汪晓慧, 李来才, 田安民.*N*-(邻氯苯基)苯甲酰胺在CuX(X=I, Br)催化下的分子内O-芳基化反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 2101-2106
 89. 陈松, 马淳安, 褚有群, 毛信表, 柏云杉, 陈亮.硝基苯与离子液体的相互作用对硝基苯电还原传递系数的影响[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 2005-2010
 90. 王艳坤, 张建民, 兰梦.温度对ZnO薄膜电沉积的影响[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 1998-2004
-