

p-硝基氯苯与 α -氰基乙酸乙酯- α -碳负离子的电子转移反应动力学研究: 非链式的自由基机理

杨第伦,张先满,程金龙,贾学庆,刘有成

兰州大学化学系

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

摘要 在p-硝基氯苯(1)与 α -氰基乙酸乙酯- α -碳负离子(2)的反应过程中,测得了反应中间体p-硝基氯苯负离子自由基(3)的ESR谱。用ESR场/频联锁技术测定了(3)的ESR吸收强度-时间曲线,当[1]《[2]时,其结果与连续一级反应动力学相吻合。测得了从2向1的电子转移和3的分解反应速率常数和活化参数,反应产物为 α -氰基- α -(p-硝基苯基)乙酸乙酯和微量的硝基苯。为该反应提出了非链式的电子转移-负离子自由基分解-自由基偶合机理。

关键词 [反应机理](#) [氰基](#) [游离基](#) [电子自旋共振](#) [电子转移反应](#) [动力学研究](#) [硝基氯苯](#) [碳离子](#)
[乙酸乙酯 P](#)

分类号 [0643](#)

Studies on the kinetics of SET reaction of p-nitrochlorobenzene with ethyl α -cyanoacetate- α -carbanion

YANG DILUN,ZHANG XIANMAN,CHENG JINLONG,JIAN XUEQING,LIU YOUCHENG

Abstract The ESR spectrum of p-nitrochlorobenzene anion radical (I) resulting from single electron transfer (SET) reaction of p-nitrochlorobenzene (II) with $\text{Na}^+\text{-CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$ (III) in DMSO has been recorded at various temps. by means of ESR F/F lock technique. It was found that when II \rightarrow III, the reaction gave the kinetic expression for successive first-order reaction. The rate constants and the activation parameters for the SET reaction from III to II and the decomposition of I were determined. The products were found to consist of chiefly Et α -cyano- α -(p-nitrophenyl)acetate and minute amount of nitrobenzene. A non-chain radical mechanism of aromatic nucleophilic substitution is proposed.

Key words [REACTION MECHANISM](#) [CYANO GROUP](#) [FREE RADICAL](#) [ELECTRON SPIN RESONANCE](#)
[ELECTRON TRANSFER REACTION](#) [KINETIC STUDY](#) [NITROCHLOROBENZENE](#) [CARBON ION](#) [ETHYL ACETATE P](#)

DOI:

通讯作者

扩展功能

本文信息

- ▶ [Supporting info](#)
- ▶ [PDF\(0KB\)](#)
- ▶ [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)
- ▶ [参考文献](#)

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](#)
- ▶ [复制索引](#)
- ▶ [Email Alert](#)
- ▶ [文章反馈](#)
- ▶ [浏览反馈信息](#)

相关信息

- ▶ [本刊中 包含“反应机理” 的相关文章](#)
- ▶ [本文作者相关文章](#)

- [杨第伦](#)
- [张先满](#)
- [程金龙](#)
- [贾学庆](#)
- [刘有成](#)