

**$\alpha$ -氰基-P-X苯基乙酸乙酯的[Cu<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)TMEDA]2Cl<sub>2</sub>-催化氧化偶联反应机理**

杨第伦,齐陈泽,卢晓兰,刘有成

兰州大学化学系;兰州大学应用有机化学国家重点实验室

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

**摘要** 在[Cu<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)TMEDA]2Cl<sub>2</sub>-催化下(TMEDA为N, N', N'-四甲基乙二胺), $\alpha$ -氰基-P-X苯基乙酸乙酯(X=OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, H和NO<sub>2</sub>)经氧化偶联反应,

获得高产率的二聚体。产物中meso异构体的含量均大于dl异构体的含量。IR, <sup>1</sup>H

NMR和EPR对反应过程进行研究, 结果表明, 反应机理为底物以CN取代催化剂中的OH<sup>-</sup>, 生成反应中间体配合物,

OH-夺取底物的 $\alpha$ -H, 产生相应的碳负离子, 碳负离子向Cu<sup>2+</sup>单电子转移生成自由基,

自由基偶合而生成产物。氧将Cu<sup>+</sup>氧化为Cu<sup>2+</sup>, 使反应继续进行。

**关键词** [反应机理](#) [红外分光光度法](#) [苯](#) [P](#) [乙酸乙酯](#) [铜络合物](#) [质子磁共振谱法](#) [氰基](#) [乙二胺](#)  
[单电子转移反应](#) [偶合反应](#) [氧化反应](#)

分类号 [0651](#) [0627](#)

**Investigation on the mechanism of oxidative coupling reactions of ethyl  $\alpha$ - Cyano-P-X substituted phenyl acetates by use of catalyst [Cu<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)TMEDA]2Cl<sub>2</sub>-**

YANG DILUN,QI CHENZE,LU XIAOLAN,LIU YOUCHENG

**Abstract** The oxidative coupling reactions of ethyl  $\alpha$ -cyano-P-X substituted phenyl acetates (X=OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, CL, NO<sub>2</sub>) with Cu<sup>2+</sup>-TMEDA-O<sub>2</sub> system give meso-and dl-diethyl 2, 3-dicyano-2, 3-di (p-X substituted phenyl ) succinates. on the basis of the stereochemistry and IR , <sup>1</sup>H NMR and EPR determination of the reactive interme-diates of the oxidative coupling reactions, the mechanism was suggested. two OH<sup>-</sup> of the catalyst [Cu<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)TMEDA]2Cl<sub>2</sub>- are substituted by CN of substrates ad give the reactive intermediates [Cu<sup>2+</sup>(S-CN)TMEDA]2Cl<sub>2</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.OH<sup>-</sup> extracts  $\alpha$  -proton of the substrate and gives the orresponding carbanion .an electron transfers from carbanion to Cu<sup>2+</sup>. the coupling of the formated radicals produces diethyl ester dimers. it carries the reactions through that Cu<sup>+</sup> is oxidated to Cu<sup>2+</sup> by oxygen.

**Key words** [REACTION MECHANISM](#) [INFRARED SPECTROPHOTOMETRY](#) [BENZENE P](#) [ETHYL ACETATE](#) [COPPER COMPLEX](#) [PROTON MAGNETIC RESONANCE SPECTROMETRY](#) [CYANO GROUP](#) [ETHANEDIAMINE](#) [SINGLE ELECTRON TRANSFER REACTION](#) [COUPLING REACTION](#) [OXIDATION REACTION](#)

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](#)
- [齐陈泽](#)
- [卢晓兰](#)
- [刘有成](#)