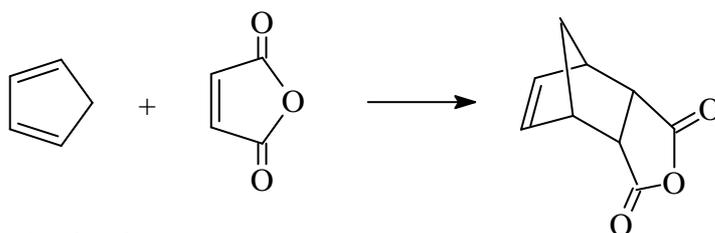
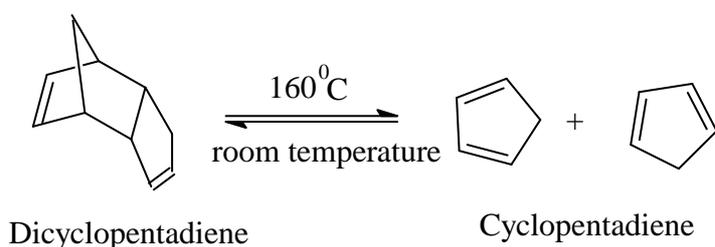


狄爾斯－阿德耳反應

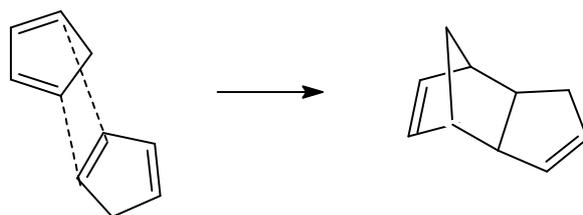
一、實驗目的：

狄爾斯－阿德耳反應是合成六圓環有機化合物的重要方法，在有機化學領域上佔有非常重要地位。本實驗即是學習狄爾斯－阿德耳反應，並以環戊二烯和順丁烯二酸酐為起始物來製備產物。

二、實驗方程式：



反應機構：



三、實驗原理：

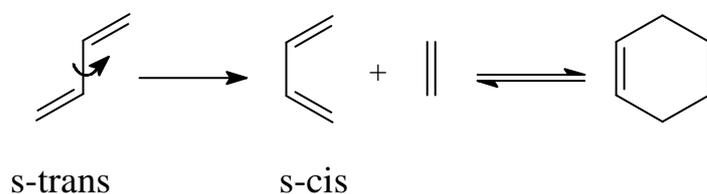
狄爾斯－阿德耳反應 (Diels-Alder Reaction)：

1、狄爾斯－阿德耳反應是個一親二烯試劑 (dienophile) 對一個共軛雙烯 (conjugated diene) 的 1,4 環化加成反應，反應包含著一個 2π 電子系統對一個 4π 電子系統的加成，故也稱之為 $[4+2]$ 環化加成反應 ($[4$

+2]cycloaddition reaction)。

2、當共軛雙烯類 (diene) 上含有推電子基 (烷基、烷氧基等) 以及親二烯物上有拉電子基時 (羰基、酯基等)，則反應速率加快。

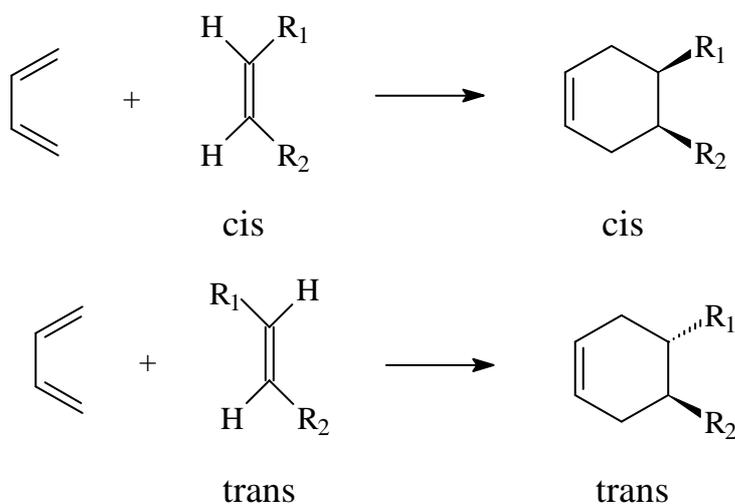
3、此反應是一步發生的協同反應，也就是**鍵的斷裂與生成是同時發生的**，與一般離子型或自由基型的化學反應不同。狄爾斯-阿德耳反應不存在著形成活性的反應中間體，其反應過渡狀態包括雙烯的 π 電子軌道和親二烯物的 π 電子軌道呈**上下重疊狀態**，此時原本的3個舊 π 鍵經反應後新形成了2個新的 σ 鍵及1個新的 π 鍵。



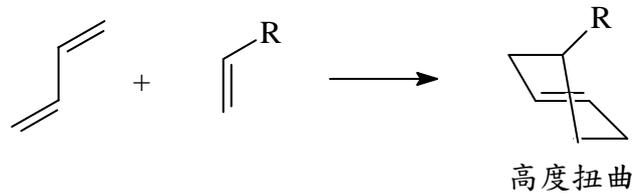
4、反應特點：

①可逆反應：環戊二烯在室溫下容易聚合成二環戊二烯，而二環戊二烯又可在 160°C 裂解成環戊二烯。

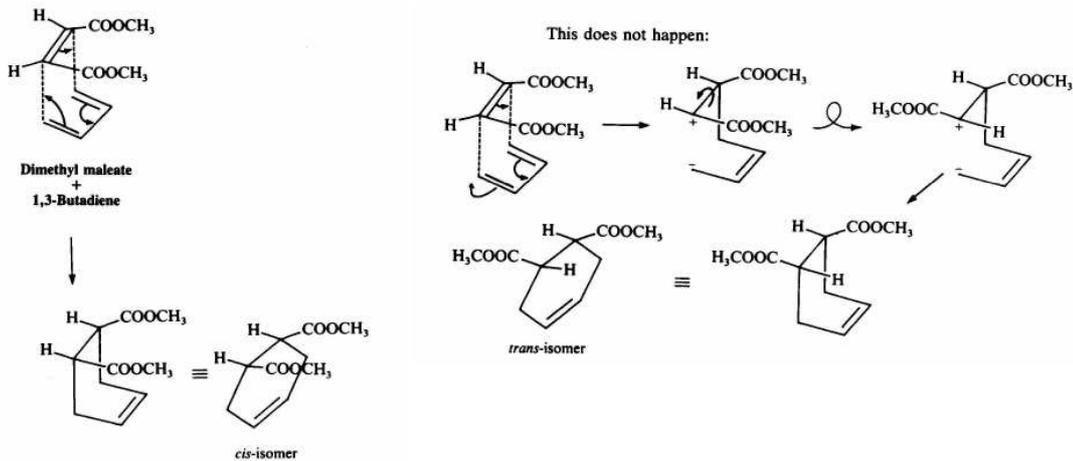
②立體定向的順式加成反應 (Stereospecificity)：親二烯烯的順、反結構在反應後保持不變。



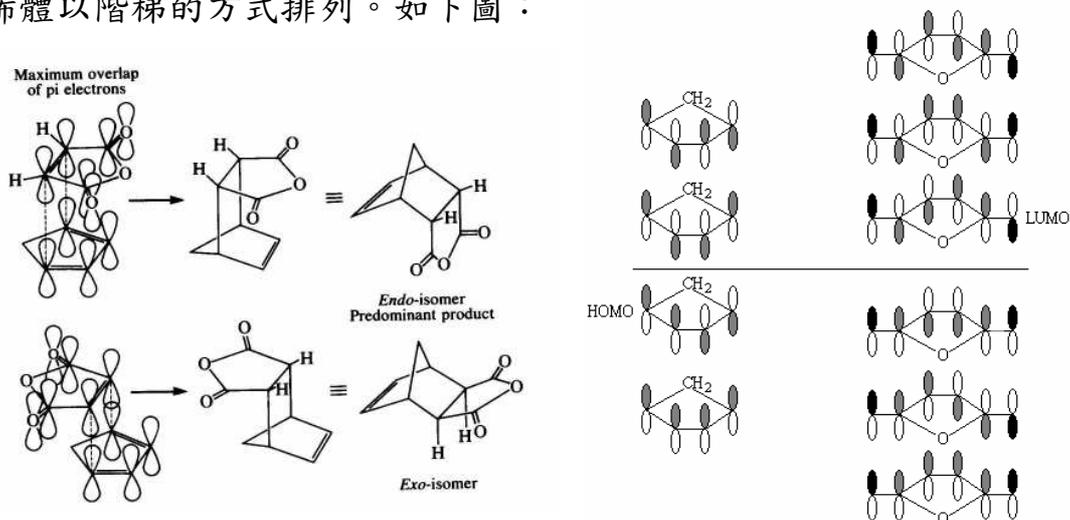
③共軛雙烯類上的雙鍵需為 s-cis 形式，不能是 s-trans 形式否則會因立體扭曲張力過大而無法進行狄爾斯－阿德耳反應。



④鍵的斷裂與生成同時發生



5、當環二烯和一環狀的親二烯體彼此反應時，超過一個立體異構物是可能的，而主要的異構物就是其過渡狀態有最大的 π 電子重疊。而對於內向異構物 (endo-isomer) 的形成在過渡狀態是二烯直接接在親二烯體物上端；外向異構物 (exo-isomer) 其過渡狀態是二烯和親二烯體以階梯的方式排列。如下圖：



四、實驗步驟：

(1) 二環戊二烯的裂解 (cracking)：

取一個 50 毫升的圓底燒瓶加入 5 毫升二環戊二烯(dicyclopentadiene)

↓

進行部分蒸餾，溫度需小心控制，環戊二烯 (cyclopentadiene，

b.p.=40~42°C)

↓

冰浴下收集環戊二烯 1 毫升(以防止再度聚合成二環戊二烯)

(2) 合成 cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic Anhydride：

取一個 50 毫升三角錐形瓶加入 0.5 克馬來酐 (maleic anhydride) 溶於

2 毫升的乙酸乙酯 (E.A.)

↓

隔水加熱至完全溶解 (水溫不可過高)

↓

加入 2 毫升的正己烷來降低極性

↓

在冰浴情況下加入 0.5 毫升的環戊二烯 (需事先乾燥去水)

↓

搖晃攪拌數分鐘直至白色固體出現

↓

隔水加熱再將固體完全溶解

↓

靜置等待結晶

↓

抽氣過濾收集結晶 (m.p. 164~165°C)

↓

烘乾

↓

秤重計算產率

(3) 合成 cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxyl acid :

將 cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic Anhydride 0.5 克加入 5 毫升

H₂O 溶在 50 毫升三角錐形瓶

↓

隔水加熱至完全溶解

↓

靜置至室溫，進行再結晶

↓

抽氣過濾收集結晶

↓

烘乾

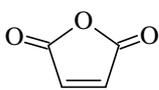
↓

秤重計算產率

五、儀器裝置：

三角錐形瓶、量筒、漏斗及燒杯等.....

六、藥品性質：

<p>Maleic anhydride 順丁烯二酸酐 C₄H₂O₃</p> 	<p>亦稱為馬來酐，白色固體，熔點 52.8°C，溶於水（水解成順丁烯二酸）、乙醇、丙酮、乙醚等。會起水解、酯化、雙烯合成、共聚等反應。可由苯催化氧化製得。</p>
--	--

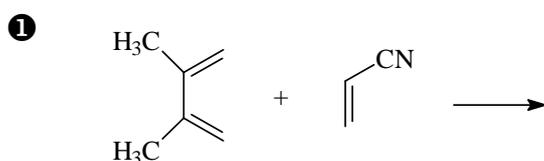
<p>Cyclopentadiene 環戊二烯 C₅H₆</p> 	<p>無色易燃液體，比重 0.8024，沸點 42°C，不溶於水，能與醇、乙醚、苯及四氯化碳任意混合。分子結構中具有共軛雙鍵，因此富有反應性(極易行狄爾斯-阿德耳反應)；易加成、取代、聚合。廣泛應用於製造合成樹脂、乾性油、增塑劑、安定劑、有機氯殺蟲劑、殺菌劑、香料及藥物。</p>
<p>n-Hexane 正己烷 CH₃(CH₂)₄CH₃</p>	<p>無色，揮發性液體，有一點石油味，比重 0.66，沸點 68.74°C，溶於酒精、丙酮及乙醚，不溶於水，具毒性，長期處理易引發神經性肌肉萎縮，由石油經分餾而得，可燃，起火危險。用途：溶劑、低溫溫度計標定、聚合反應介質、油漆稀釋液、酒精變性劑。</p>
<p>Ethyl Acetate 乙酸乙酯 CH₃COOC₂H₅</p>	<p>由乙酸與乙醇在酸性條件下行酯化反應而得。沸點 77.15°C，比重 0.90。易與乙醇、醚等有機溶劑混合。具有水果香味的無色、中性液體。易燃。可作為人工果實香精。</p>

七、注意事項：

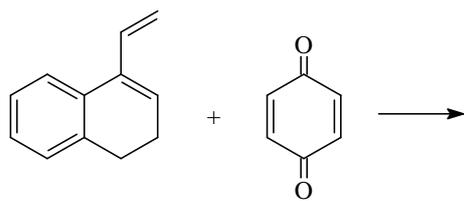
- 1、裂解二環戊二烯時，需小心控制溫度，才能得到環戊二烯。
- 2、反應瓶需保持乾燥，不可以有水，以防止酸酐水解。

八、實驗問題：

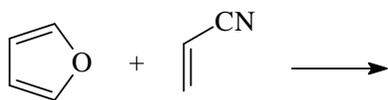
- 1、何謂「裂解」？
- 2、寫出下列反應之產物？



2



3



狄爾斯－阿德耳反應 實驗報告

學系： 姓名： 學號： 組別： 日期：

數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
二環戊二烯				
環戊二烯				
順丁烯二酸酐				

2、cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic Anhydride

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		熔點	晶型	實際值

*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = _____ %

3、cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxyl acid

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		熔點	晶型	實際值

*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = _____ %