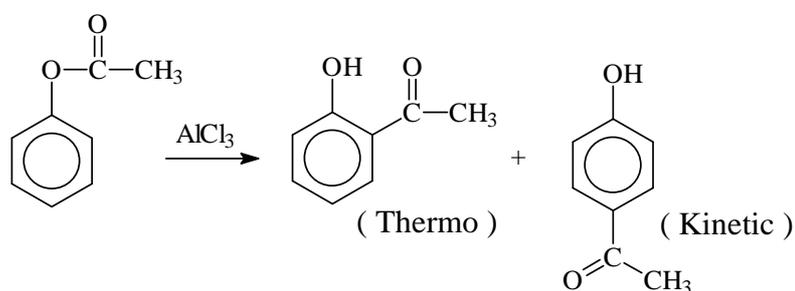


富萊士重排之微波加速反應

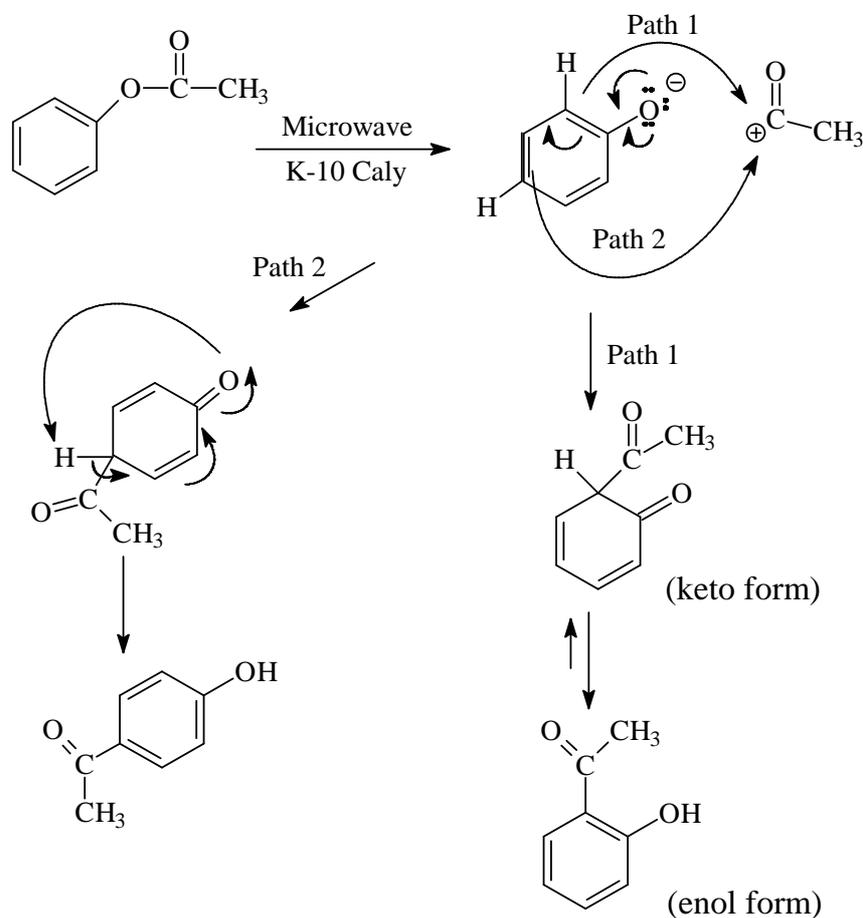
一、實驗目的:

本實驗提供了一個大學生能在有機實驗室中使用微波進行有機反應的機會，跟傳統實驗技術比較來進行富萊士重排 (Fries rearrangement) 反應。

二、實驗方程式:



反應機構:



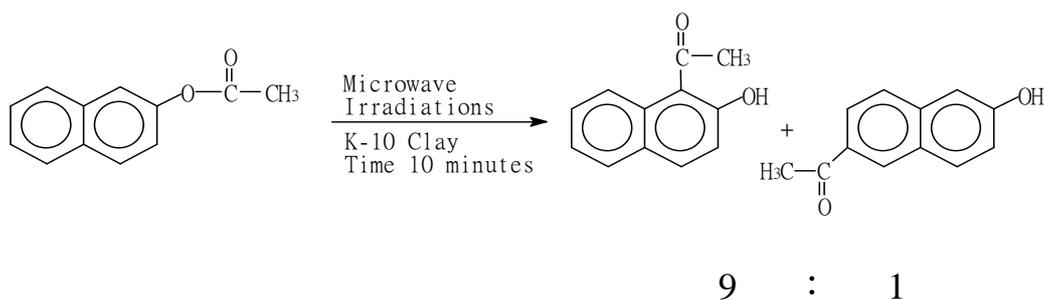
三、實驗原理：

1、在日常生活中，我們可以在便利商店的櫥櫃內看到一包包的微波食品，只要將它放入家中的微波爐內，依照食品包裝的指示，調整加熱的時間，不多久就飄出誘人的香味；微波的確提供我們更方便的家居生活。

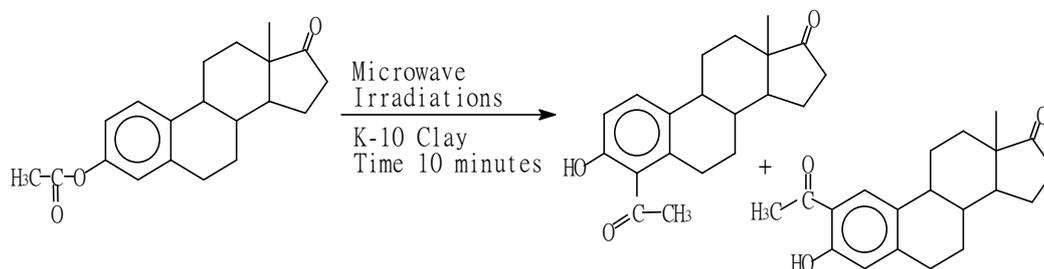
2、在科學上，微波也漸漸被廣泛地應用在不同的地方，例如：有機化合物的快速合成，乾性物體反應的誘導，都已經被發表和報導，一般而言，將反應物吸附在固體支撐物的表面上，經微波照射後，支撐物表面可吸收微波，並提供反應能量，如此不但可促進反應快速進行，同時，可避免使用溶劑在密閉容器內加熱而產生高壓的危險。

3、芳香酯（aryl esters）的富萊士重排（Fries rearrangement）反應可產生鄰位和對位的羥基苯甲酮，而此類反應也可將反應物附在乾的支撐物上，用一般的玻璃容器盛裝，並置入微波爐反應即可，除此之外，一般的富萊士重排反應，需利用路易士酸（Lewis acid）催化，並需要很長的反應迴流時間，或是在光化學反應的狀況下才能進行。

4、本實驗提供了一個大學生能在有機實驗室中使用微波進行有機反應的機會，同時避免學生因等待漫長的反應而感到無聊。跟傳統實驗技術比較，進行富萊士重排（Fries rearrangement）反應，若使用 K-10 高嶺石黏土反應時間大約 5-10 分鐘；在此用兩個例子說明微波加速反應編排在大學有機反應實驗教材的合適性；第一個反應：用乙醯β-萘酯暴露在”中火”微波照射下只要 10 分鐘就有 70% 轉變成鄰位和對位的重排產物，比例是（鄰位）：（對位）=9：1。

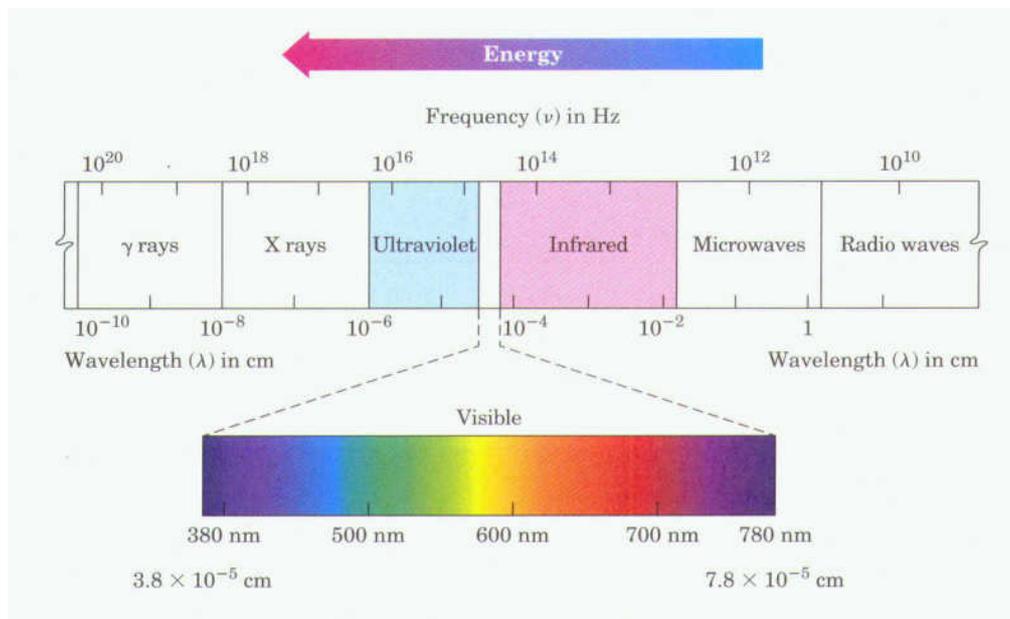


第二個例子使用 steroid estone 在”中火”微波下照射 10 分鐘，得到產率 65% 的鄰位異構物。



5、當分子轉動能階遷移時所吸收或放出之電磁波，頻率約在 $10^{10} \sim 10^{12}$ 週/秒之間，屬微波區域 (Microwave) 區域。原子與分子之精細與超精細能階遷移所需電磁輻射頻率亦在 $10^9 \sim 10^{10}$ 週/秒間，大部分在微波區域。

①



②光譜性質應用及與物質作用：

頻率 ν (Hz)	輻射型式	光譜儀型式	量子遷移型式
10^{21}	γ 射線	γ 射線發射	原子核蛻變
10^{19}	X 射線	X 射線吸收及發射	內層電子遷移
10^{17}	紫外線	紫外線吸收	外層電子遷移
10^{15}	可見光	紫外線可見光 吸收發射螢光	
10^{13}	紅外線	紅外線吸收	分子振動
10^{11}	微波	雷曼光譜 電子自旋共振	分子轉動
10^9	無線電波	核磁共振	磁感應自旋
10^7			

6、微波爐乃利用微波能量產生熱以炊煮食物。其熱並非加於外部，異於傳統烤箱。微波係收音機頻率能量之短電磁波，能透過紙張、磁器、玻璃及大多數之塑膠物。鉛及金屬物質會反射微波，不可使用；含大量水份之食物會吸收微波能。當微波能進入食物時(頻率約 2450 MHz)，其水分子受微波能之影響而排列方向一致，因微波每半週即改變極性一次，食物內之水分子亦每半週改變其方向一次，亦即每秒鐘來回變化或轉動 **4,900,000,000** 次，如此高速度之轉動，在分子間產生摩擦，使微波能量變為熱能。

同樣地，K-10 高嶺石黏土亦可受微波能之影響而產生熱能，並提供附著在 K-10 高嶺石黏土上之反應物所需之活化能；因微波照射可穿透物質是全面性地加熱，所需時間比傳統反應利用傳導並加熱溶劑產生對流的加熱方式較短，因此可以快速完成反應。

四、實驗步驟：

取一個 50 毫升燒杯 + 2 滴乙酸苯酯 + 3 毫升二氯甲烷 + 0.5 克 K-10

高嶺土

↓

均勻攪拌兩分鐘

↓

將燒杯置於在通風櫥中隔水加熱 ($\sim 60^{\circ}\text{C}$)

↓→將二氯甲烷趕走

將燒杯置入微波爐中 (開中火加熱 10 分鐘)

↓

取出燒杯靜置冷卻到室溫

↓

加入 5 毫升的二氯甲烷進行萃取

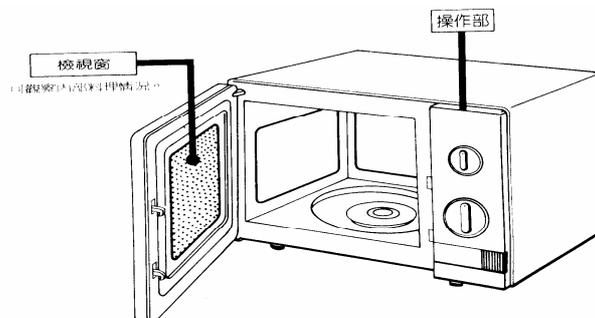
↓

以 TLC 來檢測結果 (展開液：正己烷/乙酸乙酯 = 5/1)

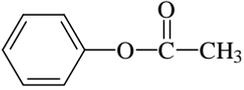
↓

TLC 上以毛細管點兩點，一點為標準液 (乙酸苯酯)；另一點為乙酸苯酯經微波爐加熱後的萃取液。

五、儀器裝置：



六、藥品性質：

<p>Phenyl Acetate 乙酸苯酯 $C_6H_5OOCCH_3$</p> 	<p>帶有香氣的無色液體，用於香料和調味料、用作塑膠、樹脂、墨水和亮光劑的溶劑。亦稱為醋酸苯甲酯。</p>
<p>Dichloromethane 二氯甲烷 CH_2Cl_2</p>	<p>無色透明易揮發液體，有刺激性芳香氣味，有毒，對肝與神經系統有一定毒性，高濃度時，對人有麻醉作用，蒸氣不燃燒，與空氣的混合物無爆炸性，比重 1.33，沸點 $39.75^{\circ}C$，略溶於水，與乙醇、乙醚、苯、油類等。主要用於代替易燃易爆的石油醚與乙醚，可作為脂肪和油的萃取劑，醋酸纖維塗料，有機合成反應溶劑，密閉儲存。</p>
<p>n-Hexane 正己烷 $CH_3(CH_2)_4CH_3$</p>	<p>無色，揮發性液體，有一點石油味，比重 0.66，沸點 $68.74^{\circ}C$，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 $CH_3COOC_2H_5$</p>	<p>由乙酸與乙醇在酸性條件下行酯化反應而得。沸點 $77.15^{\circ}C$，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、不可將金屬物質放入微波爐內，以免發生危險。
- 2、將混合物放入微波爐反應之前，一定要抽乾二氯甲烷溶劑，以免快速的高熱造成二氯甲烷快速揮發氣化，而導致危險。
- 3、取出反應物之前先確定燒杯已經冷卻，以免燙傷。

八、實驗問題：

- 1、試述微波加熱的原理。
- 2、比較傳統化學合成使用溶劑迴流和本實驗使用微波照射的不同。
- 3、何謂富萊士重排（Fries rearrangement）反應？
- 4、本實驗會產生鄰位和對位的產物，試想看看如何純化分離？
- 5、本實驗產生鄰位和對位的產物，試比較其極性大小！

富萊士重排之微波加速反應 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
乙酸苯酯				

產物	結構式	分子量	比例

2、

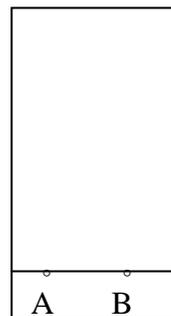
TLC 片：(畫出紫外光吸收位置，顏色深淺亦需畫出)

①沖堤液為：_____

②自行畫出沖堤液前端

A：反應物

B：產物



③

$R_f A =$ _____	$R_f B_1 =$ _____	$R_f B_2 =$ _____
-----------------	-------------------	-------------------