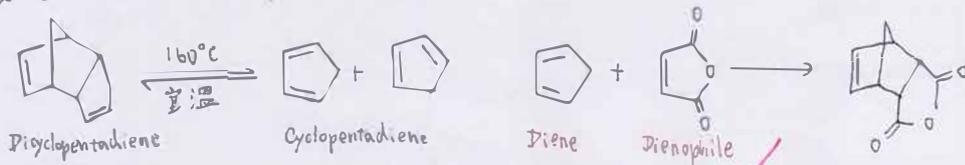
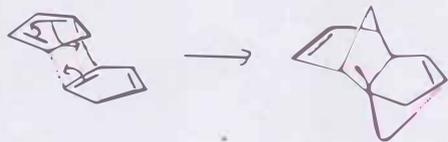


# 一 實驗名稱：狄爾斯-阿德耳反應 (Diels-Alder reaction)

## 二 實驗方程式：



反應機構：



## 三 實驗原理：

### 狄爾斯-阿德耳反應：

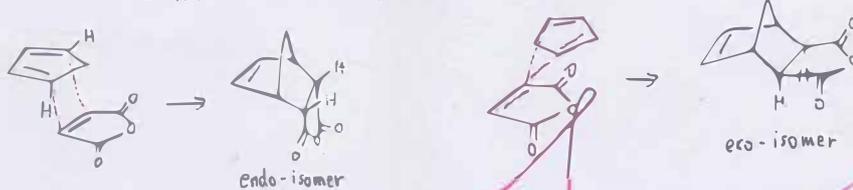
1. 反應機制：為親二烯試劑 (dienophile) 與共軛雙烯 (conjugated diene) 之間的加成 (環化) 反應，因涉及 diene 的兩對  $\pi$  電子 (共 4 個) 與 dienophile 的一對  $\pi$  電子 (共 2 個)，故又稱為 [4+2] 環化加成反應 ([4+2] cycloaddition reaction)。

當 diene 上有推電子基時，其  $\pi$  bond 的 Nucleophile 性質增加，或 dienophile 具有拉電子基時其參與反應的 vinylic 碳 Electrophile 性質增加，會使反應加速。A: 推電子基, B: 拉電子基

此反應為一步反應，無中間產物，而其過渡態中，兩者上下重疊。

2. 反應特點： $\text{①}$  可逆反應 (高溫下裂解)  $\text{②}$  立體定向的順式加成反應 (dienophile 上基團的順反關係不變)  $\text{③}$  diene 需為 s-cis  $\text{④}$  一步反應

3. 異構物：有兩種情況 (endo-isomer 與 exo-isomer)



## 四 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，以防水解。

## 五. 實驗步驟與觀察:

① 製備環戊二烯 (cyclopentadiene), 可由二環戊二烯 (dicyclopentadiene) 加熱至  $160^{\circ}\text{C}$  裂解產生。

· 已事前完成製備, 並冷凍儲存, 可存放一天左右 (本組使用的是存放了兩天的)

· 裂解時需同時進行蒸餾, cyclopentadiene 的沸點為  $42 \sim 44^{\circ}\text{C}$ , 會在  $160^{\circ}\text{C}$  迅速蒸發, 需使用回流管分離沸點高於  $44^{\circ}\text{C}$  的物質。

· 同時 Cyclopentadiene 會在常溫下很快的變回 dicyclopentadiene

環戊二烯  
cyclopentadiene  
冷凍儲存  
(兩天)



② 在一個 50 ml 的乾淨燒杯中加入 0.3 g maleic anhydride 和 2 ml E.A. (乙酸乙酯), 蓋上錶玻璃, 搖晃燒杯使 maleic anhydride 溶解。

· E.A. 有高極性, 是良好的極性溶劑, 不過沸點低、易揮發, 因此需加蓋。(且非必要不需加熱)

· maleic anhydride 是一種白色固體, 做為本次實驗中的反應物 (Dienophile), 使用了  $0.3\text{g} \times 98.06\% = 0.00306\text{ mole}$ 。

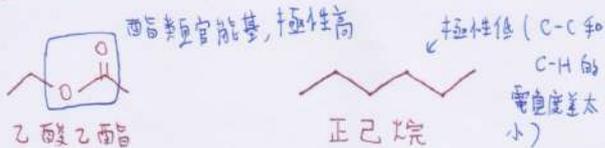
Ethyl Acetate (溶劑)



③ 加入 2 ml n-hexane, 混合之後放置於冰浴中預冷, 準備加入 Cyclopentadiene。

· 本次進行的反應 Diels-Alder reaction 對於溶劑的極性大小要求很嚴格。而 n-hexane 是一種極性很低的溶劑, 適合與 E.A. 一同調整出適合的極性。

· (如同我們在 TLC 跑片時用乙醇和 n-hexane 進行展開液的調配)



搖晃後  
溶解



④ 加入 0.5 ml cyclopentadiene, 在冰浴中混合 (避免

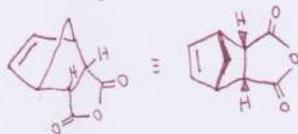
cyclopentadiene 自己反應成 dicyclopentadiene), 同時快速攪拌, 直到再無白色固體 (產物) 析出 (大約 5~6 min)。

· 需注意不得有水進入。(會使 maleic anhydride 水解)

· 過程中出現白色沙狀固體為 cis-Norbornene-5,6-

endo-dicarboxylic anhydride

endo-isomer

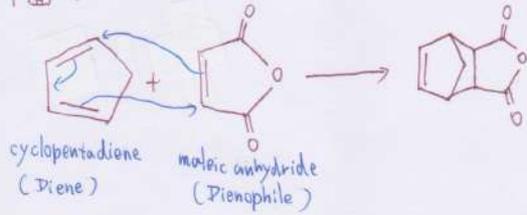


快速攪拌使反應均勻

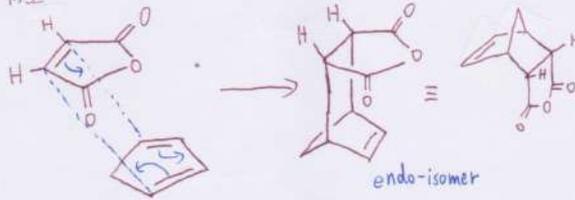


· 反應機構:

· 平面:



· 立體:



析出



白色沉澱



⑤ 再結晶, 重新蓋上錶玻璃, 並加熱(小火)搖晃, 直到完全溶解, 隨後置於桌面, 移除錶玻璃, 搨風, 等待結晶。

· 理想情況下, 結晶此時應呈現長針狀, 交錯形成, 顏色為白色。

· 本次操作產生的結晶如於液面, 向下結晶 (可能是搨風太大, 晃動液面導致), 雖晶型確實為針狀, 但較短而密集, 而成片狀分佈。

· 在冷卻過程中, 溶劑也會逐漸揮發殆盡, 因此可以免除過濾步驟。

⑥ 烘乾秤重, 觀察並計算產率。

· 以特殊刮勺小心刮至事先秤重過的濾紙上, 之後以烘乾機烘乾。

· 產物為略微透明的白色針狀、片狀結晶體, 這很有可能是因為是在液面大量且快速的形成結晶的緣故。

· Diels-Alder reaction 反應快、產率高, 可以預期實際產生接近於理論值。

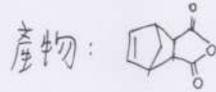
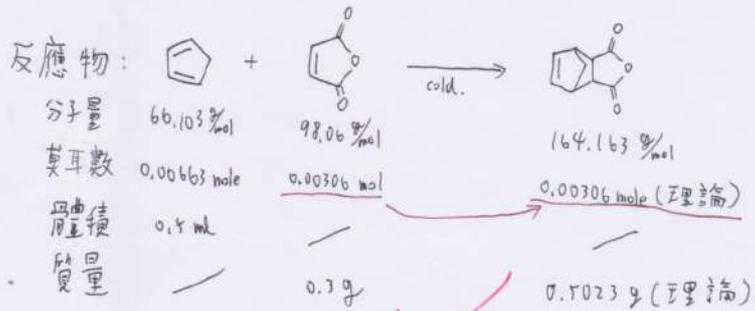
加熱後溶解(加蓋)



白色短針狀、片狀晶體



六. 結果:



淨重:  $0.830 \text{ g} - 0.354 \text{ g} = 0.476 \text{ g}$

產率:  $0.476 \text{ g} / 0.5023 \text{ g} = 94.76\%$

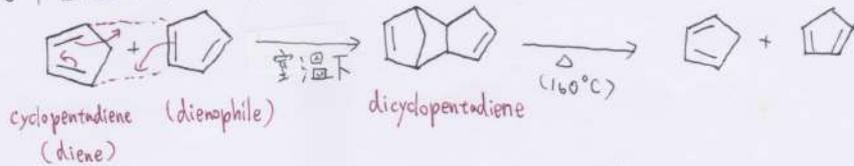
> 晶型: 針狀、片狀

> 顏色: 白色

七. 討論:

1. 環戊二烯的製備與保存:

在室溫下, 環戊二烯很容易自相反應 (Diels-Alder reaction), 形成二環戊二烯<sup>44°C</sup>, 因此市面上無法買到現成的環戊二烯。



所幸這是一個可逆反應, 因此可以從二環戊二烯製備出環戊二烯, 然而首先二環戊二烯本身的沸點約在170°C, 很接近將其裂解 (cracking) 所需的溫度 (160°C 以上)。再來是環戊二烯, 假如溫度不夠低, 或是有二環戊二烯混入 (類似結晶時投入晶核, 環戊二烯的環化反應不是逐漸發生的, 而是在一瞬間大量發生), 則會快速的重新反應回到 dicyclopentadiene 的狀態。

從老師提供的示範影片中可以看到如下裝置:

溫度計 (控制通過回流管之後的蒸氣溫度)

略高於環戊二烯的沸點 40~52°C 以上 (影片中取 44°C)

冷凝管

回流管

二環戊二烯 dicyclopentadiene

收集蒸餾液, 並立即冰冷

在將二環戊二烯 (mp = 32.5°C, bp = 170°C) 加熱後，環戊二烯 (bp = 42°C) 逐漸產生 (160°C 以上時)，並且隨即蒸發，同時部分二環戊二烯也蒸發進入兩者的混合蒸氣中。

當這些氣體通過回流管時被冷卻，二環戊二烯再度凝結滴落回加熱中的燒瓶內。

控制氣體溫度不會過高或過低，之後導入冷凝管完成蒸餾。

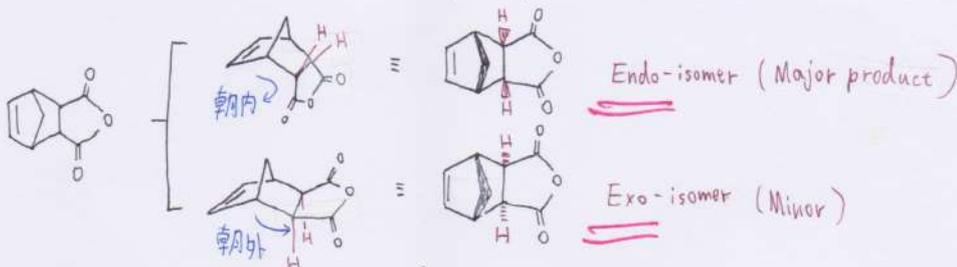
在一些資料中 (如 <https://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV4P0238>) 會建議在回流裝置中使用 50°C 的水當冷卻水，也是為了篩選出沸點在一定溫度以下的物質，進而提高純度。

一般來說製備完成的環戊二烯應盡快用於各式反應，不過若放於冷凍下大約能保存一天，只是一旦其開始反應，變回二環戊二烯基本上整瓶的環戊二烯都會快速合成耗盡。

本組使用的是存放兩天的環戊二烯，所幸其尚未開始環化。

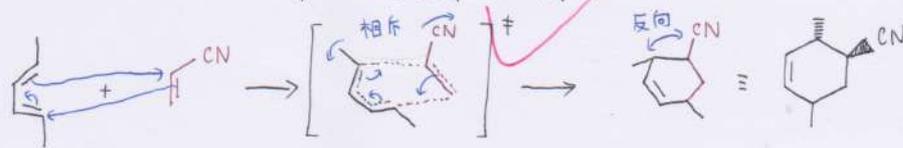
## 2. 內向 (endo) 與外向 (exo) 異構物：

化合物 cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic Anhydride 有另一個相似的異構物：

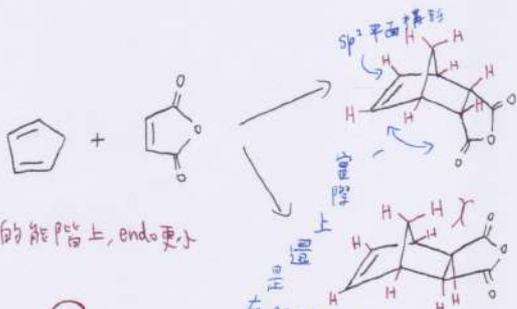


不過在本次進行的 C1=CC=C1 與 O=C1OC(=O)C1 的 Diels-Alder reaction 當中，幾乎只有 Endo-isomer，此種立體選擇性可由基團之間的阻礙解釋。

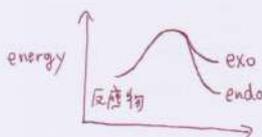
假設現在有一個 diene 和 dienophile 如下，開始進行 Diels-Alder reaction：



雙方的基團 (最大的) 會試圖以距離最遠的方式排列。



產物的能階上，endo 更小



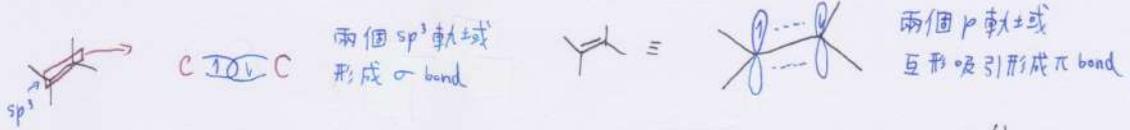
(假如以上為真的話)

在 Exo-isomer 當中，基團間 (H 與 O=C1OC(=O)C1) 的距離較近，互相排斥，反觀 Endo-isomer 原子間的距離相對較分散。

不過實際上，影響其立體選擇性最主要的因素在於 p 軌域間的交互作用。

(因為許多 endo-isomer 其實是空間位阻較大的產物)

所謂的  $\sigma$  bond 是由混層軌域重合產生，而  $\pi$  bond 則是兩原子間的 p 軌域互相平方、吸引而來。



因此在本次反應中的反應物其  $\pi$  bond 的 p 軌域或如下圖，並且依據其分子軌域的電子分布狀態將有以下變化：

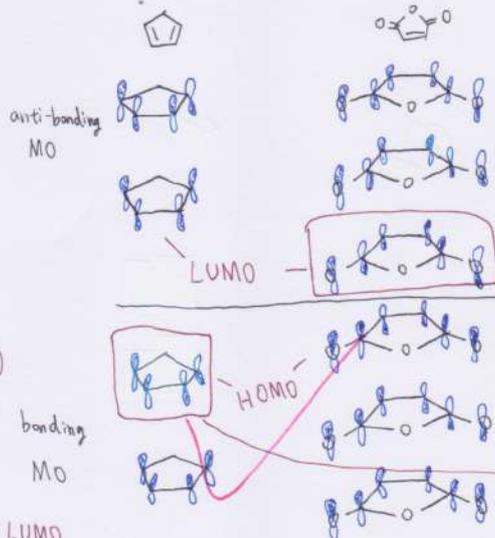
*Nice!*

當電子進入 anti-bonding MO 時通常是進入了激發態。

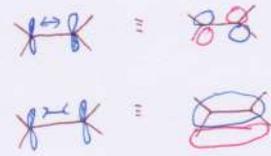
而在這裡，以  $\square$  為例其分子軌域有：

$\psi_4$   
 $\psi_3$   $\pi$  電子有 4 顆  
 $\psi_2$   
 $\psi_1$

其中  $\psi_3$  為 LUMO 而有填入電子的最不安定的軌域 HOMO 是  $\psi_2$



當 p 軌域中電子旋性相反時反而會互斥，又叫 anti-bonding MO 以  $\nabla$  為例：

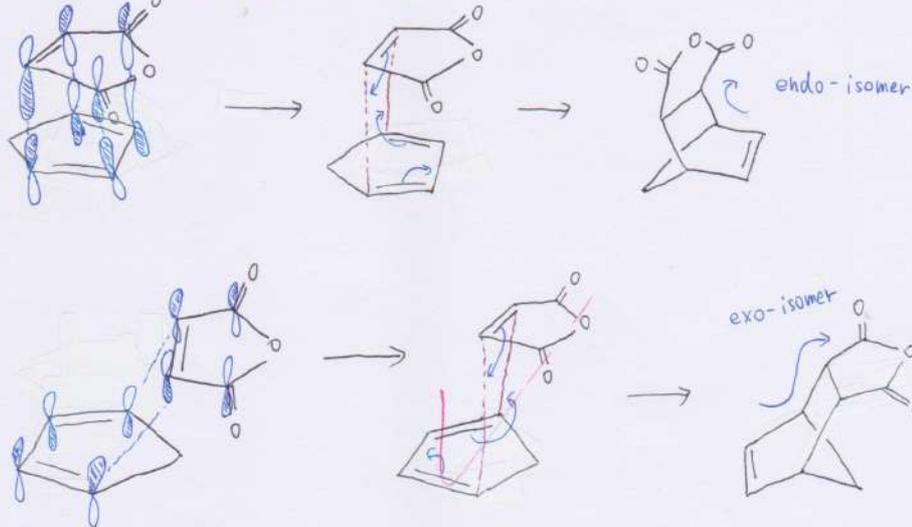


反應時的狀態

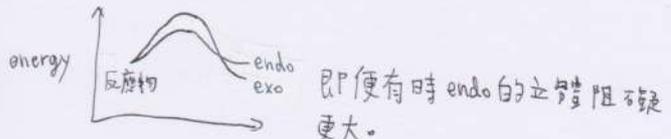
在 Diels-Alder 反應中，兩分子上下重疊，而 dienophile ( $\alpha$  羰基) 將呈現 LUMO 狀態，diene ( $\square$ ) 則為 HOMO。

$\alpha$  的 p 軌域無關係，故省略。

有四個 p 軌域相互吸引。



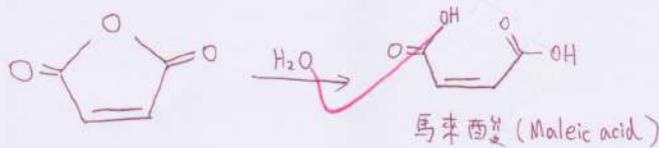
因此，當兩者重疊時有最多的  $\pi$  bond p 軌域互相吸引時，活化能 ( $E_a$ ) 更小，更容易進行。



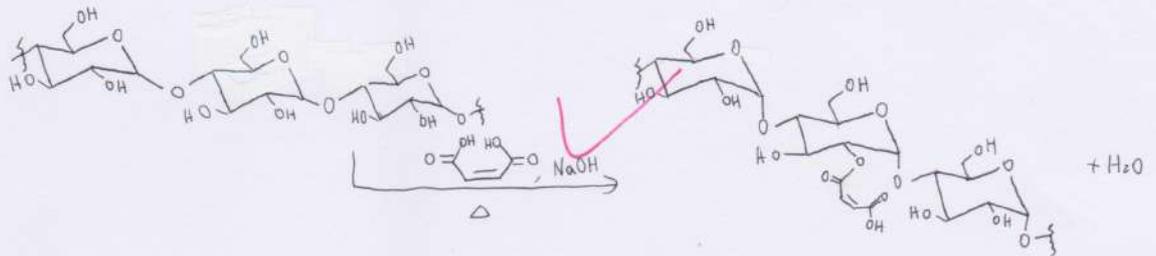
↑參考自 <https://www.masterorganicchemistry.com/2018/02/09/endo-exo-diels-alder-telling-them-apart/>  
<https://www.masterorganicchemistry.com/2018/05/11/endo-vs-exo-in-the-diels-alder-reaction/>  
<https://www.masterorganicchemistry.com/2018/09/03/diels-alder-kinetic-thermodynamic-exo-endo/>

### 3. 順丁烯二酸酐在食品中的應用(與食品安全危害性):

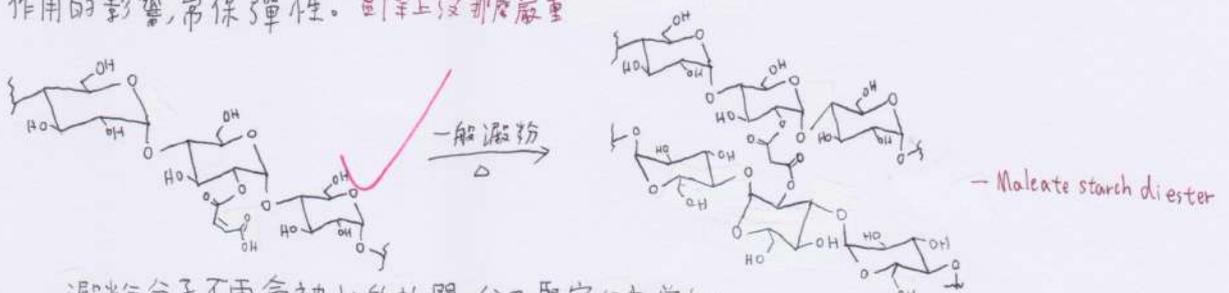
順丁烯二酸酐(O=C1OC=CC(=O)O1)又叫馬來酸酐或馬來酐。屬於酸酐類,為羧酸的脫水產物,越到水極易水解,因此本次反應中必須保持乾燥。(而本次實驗在設計上順丁烯二酸酐為數量較少,將決定產率的反應物,其水解會使產率顯著下降)。



而作為酸,它很容易與羥基縮合,產生酯類,而馬來酸的兩端都各有一個羧基,意味著它可以將兩個具有羥基的分子黏在一起,而在食物中擁有最多羥基的化合物為糖類,準確來說是澱粉。



當一個普通的澱粉分子與 Maleic acid 結合後,就會產生一種修飾澱粉(或叫化製澱粉)稱為 Maleate starch semi-ester,是一種曾添加於如粉圓中,在 2013 年被媒體稱為「毒澱粉」的物質,可以使食品中的澱粉不易受糊化和回凝作用的影響,常保彈性。實際上沒那麼嚴重



澱粉分子不再會被水所拆開,分子緊密程度增加。

順丁烯二酸對人體的毒性不高,此種化製澱粉也是,不過確實會對消化道和腎臟造成負擔,因此多數國家有食品添加物的劑量限制,包含台灣。2013 年的食安危機實際上不是因為「毒澱粉」而是因為使用工業用(製造樹脂和黏著劑)的原料,含有有害雜質。以及非法的過量使用導致。



# 狄爾斯-阿德耳反應 實驗報告

學系：食科2B 姓名：董子澤 學號：S10620236 組別：第五組 日期：2022/12/14

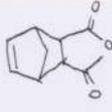
## 數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
二環戊二烯		<hr/>	<hr/>	<hr/>
環戊二烯		66.103 g/mol	0.5 ml	0.00663 mole
順丁烯二酸酐		98.06 g/mol	0.3 g	0.00306 mole

事先製備完成  
←

## 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	白色	164.163 g/mol	0.00306 mole	0.5023 g
	熔點	晶型	實際值	
	164~165°C	針狀、片狀	0.476 g	

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = 94.76 %

(0.476 - 0.254 = 0.476)

## 3、cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic acid (未進行)

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% = \_\_\_\_\_ %