

# 蒽与马来酸酐的 D-A 反应条件探究

李睿

求是科学班（化学）1601

竺可桢学院

使用不同的溶剂及重结晶试剂探究了蒽与马来酸酐发生的 Diels-Alder 反应的实验条件，从晶形、熔点、产率等角度探讨了各种反应条件的优劣，并利用这些结果及现已较为成熟的计算化学方法探讨了在该反应中可能采取的不同的反应路径及影响因素。

关键词：蒽，马来酸酐，Diels-Alder 反应，DFT

## CONTENTS

### 引言

### 引言

#### I. 试剂与仪器

- A. 试剂
- B. 仪器

#### II. 实验步骤

- A. 以 DMSO 为溶剂，同时改变重结晶溶剂 (DMSO-乙酸乙酯、DMSO-甲苯、DMSO-水)

- 1. 产物制备
- 2. 重结晶，DMSO-乙酸乙酯
- 3. 重结晶，DMSO-水
- 4. 重结晶，DMSO-甲苯

- B. 以二甘醇二甲醚为溶剂，同时改变重结晶溶剂 (二甘醇二甲醚-石油醚，二甘醇二甲醚-甲苯)

- 1. 产物制备
- 2. 重结晶，二甘醇二甲醚-石油醚混合溶剂
- 3. 重结晶，二甘醇二甲醚-甲苯混合溶剂

- C. 以二甲苯为溶剂及重结晶溶剂，KBr 为添加物

- 1. 产物制备
- 2. 重结晶，二甲苯

#### III. 实验结果和分析

- A. 以 DMSO 为溶剂，同时改变重结晶溶剂 (DMSO-乙酸乙酯、DMSO-甲苯、DMSO-水)

- B. 以二甘醇二甲醚为溶剂，同时改变重结晶溶剂 (二甘醇二甲醚-石油醚，二甘醇二甲醚-甲苯)

- C. 以二甲苯为溶剂，KBr 为添加物

- D. 理论计算

#### IV. 结论

#### References

#### 参考文献

### 引言

D-A 反应，即 Diels-Alder 反应，利用了亲双烯体与双烯之间的轨道匹配性使两者之间形成环状化合物以获得更低的能量。更准确地来

说，亲双烯体的 HOMO 轨道的两端与双烯体的 LUMO 轨道两端能够形成重叠，而亲双烯体的 LUMO 轨道同样能与双烯体的 LUMO 轨道两端形成重叠，从而实现键合。因此在相当程度上 D-A 反应被认为是一个加热作为主要推动力的反应，而光照则阻碍该反应的进行。但文献报道在 365 nm 光照下蒽与马来酸酐能够发生 D-A 反应能够发生并具有可观的收量，而这被认为是光照促使蒽形成双自由基，从而与马来酸酐发生加成 [1]。不同于一般的如丁二烯的双烯体，蒽具有更小的 HOMO 与 LUMO 能级差，而马来酸酐由于具有碳基存在一定的亲电能力，使得反应能够从多个路径进行。

现有的量子化学计算方法主要有 Hartree-Fock 方法，DFT，CI 等。Hartree-Fock 方法主要通过原子轨道的线性组合作为每一个分子轨道，并将每一次分子轨道作为均匀场引入势能函数，利用新的哈密顿量计算新一轮的分子轨道，如此往复直至收敛。完全基组定理可以推出如果使用完备基（如每个原子的所有占有和未占有的原子轨道）则可以完全描述整个体系，但由于每个轨道存在三个需要计算的维度 (x,y,z 三个自由度)，计算量过于庞大，故只能使用有限基组，此时电子与电子之间的相互关联无法通过均匀场加以描述。CI 通过引入更多的激发态部分接近无限基组的目的，具有最为理想的计算精度，但其计算量呈几何级数上升，不利于计算较大型的有机分子。而 DFT 将所有的电子看作为一个会发生相互作用的电子气，并通过创建关于电子密度的势能函数，即电子密度

泛函，来实现对所有电子进行综合的运算并考虑其相互作用，相较 Hartree-Fock 具有更小的计算复杂度，减小计算量。而 Kohn-Hohenberg 定理保证了这样的电子密度泛函理论上能够完全描述整个体系 [2]。而现实情况是目前尚未发现能在广泛领域具有非常高的精度的电子密度泛函，且不同的交换关联泛函的选择对不同的体系可能发生较大差异。在这个方面，B3LYP 作为 GGA 交换关联泛函在均匀电子气的相互作用的基础上考虑了电子密度梯度的微扰作用，在化学领域中具有广泛的应用且能够保持良好的精确度，而 6-311G 作为有限基组具有较好的描述能力。

一个稳定的状态在势能面上处于极值点，若将体系的序参量记作  $\eta$ ，则在该点应满足

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} \right) > 0 \end{cases} \quad (1)$$

而处于势能面上的马鞍点对两个自由序参量  $\eta_1, \eta_2$  满足

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta_1} \right) = \left( \frac{\partial U}{\partial \eta_2} \right) = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_1^2} \right) > 0 \\ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_2^2} \right) < 0 \end{cases} \quad (2)$$

该点往往成为反应的过渡态，而体系通过改变  $\eta_1$  来实现更低的能量。若  $\eta$  为体系的某个空间自由度，则  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} \right)$  同时表征了体系的振动能级，若  $\left( \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} \right)$  为正，则其对应的振动能隙为正值，因此可以计算能够表征该值的 Hessian 矩阵来模拟计算分子的红外光谱，通过观察其中是否含有负值的振动峰来判断其是否处在某一个过渡态。

## I. 试剂与仪器

### A. 试剂

蒽，马来酸酐，DMSO，乙酸乙酯，甲苯，二甲苯，水，二甘醇二甲醚，石油醚，KBr。

### B. 仪器

磁力加热搅拌器，电热套，旋转蒸发仪，冷却泵，100 mL 三颈烧瓶，50 mL 圆底烧瓶，100 mL 圆底烧瓶，100 mL 锥形瓶，球形冷凝管，烧杯，量筒，真空水泵，布氏漏斗，吸滤瓶，烘箱，可视熔点仪。

## II. 实验步骤

### A. 以 DMSO 为溶剂，同时改变重结晶溶剂 (DMSO-乙酸乙酯、DMSO-甲苯、DMSO-水)

#### 1. 产物制备

称量 1.08 g 马来酸酐，1.78 g 的蒽并倒入 100 mL 圆底烧瓶，倒入 20 mL 的 DMSO，接上空气冷凝管，在回流冷凝管上端连接氯化钙干燥管，采用磁力搅拌加热，持续 0.5 h，后冷却至室温。放置于冰水浴冷却 5 分钟。对混合物进行抽滤，并使用 6 mL DMSO 进行洗涤，得到粗产物 2.52 g。粗产品略带黄色，呈颗粒比较小的粉末状。

#### 2. 重结晶，DMSO-乙酸乙酯

转移 0.80 g 粗产物于 50 mL 圆底烧瓶，滴加大约 2 mL 的 DMSO，并于加热套加热至沸腾。缓慢滴加 DMSO 至所有固体溶解，保持沸腾状态 5 min 后滴加乙酸乙酯直至有白色固体产生，后再滴加 DMSO 直到固体溶解。停止加热，将圆底烧瓶室温冷却 5 分钟。对混合物进行抽滤，使用 6 mL DMSO 洗涤，得到 1.58 g 固体。于真空干燥箱进行烘干，称重结果为 0.45 g。精

炼后的产物晶型好于粗产物，呈白色片状晶体，但放在 100 °C 真空干燥箱干燥后出现了熔化现象，测试熔点不足 200 °C。

### 3. 重结晶, DMSO-水

转移 2.23 g 粗产物于 50 mL 圆底烧瓶，滴加大约 2 mL 的 DMSO，并于加热套加热至沸腾。缓慢滴加 DMSO 至所有固体溶解，保持沸腾状态 5 min 后滴加水直至有白色固体产生，后在滴加 DMSO 直到固体溶解。停止加热，将圆底烧瓶室温冷却 5 分钟。对混合物进行抽滤，使用 6 mL DMSO 洗涤，得到 1.75g 固体。于真空干燥箱进行烘干，称重结果为 1.55 g。精炼后的产物晶型明显好于粗产物，但是仍呈现略带浅黄色的片状晶体，熔点 245.1 °C。

### 4. 重结晶, DMSO-甲苯

转移 0.80 g 粗产物于 50 mL 圆底烧瓶，滴加大约 2 mL 的 DMSO，并于加热套加热至沸腾。缓慢滴加 DMSO 至所有固体溶解，保持沸腾状态 5min 后滴加甲苯未见白色固体产生，加入大约 10 mL 甲苯后观察到有极少量的甲苯沉在溶液体系的底部，并有少量的粉末状固体沉淀在甲苯相中。

## B. 以二甘醇二甲醚为溶剂，同时改变重结晶溶剂（二甘醇二甲醚-石油醚，二甘醇二甲醚-甲苯）

### 1. 产物制备

称量 5.34 g 的蒽，3.27 g 的马来酸酐，60 mL 的二甘醇二甲醚，并倒入干燥的 100 mL 三口烧瓶，搭好回流装置，在回流冷凝管上端连接氯化钙干燥管，采用磁力搅拌加热，薄层色谱法跟踪反应进程。以石油醚：乙醚 =1: 1 为展开剂，每隔 10 min 取反应液点样分析。反应约 100 min 后停止加热，稍冷，将反应液倒入有 90

mL 冷水的烧杯中，使固体产物析出。抽滤，得粗产品 9.75 g。

### 2. 重结晶, 二甘醇二甲醚-石油醚混合溶剂

转移 3.16 g 粗产物于 50 mL 圆底烧瓶，倒入少量二甘醇二甲醚，并于电热套加热至沸腾。缓慢滴加二甘醇二甲醚至所有固体溶解，继续滴加少量石油醚至出现絮状沉淀，沸腾后回加两三滴二甘醇二甲醚至浑浊消失。停止加热，移去装置，冷却至室温使结晶析出，抽滤，烘干，称重结果为 2.03 g。用熔点仪测熔点。

### 3. 重结晶, 二甘醇二甲醚-甲苯混合溶剂

转移 3.18 g 粗产物于 50 mL 圆底烧瓶，倒入少量二甘醇二甲醚，并于电热套加热至沸腾。缓慢滴加二甘醇二甲醚至所有固体溶解，继续滴加少量甲苯至出现絮状沉淀，沸腾后回加两三滴二甘醇二甲醚至浑浊消失。停止加热，移去装置，冷却至室温，开始无结晶析出，于是稍微进行旋蒸，并使用冷却泵使结晶析出，抽滤，烘干，称重结果为 0.69 g。

## C. 以二甲苯为溶剂及重结晶溶剂, KBr 为添加物

### 1. 产物制备

称量 0.224 g 的 KBr, 0.577 g 的马来酸酐，1.13 g 的蒽并倒入 100 mL 圆底烧瓶，倒入 12 mL 的二甲苯，放入 5 粒沸石，装上球形冷凝管，使用加热套加热至较为剧烈地沸腾，并持续 1.5 h，过程中一直存在淡黄色固体，后冷却至室温。放置于冰水浴冷却 5 分钟。对混合物进行抽滤，并使用 6 mL 冰的二甲苯进行洗涤，小心地去除沸石，得到粗产物 1.48 g。

## 2. 重结晶, 二甲苯

转移 0.98 g 粗产物于 50 mL 锥形瓶, 倒入 10 mL 的二甲苯, 并于加热套加热至沸腾。缓慢滴加二甲苯至所有固体溶解, 继续加热 1 min 后放置于桌面冷却至室温。放置于冰水浴冷却 5 分钟。对混合物进行抽滤, 使用 6 mL 冰的二甲苯洗涤, 放置一段时间后称量, 称重结果为 0.57 g。于真空干燥箱进行烘干, 称重结果为 0.57 g, 可认为达到恒重。

## III. 实验结果和分析

### A. 以 DMSO 为溶剂, 同时改变重结晶溶剂 (DMSO-乙酸乙酯, DMSO-甲苯, DMSO-水)

马来酸酐过量, 理论产量为 2.76 g, 反应所得粗产品产率为  $2.52/2.76 \times 100\% = 91.3\%$ , 说明 DMSO 作为反应溶剂能够获得较好的粗产品收率, 一方面可能是由于 DMSO 的沸点较高, 无形中提升了反应的温度, 另一方面可能是产物在 DMSO 中的溶解性较好, 体系比较分散, 促进了反应的正向进行。重结晶阶段, 以 DMSO-水混合溶剂进行重结晶时, 产率为 59.3%, 平均熔点 245.1 °C。以 DMSO-乙酸乙酯混合溶剂进行重结晶时, 产率为 51.4 %, 熔点小于 200 °C。从结果可以发现水作为不良溶剂明显效果好于作为中性溶剂的甲苯和乙酸乙酯, 尽管能够获得比较良好的产率, 但是在纯度方面还是有所欠缺。一方面猜测是水作为不良溶剂, 产物在其中溶解性很小, 因此滴几滴水就会导致大量的晶体析出, 影响了晶体的成型。另一方面, 产物在乙酸乙酯和甲苯中都有少量的溶解, 使得甲苯和乙酸乙酯并不是最理想的不良溶剂, 在降低了产率的同时, 也为晶体的析出增加了困难。

### B. 以二甘醇二甲醚为溶剂, 同时改变重结晶溶剂 (二甘醇二甲醚-石油醚, 二甘醇二甲醚-甲苯)

马来酸酐过量, 理论产量为 8.28 g, 反应所得粗产品产率为  $9.75/8.28 \times 100\% = 117.8\%$ , 产率太高是因为此时的粗产品未烘干, 存在大量水分, 同时粗产品中含有大量杂质。在薄层色谱法跟踪反应时, 20 min 时葱的点颜色较深, 30 min 时葱明显变浅, 90 min 时的葱还有颜色, 100 min 时发现几乎不可见, 于是选择停止加热。

以二甘醇二甲醚-石油醚混合溶剂进行重结晶时, 产率为  $2.03/8.28 \times 100\% = 24.5\%$ , 三次熔点仪测得结果为: 263.8-265.0 °C, 263.4-264.6 °C, 263.5-264.4 °C。以二甘醇二甲醚-甲苯混合溶剂进行重结晶时, 产率为  $0.69/8.28 \times 100\% = 8.3\%$ , 三次熔点仪测得结果为: 263.8-264.3 °C, 264.0-264.1 °C, 264.2-264.7 °C。对比可知, 以二甘醇二甲醚为良性溶剂时, 以石油醚为不良溶剂的重结晶收率明显高于甲苯。从熔程看, 以甲苯为不良溶剂时的重结晶纯度高于石油醚, 二者熔点均比理论值 262.2-262.5 高, 可见仍存在一定杂质。综上, 若希望提高纯度, 可选择以甲苯为不良溶剂; 当希望提高收率时, 以石油醚为不良溶剂, 同时石油醚会比甲苯更加安全。

### C. 以二甲苯为溶剂,KBr 为添加物

葱过量, 理论产量为 0.631 g, 反应所得产品产率为  $0.57/0.631 \times 100\% = 90.3\%$ , 测得两次熔点范围为 262.9-263.4 °C, 263.3-263.9 °C. 相较他组有着更高的产率, 与二甲苯作为溶剂、KBr 为添加物应具有密切联系。二甲苯作为芳香族化合物, 与葱具有良好的  $\pi-\pi$  堆叠作用, 有效降低了葱的 LUMO 轨道, 并增加了葱的溶解度而对加成产物作用相对较小, 使得在重结晶过程中有一定的对加成产物的选择性。二甲苯较强的挥发性与产物的较弱结合能力同样使重结晶产物更易被干燥, 并拥有更好的熔点测试结

果。另一方面，二甲苯具有的较高沸点保证了该反应能在较高温度下进行，其具体探讨在理论计算模块中给出。

KBr 作为添加剂有如下可能的作用：

- 通过引入固体促进加成产物结晶；
- 增强极性，减少加成产物在二甲苯中的溶解度；
- 提高马来酸酐的 HOMO 能级，使其亲葱的能力加强。

使用乙酸乙酯为展开剂进行 TLC 分析反应体系中的液体分离得到两个斑点，分别能与葱和马来酸酐标准物相对应，因此有理由认为 KBr 促进反应产物结晶存在一定可能。粗产物中并不均匀的晶体分布，即淡黄色固体与纯白色晶体相互混杂，佐证了其可能性的存在。

考虑到马来酸酐具有一定的亲电加成能力，想象如下极端情况：溴离子与马来酸酐发生亲核进攻形成烯醇负离子结构，使双键对应电子密度增加。类似于共振式对体系的影响，马来酸酐中的双键在  $\text{Br}^-$  的环境下也应有所加强，相对应的为 HOMO 能级的提升，使马来酸酐与葱的 HOMO 轨道能级与 LUMO 轨道能级更为接近，促进电子发生迁移成键。或者可以解释为 KBr 的存在导致的溶液的极性增强，体系的哈密顿量发生了改变，使得其中的分子的特征能级发生了改变，而由于马来酸酐有着更强的极性，对外界势能函数的变化更为敏感，使得能级分布的变化相较葱更为激烈，提高了 HOMO 能级。同时电子密度的提高可以加强马来酸酐与葱的  $\pi$  轨道的重叠，而 Fermi's Golden Rule，即

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho \quad (3)$$

说明了当两个轨道， $|f\rangle$  及  $|i\rangle$ ，之间有更高的重叠时有着更高的跃迁概率 [3]，从而降低活化能并加快反应速率。

化合物	稳定化能/Hartree	焓/Hartree	自由能/Hartree	最低振动频率/cm <sup>-1</sup>
葱	-539.323	-539.313	-539.358	93.26
马来酸酐	-379.200	-379.194	-379.230	167.57
产物	-918.539	-918.524	-918.581	53.14
过渡态	-918.490	-918.474	-918.532	-425.13

TABLE I. 使用 Gaussian 16, B3LYP 泛函及 6-311G 基组优化并计算各化合物得到的结果，其中各热力学函数为热力学标准状态下的结果。

综合而言，使用二甲苯为溶剂，KBr 为添加剂进行的反应获得了最高的产率，同时其极其简便的操作及简单的流程使更大规模的反应成为了可能。

#### D. 理论计算

利用 Gaussian 16 以 Opt-Freq 方法可同时对分子结构进行优化及求得其光谱、能量数据。图 3 清楚地表明了计算结果与单晶衍射结果的一致性，说明了这样的计算结果具有一定的可信度。使用 B3LYP 电子密度泛函及 6-311G 基组对各化合物及过渡态进行计算得到表 I。由此可得反应的活化能为 0.033 Hartree[4]，即 84.66 kJ/mol。由于该反应为二级反应，若将反应标记为  $A + B \longrightarrow C$ ，则反应速率满足

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A c_B \quad (4)$$

反应半衰期满足

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{k} \quad (5)$$

另一方面，利用阿伦尼乌斯公式

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

可计算得到 125 °C 时体系的  $k$  相较 25 °C 时增大一千倍，考虑到在 25.2 °C 时该反应的  $k$  在  $10 \sim 70 \text{ } 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  [5] 之间，若认为反应物浓度相近，取 0.002 mol/12 mL，可算得反应的半衰期为 85.7 ~ 600 s，完成 90 % 所需时间为 12.9 ~ 90 min，而在 125 °C 下反应时间能控制在 5.4 s 以内。自然这样的计算或许并非符合实际，但升高温度带来的效应仍然是可观的。

利用计算得到的吉布斯自由能可算得在标准状态下反应的理想产率是 93.5%，非常接近使用二甲苯为溶剂、KBr 为添加物进行反应时得到的产率，部分说明了这样的方式的优越性。

#### IV. 结论

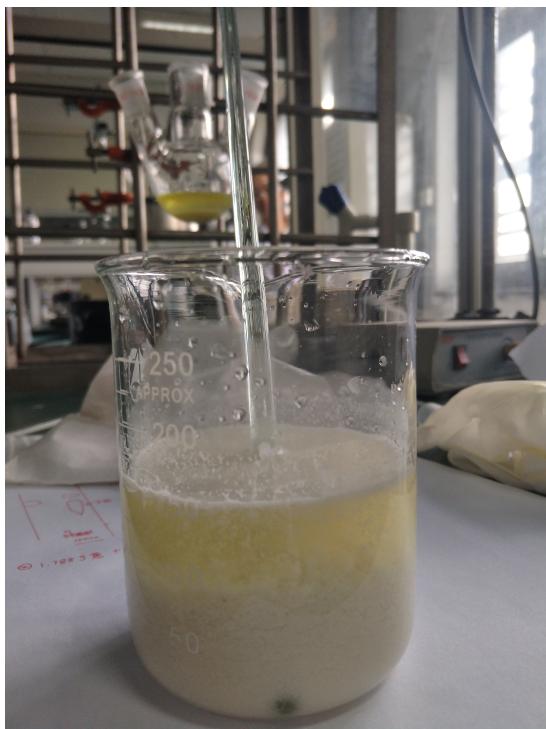
综合而言二甲苯作为溶剂及重结晶试剂，KBr 作为添加物有着非常接近理论值的产率并有着

非常理想的熔点和极其简便的操作流程，值得在实验室中进行推广，相比较之下使用 DMSO 或二甘醇二甲醚则有着诸多难以克服的缺点；溶剂化效应及温度被猜测为是影响该反应的最主要的两项因素，溶剂化效应同时也影响重结晶过程，造成结果的差异。

- 
- [1] J. Simons, Transactions of the Faraday Society **56**, 391 (1960).
  - [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
  - [3] P. A. M. Dirac, Proc. roy. soc. a **114**, 243 (2001).
  - [4] 1 hartree = 27.2114 eV = 2565.5 kJ/mol.
  - [5] L. J. Andrews and R. M. Keefer, Journal of the American Chemical Society **77**, 6284 (1955).

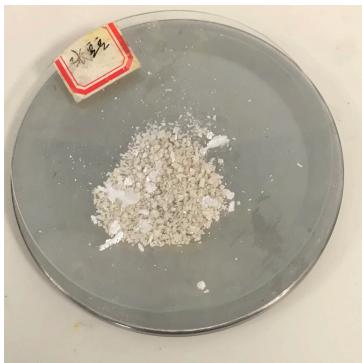


(a) 反应装置



(b) 粗产物结晶过程

FIG. 1. 以二甘醇二甲醚为溶剂进行反应时的实验照片

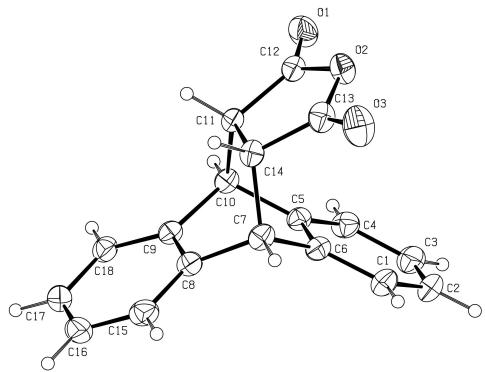


(a)粗产物样貌

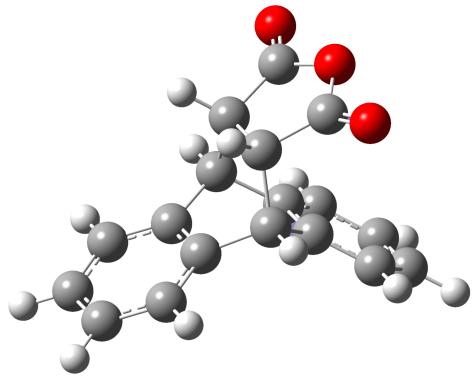


(b)重结晶产物样貌

FIG. 2. 以二甲苯为溶剂进行反应时的实验照片



(a) 单晶衍射结果



(b) 计算模拟结果

FIG. 3. 单晶衍射和计算模拟对加成产物的结构分析结果的比较

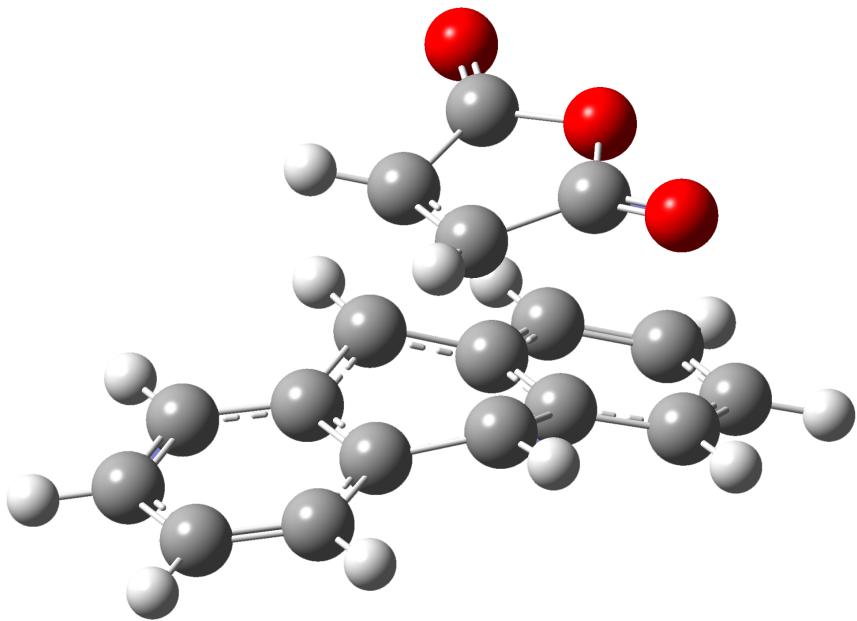


FIG. 4. 计算模拟得到的过渡态结构