

2005 年第 37 屆國際化學奧林匹亞實作競賽

試題參考題解與評分標準

周進洋* 楊慶成* 蔡文亮* 邱鴻麟* 蘇政宏**

第 37 屆 IChO 學術委員會

*國立高雄師範大學

**高雄市立高雄女子中學

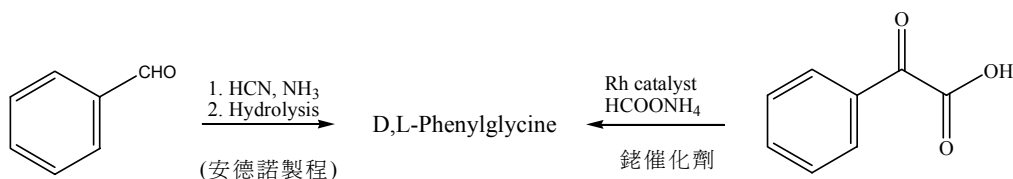
實作部分

實驗 1

D,L-苯基胺基乙酸(D,L-Phenylglycine)之合成及其光學分離

苯基胺基乙酸(phenylglycine)的其中一個對掌體是製備 β -內醯胺(β -lactam)抗生素的重要原材料。工業上製備光學活性的苯基胺基乙酸是採用安德諾製程(Andeno process)。起始物苯甲醛(benzaldehyde)先跟 HCN / NH₃ 反應，然後進行水解反應就能得到消旋的 D,L-苯基胺基乙酸。而所要的掌性苯基胺基乙酸可經由(+)-樟腦磺酸[(+)-CSA] 分割獲得。

反應式：



Benzaldehyde
(苯甲醛)

D,L-phenylglycine
(D,L-苯基胺基乙酸)

Benzoylformic acid
(苯甲羧基甲酸)

在本實驗中你將採用另一種稱為還原胺化法來合成消旋的 D,L-苯基胺基乙酸，在鉑金屬的催化作用下，可將苯甲羧基甲酸反應成 D,L-苯基胺基乙酸，而消旋的 D,L-苯基胺基乙酸再和(+)-CSA 在水中進行分割。在 25 °C 的條件下，D-苯基胺基乙酸 · (+)-CSA 鹽的溶解度是每 100 克水可溶解 5.75 克(5.75 g/100g H₂O)，而 L-苯基胺基乙酸 · (+)-CSA 鹽的溶解度是每 100 克水可溶解 150 克以上(>150 g/100g H₂O)。非鏡像異構物的化學產率和光學純度將被測定。

實驗步驟 (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

注意：在實驗 1 的所有操作過程你都必須戴上橡膠手套

階段 1 D,L-苯基胺基乙酸(D,L-phenylglycine)的製備

以下這些已秤好的藥品可直接使用，不必再秤重：

苯甲羧基甲酸(Benzoylformic Acid)；甲酸銨鹽(Ammonium Formate)；銻催化劑(Rh Catalyst)；(+)-樟腦磺酸，[(+)-CSA] ((+)-camphorsulfonic acid [(+)-CSA])

1. 將一磁石放入 50 mL 圓底瓶，在室溫下依序再加入事先秤好(大約 1.80 克，精確的重量會標示在你的樣品瓶，將重量寫在答案紙上並請實驗室助教確認)的苯甲羧基甲酸(注意：有刺激性，勿接觸皮膚)，7.57 克的甲酸銨鹽(HCO_2NH_4)，37.2 毫克的銻催化劑(注意：銻催化劑包在秤量紙內，並置於塑膠袋中，小心取出)和 22 mL 已配好(pre-mixed)之溶劑。
2. 在瓶口處裝上冷凝管(使用鐵氟龍套子，從較小一端剪掉 1 公分，密合度較好)，並以血清塞蓋在冷凝管上。爲了平衡壓力，在加熱之前將一支針插過血清塞。將整個裝置夾緊在加熱攪拌器固定桿上。將圓底瓶放入熱水槽(熱水由大會提供)並適度攪拌反應混合物。(注意：溶劑採空氣冷凝，所以冷凝管不用導入冷凝水)。調整加熱攪拌器，以便能將熱水槽的水溫確實控制在 68 至 72 °C 之間。
3. 當產物開始沉澱時，混合物溶液會變成混濁，而其顏色則由淡黃色轉變成深綠色(大約需要 25 ~ 35 分鐘)。此時必須移走熱水槽，並繼續在水浴(室溫)攪拌 10 分鐘。
4. 加入 15mL 的去離子水並攪拌 10 分鐘。
5. 將其中較大的(貼有學生編號的)玻璃抽氣漏斗(fritted glass funnel)秤重並請實驗室助教確認。以磁石吸取棒將磁石吸走，在減壓條件下(循環抽氣裝置)經由玻璃抽氣漏斗收集產物。以乙醇(每次 10 mL)徹底清洗固體，共四次。每次清洗時，**要移除循環抽氣裝置的負壓**，當加入乙醇時，以玻璃棒輕撥固體，然後再接上循環抽氣裝置。
6. 爲了快速乾燥，你必須將產物分散在玻璃抽氣漏斗內。將玻璃抽氣漏斗交給實驗室助教乾燥。在 100 °C 的烘箱內乾燥產物 1.5 小時。

在乾燥過程，你可以開始進行實驗 2(分析實驗)，你的產物乾燥好了時，會通知你。實驗 1 的階段 2 至少需要 1 小時。

7. 將乾燥好了產物[(D,L)-苯基胺基乙酸]稱重，寫下數據並計算化學產率(以開始的苯甲羧基甲酸為準)，請實驗室助教確認所稱的重量。產物的純度將以 $^1\text{H NMR}$ 測定。將產物放入樣品瓶(貼有藍色標籤供 $^1\text{H NMR}$ 用，附學生編號)並交給實驗室助教。你會同時收到一包全新的 D,L-苯基胺基乙酸供階段 2 使用。

階段 2 以(+)-樟腦磺酸[(+)-CSA]光學分割 D,L-苯基胺基乙酸

1. 將磁石和已秤好的 D,L-苯基胺基乙酸(確實重量會標在樣品瓶，將它寫在答案紙上並請實驗室助教確認)放入 25 mL 的圓底瓶。記下真正的使用量。放入已秤好的(+)-樟腦磺酸[(+)-CSA](1.80 克)。將裝置夾好在加熱攪拌器固定柱上，加入去離子水(4mL)並將圓底瓶放入熱水槽，加熱至 90°C 至 100°C 之間，保持在這一溫度 10 分鐘，直到溶液澄清為止。
2. 移走熱水槽，讓溶液冷至室溫 10~15 分鐘。以血清塞蓋住圓底瓶，並在冰浴(保利龍盒)冷卻 15 分鐘，結晶應該會在約 20 分鐘內出現。假如不結晶，你可以向助教索取結晶種子，以誘發結晶。
3. 將其中一個較小的(貼有學生編號的)玻璃抽氣漏斗稱重並請實驗室助教確認所稱的重量，在減壓條件下以玻璃抽氣漏斗收集產物。以冰冷的蒸餾水徹底清洗二次(每次 5 mL)。
4. 將玻璃抽氣漏斗交給實驗室助教乾燥。產物將在 100°C 的烘箱內乾燥 20 分鐘，乾燥好了時會通知你。將產物稱重並請實驗室助教確認，記下數據並計算化學產率(以開始的 D,L-苯基胺基乙酸為準)。
5. 非鏡像異構物的光學純度測定，大會會以精密的旋光儀測定。將乾燥好的產物放入樣品瓶(桃紅色供 $[\alpha]_{\text{D}}$ 使用，附學生編號)，並將它交給實驗室助教。大會將取出一適當量的產物(0.055 ~ 0.065 克)來測量光學純度。

對那些無法準時完成該步驟的學生，大會將(從玻璃抽氣漏斗)秤出光學分割後的產物重量。但是必須扣 15 罰分。

實驗 1 D,L-苯基胺基乙酸(D,L-Phenylglycine)之合成及其光學分離

總分：100 分

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	Σ
配分	25	15	25	5	30	100
得分						

階段 1 D,L-苯基胺基乙酸(D,L-phenylglycine)的製備

1-1

實驗室助教確認與簽名

所使用的苯甲羰基甲酸的重量：_____g

_____g/

玻璃抽氣漏斗的重量：_____g

_____g/

完全乾燥後：

產物重 + 玻璃抽氣漏斗重：_____g

_____g/

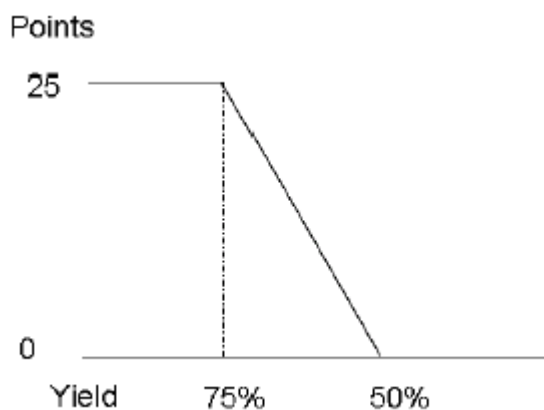
[烘乾秤重至重量幾乎沒有改變 (0.01g)].

得到的 D,L-苯基胺基乙酸重量：_____g

產率：_____%

計算產率 (以%產率表示；列出計算步驟).

評分標準：



我們將再次確認計算的結果，計算錯誤扣 5 分，並採用正確的產率來計分。

1-2

交回產物 (裝入貼著藍色標籤的瓶子).

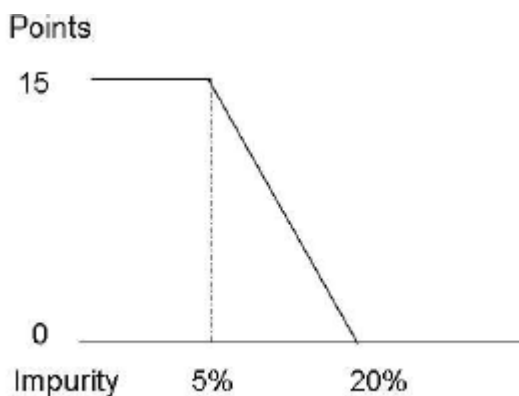
學生簽名： _____

實驗室助教簽名： _____

[主辦單位將取大約 (0.01g) 的產物來進行 ^1H NMR 光譜分析]

評分標準：

不純物可能來自甲酸銨鹽或其他副產物。根據試作結果，大部分的學生在本題都可以得到 15 分。



階段 2 以(+)-樟腦磺酸[(+)-CSA]光學分割 D,L-苯基氨基乙酸

1-3

實驗室助教確認與簽名

所使用的 D,L-苯基氨基乙酸重量： _____g

g/

玻璃抽氣漏斗的重量： _____g

g/

完全乾燥後：

產物重 + 玻璃抽氣漏斗重： _____g

g/

[烘乾秤重至重量幾乎沒有改變 (0.01g)].

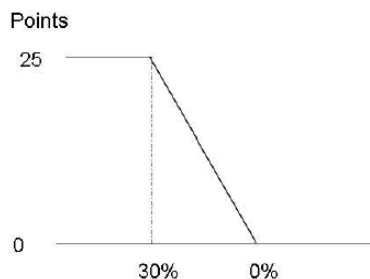
光學分割的苯基氨基乙酸 • (+)-樟腦磺酸鹽重量： _____g

產率： _____%

計算產率 (以%產率表示; 列出計算步驟).

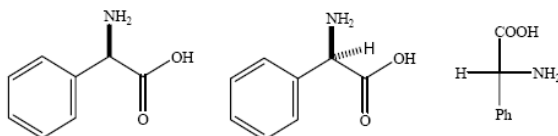
評分標準：

我們將再次確認計算的結果，計算錯誤扣 5 分，並採用正確的產率來計分。



1-4

畫出光學分割的苯基胺基乙酸之絕對立體化學結構。



如果化學結構正確但沒有標示立體化學，得 1 分。

1-5

主辦單位將測量光學分割的苯基胺基乙酸• (+)-樟腦磺酸鹽的旋光度。

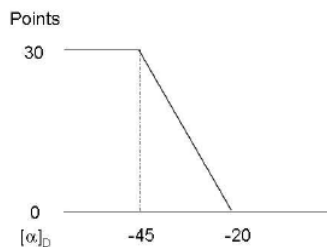
交回產物 (裝入貼著桃紅色標籤的瓶子)。

學生簽名： _____

實驗室助教簽名： _____

[主辦單位將取大約(0.055 ~ 0.065g)的產物來進行旋光純度的測量]

評分標準：



對於無法在比賽時間內完成實驗的學生，主辦單位將從玻璃抽氣漏斗秤出他的光學分割後產物重量。但是必須扣 15 罰分。

實驗 2

鑑定未知無機樣品

注意

- (1)本實作測驗是一種“點滴辨識法”。你可以用調色盤或黑色薄膜(用於白色沉澱測驗)進行實驗。
- (2)請用下列器材表和試劑表檢查所有的項目。
- (3)請利用隨未知樣品所附的未知樣品清單小心檢查未知樣品編號。
- (4)每一個未知溶液的體積約為 1.5 mL (約 30 滴)。不再提供額外的試劑或樣品。
- (5)在將你的答案寫在答案紙格內之前必須確認你的結果。
- (6)確認關閉電池盒的開關。
- (7)每一個正確的鑑定得 8 分。

引言

在你的塑膠袋中有 12 個未知樣品：9 個裝在滴管的未知溶液和 3 個裝在小試劑瓶的未知固體。所有未知樣品都以 3 位數碼編號。請依未知樣品清單小心檢查未知樣品編號，然後在清單上寫下你的學生編號和姓名(清單隨附於你的未知樣品)。每一個樣品瓶裝有約 20 mg 單一種結晶或粉末的純化合物。每一支滴管裝有約 1.5 mL 單一種溶於水的純化合物。未知溶液的濃度範圍為 0.05 到 0.5 M (mol/L)。

未知樣品如下：

HCl	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ SCN
NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃	BaCl ₂	K ₄ Fe(CN) ₆

注意

- (1)有兩組重複的未知樣品。
- (2)上列結晶物的化學式省略水合的 H₂O。

在你的實驗台上，有一個塑膠籃裡面裝有此實驗用的器材，未知樣品和試劑。

器材表

器材	數量	器材	數量
電極(鉑線)	1	電極(金線)	1
電池盒	1	電池	2
調色盤	1	黑色薄膜(圓形)	1

剪刀	1	滴管 (1 mL)	5
咖啡攪拌匙	2		

試劑表

試劑	濃度	試劑	濃度
KI	0.1M	pp (酚酞)	0.01%
FeCl ₃	0.1M	澱粉溶液	0.01%

2-1 利用提供的四種試劑和未知樣品相互反應及簡易的電解裝置鑑定未知樣品，並將你的答案(3 位數編號)寫在答案紙的空格中。

注意

當你完成你的工作，請將兩個電極（鉑線和金線）和兩個電池分別放回原先的塑膠袋，然後將所有器材和試劑(包括未知樣品)放回原先的地方(放在塑膠籃中)。

2-2 在這個實作工作，你做了一系列的測驗鑑定(或確認)未知物。寫出反應的化學方程式。

A. 寫出能夠幫助你確認 ZnCl₂ 未知樣品的電解方程式。

B. 寫出一個如何清除電極上 Zn 沉積物的方程式(限於使用本實驗所提供的材料)。

實驗 2 鑑定未知無機樣品

總分：100 分

	2-1	2-2	Σ
配 分	96	4	100
得 分			

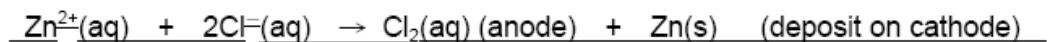
2-1

未知樣品	樣品編號**	未知樣品	樣品編號**	未知樣品	樣品編號**
HCl	_____, _____	H ₂ SO ₄	_____, _____	NH ₄ SCN	_____, _____
NaOH	_____, _____	BaCl ₂	_____, _____	K ₄ Fe(CN) ₆	_____, _____
Na ₂ CO ₃	_____, _____	ZnCl ₂	_____, _____		
Na ₂ SO ₃	_____, _____	H ₂ O ₂	_____, _____		

**如果有重覆的樣品，可填入第二欄。

2-2

A. 寫出能夠幫助你確認 ZnCl₂ 未知樣品的電解方程式。



B. 寫出一個如何清除電極上 Zn 沉積物的方程式(限於使用本實驗所提供的材料)。

