

2005年第37th (台灣台北) 國際化學奧林匹亞競賽

【實驗試題與參考題解】

* 周進洋教授、楊慶成教授、蔡文亮教授、邱鴻麟副教授、#蘇政宏老師等譯

* 國立高雄師範大學#高雄市立高雄女子中學

Tuesday, 19 July 2005 重要注意事項

- 進入實驗室前，你拿到的塑膠袋是實驗2所用的未知樣本，將其放入你實驗桌上之塑膠籃中，以後再使用。
- 在實驗室中，一定要帶安全眼鏡。
- 在實驗室中，不得吃任何的東西。
- 進入實驗室時，認明安全沖浴設備在的地方。
- 要注意實驗室安全，行為不得妨礙他人，並且要保持實驗器材和實驗桌的清潔。如果有任何的問題，立刻向實驗室輔導員反應。
- **當開始訊號響起，才可以開始實驗。**
- 實驗時間為5小時，包含將實驗結果紀錄於答案紙上。實驗結束前30分鐘，會有訊號。當結束訊號出現時，一定要停止所有的動作。如果五分鐘後，你沒有停止，你的資格將被取消，分數為零分。
- **實驗競賽有兩個實驗題目。為了有效的利用時間，你必須先做有機實驗，直到實驗試卷上提示你應該開始分析實驗。最後完成有機實驗第二部分，有機實驗第二部分最少需要一個小時。**
- 只可用大會所提供的筆和計算機。
- 在答案紙上，寫下你的姓名和號碼(號碼在你的名牌後面)。
- 所有的答案要寫在答案紙上的指定格子中。寫在其他地方的答案，不予計分。不要在答案紙後面寫任何的東西，如果你需要多的紙張，向實驗室輔導員要。
- 當你完成實驗，將寫好的答案紙放入大會所提供的信封中，只有信封中的答案會被評分。
- 只有被允許時，你才可以離開實驗室。
- 只可以使用大會所提供之器材作實驗。
- 一共有5頁答案紙，其中4頁是有機，1頁是分析。
- 大會提供4張空白計算紙。如果你有需要，可再多要。
- 如果你需要英文版的試題，可向實驗室輔導員要。

廢棄化學藥品和玻璃器材的處理

在實驗室中有三個廢棄物筒，一個是裝有機廢棄物，一個是裝固體廢棄物，一個是裝破掉的玻璃。

保持清潔

保持你的實驗區域的清潔。當你完成實驗後，用濕的紙巾將實驗桌擦乾淨。

有機合成(Organic synthesis)

器材清單

器材	數量	器材	數量
加熱攪拌器	1	秤量紙	10
磁石	2	樣品瓶(20mL) (藍色標籤貼有你的學生編號， 給 $^1\text{H NMR}$ 用)	1
磁石吸取棒	兩人共用	樣品瓶(20mL) (桃紅色標籤貼有你的學生編號， 給 $[\alpha]_D$ 用)	1
抽氣幫浦	兩人共用	玻璃棒	1
夾子	3	藥杓	2
溫度計	1	血清塞	2
吸管	5	水槽(不鏽鋼材質)	1
吸球	2	冰浴(保麗龍盒)	1
刻度量筒(10mL)	1	針	1
刻度量筒(25mL)	1	裝有去離子水的洗瓶	1
圓底瓶(25mL)	1	手套(棉花)	1 雙
圓底瓶(50mL)	1	橡膠手套	
玻璃抽氣漏斗(50mL) (已貼有你的學生編號)	1	瓶子固定器	1 pc
玻璃抽氣漏斗(70mL) (已貼有你的學生編號)	1	紙巾	1 捲
附橡膠墊之過濾瓶(250mL)	1	衛生紙	1 盒
冷凝管	1	玻璃漏斗	1
冷凝管之鐵氟龍套子 (從較小一端剪掉 1 公分，密合度會較好)	1	燒杯(800mL)	1
安全眼鏡	1	燒杯(400mL)	1

藥品清單(Chemical list)

藥品	分子式	分子量	數量	危險敘述	安全敘述
乙醇	C_2H_5OH	46.07	50 mL	11	7-16
已配好之溶劑 乙二醇：乙醇 (2:9)	$(CH_2OH)_2$	-	50 mL	22	-
苯甲羰基甲酸	$C_8H_6O_3$	150.13	寫在樣品瓶上	36/37/38	26-28-36
甲酸銨鹽	HCO_2NH_4	63.06	7.57 g	36/37/38	26-36
D,L-苯基氨基乙酸	$C_8H_9NO_2$	151.16	寫在樣品瓶上 (會在階段2提供)	-	22-24/25
五甲基環戊二烯銦(III)氯化物,二聚物 Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III) chloride, dimer	$[(CH_3)_5C_5RhCl_2]_2$	-	37.2 mg	20/21/22, 36/37/38	26, 36
(1S)-(+)-樟腦磺酸 (+)-(CSA)	$C_{10}H_{16}O_4S$	232.30	1.80 g	34	26-36/37/39-45

危險敘述

R 11	高度可燃。
R 20	吸入有害。
R 22	吞食有害。
R 25	吞食有毒。
R 31	接觸酸釋放毒性氣體。
R 32	接觸酸釋放劇毒氣體。
R 34	造成灼傷。
R 35	造成嚴重灼傷。
R 36	刺激眼睛。
R 37	刺激呼吸系統。
R 38	刺激皮膚。
R 40	可能有不可回復的損傷。
R 41	嚴重損傷眼睛的危險。
R 43	可能引起皮膚接觸過敏。
R 50	對水中生物極毒。
R 52	對水中生物有害。
R 53	在水中環境可能造成長期不利的效應。

複合危險敘述

R 20/21/22	吸入，與皮膚接觸和吞食有害。
R 36/37/38	刺激眼睛，呼吸系統和皮膚。

安全敘述

S 7	保持容器緊閉。
S 13	遠離食物，飲料和動物食品。
S 16	遠離引火源-禁煙。
S 22	勿吸入塵埃。
S 23	勿吸入氣體/煙霧/蒸氣/氣霧。(製造商註明適當的語彙)。
S 23.2	勿吸入蒸氣。
S 24	避免與皮膚接觸。
S 26	如果接觸眼睛，用大量水沖洗並馬上尋求醫療。
S 28	與皮膚接觸後，馬上用大量肥皂泡沫清洗。
S 30	本物品勿加水。
S 36	穿戴適當的保護衣服。
S 37	穿戴適當的手套。
S39	帶護目鏡或面罩。
S 41	如果著火和/或爆炸不要呼吸煙霧。
S 45	如果發生意外或你感覺不適，尋求醫療(標示可能地點)。
S 60	此物質和容器必須以有害廢棄物處理。
S 61	避免釋放到環境。參考特別指示/安全數據表。

複合安全敘述

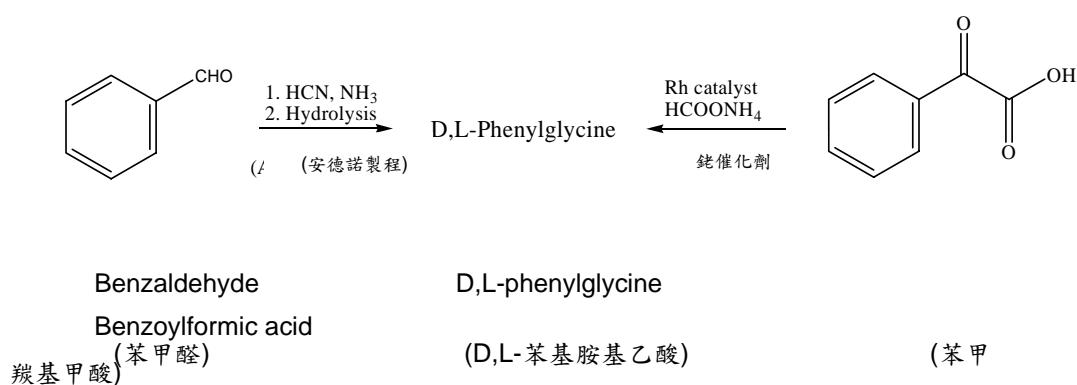
S 24/25	避免與皮膚和眼睛接觸。
S 36/37/39	穿戴適當的保護衣服，手套和護目鏡或面罩。
S 36/37	穿戴適當的保護衣服，手套。
S 37/39	穿戴適當的手套和護目鏡或面罩。

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：



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，在銨金屬的催化作用下，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：

苯甲羰基甲酸(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)的苯甲羰基甲酸(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。為了平衡壓力，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. 為了快速乾燥，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]秤重，寫下數據並計算法學產率(以開始的苯甲羰基甲酸為準)，請實驗室助教確認所秤的重量。產物的純度將以 ^1H NMR 測定。將產物放入樣品瓶(貼有藍色標籤供 ^1H 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。

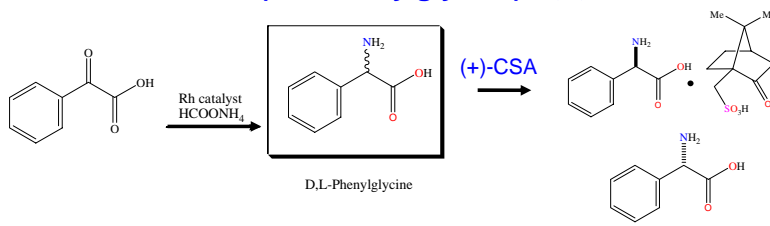
階段 2 以(+)-樟腦磺酸[(+)-CSA]光學分割 D,L-苯基氨基乙酸

1. 將磁石和已秤好的 D,L-苯基氨基乙酸(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)玻璃抽氣漏斗秤重並請實驗室助教確認所秤的重量，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。將產物秤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-苯基氨基乙酸為準)。
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 $[\alpha]_D$ 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。

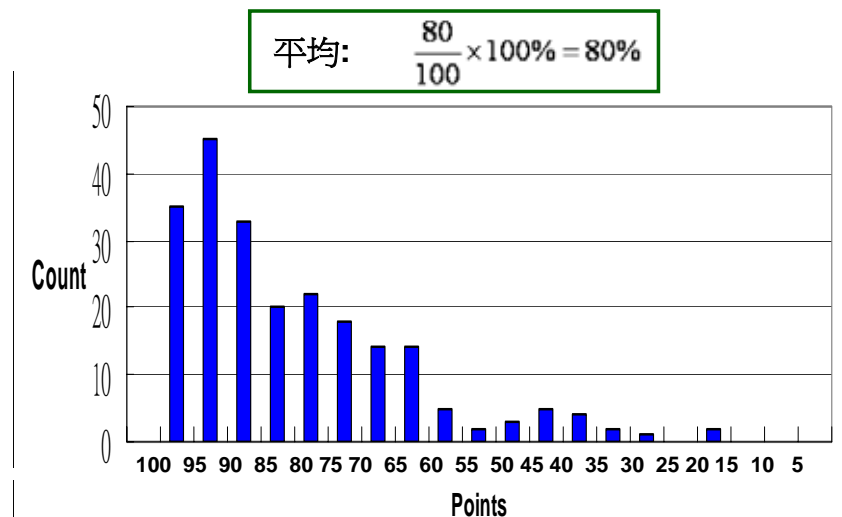
對那些無法準時完成該步驟的學生，大會將(從玻璃抽氣漏斗)秤出光學分割後的產物重量。

但是必須扣 15 罰分。

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



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



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。

Introduction

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 單一結晶或粉末的純化合物。每一支滴管裝有約 1.5 mL 單一溶於水的純化合物。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%

危險和安全敘述

格式化: 字型: 11 點, 字型色彩: 黑色

化學藥品	化學式	危險敘述	安全敘述	
鹽酸	HCl	36/37/38	26	
硫酸	H ₂ SO ₄	35	26-30-45	
氫氧化鈉溶液	NaOH	35	26-36/37/39-45	格式化: 字型色彩: 黑色
過氧化氫(雙氧水)溶液	H ₂ O ₂	22-41	26-39	格式化: 字型色彩: 黑色
碳酸鈉溶液	Na ₂ CO ₃	36	22-26	格式化: 字型色彩: 黑色
氯化鋇溶液	BaCl ₂	20-25	45	格式化: 字型色彩: 黑色
亞硫酸鈉溶液	Na ₂ SO ₃	31-36/37/38	26-36	格式化: 字型色彩: 黑色
氯化鋅溶液	ZnCl ₂	22-34-50/53	26-36/37/39-45-60	格式化: 字型色彩: 黑色
六氰鐵(II)酸鉀溶液	K ₄ Fe(CN) ₆	32	22-24/25	格式化: 字型色彩: 黑色
硫氰酸銨溶液	NH ₄ SCN	20/21/22-32-52/53	13-61	格式化: 字型色彩: 黑色
氯化鐵(III)(固體)	FeCl ₃	22-34	26-36/37/39-45	格式化: 字型色彩: 黑色
碘化鉀(固體)	KI	-	22-24/25 *	格式化: 字型色彩: 黑色
澱粉溶液	-	-	-	格式化: 字型色彩: 黑色
酚酞指示劑		40	36/37	格式化: 字型色彩: 黑色

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 $ZnCl_2$ 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 作者
鑑定未知無機樣品



實驗2
鑑定未知無機樣品

平均: $\frac{71.87}{100} \times 100\% = 71.87\%$

