

37-я Международная Химическая Олимпиада

Тайбей, Тайвань

Экспериментальный тур

Вторник, 19 июля 2005 г.

Органический синтез

Список оборудования

Оборудование	Кол-во	Оборудование	Кол-во
Штатив с магнитной мешалкой и нагревателем	1	Калька для взвешивания	10
Белый магнитик для мешалки	2	Пузырек для образца (20 мл) (голубая этикетка с Вашим кодом и надписью «¹H NMR»)	1
Тефлоновая палочка для извлечения магнитика	Одна на двоих	Пузырек для образца (20 мл) (розовая этикетка с Вашим кодом и надписью «[α]_D»)	1
Установка для фильтрования под вакуумом	1	Стеклянная палочка	1
Лапки для штатива	3	Шпатель	2
Термометр	1	Резиновая заглушка серого цвета	2
Пипетка Пастера	5	Водяная баня из нержавеющей стали	1
Маленькая резиновая груша для пипетки	2	Ледяная баня (пенопластовая коробка)	1
Мерный цилиндр (10 мл)	1	Игла от шприца (needle)	1
Мерный цилиндр (25 мл)	1	Промывалка с деионизированной водой	1
Круглодонная колба (25 мл)	1	Перчатки (хлопок)	1 пара
Круглодонная колба (50 мл)	1	Перчатки (резиновые)	1 пара
Стеклянная воронка с пористым фильтром (50 мл) (имеет наклейку с Вашим кодом)	1	Синяя подставка для круглодонной колбы	1
Стеклянная воронка с пористым фильтром (70 мл) (имеет наклейку с Вашим кодом)	1	Бумажные полотенца	1 рулон
Колба Бунзена для фильтрования (250 мл) с резиновым уплотнителем для фильтра	1	Коробка с бумажными салфетками (Kimwipes)	1 упаковка
Обратный холодильник	1	Стеклянная воронка	1
Тефлоновая уплотнительная трубочка для холодильника (Если она окажется слишком длинной, Вы можете отрезать до 1 см от более узкого конца)	1	Стакан (800 мл)	1
Защитные очки	1	Стакан (400 мл)	1

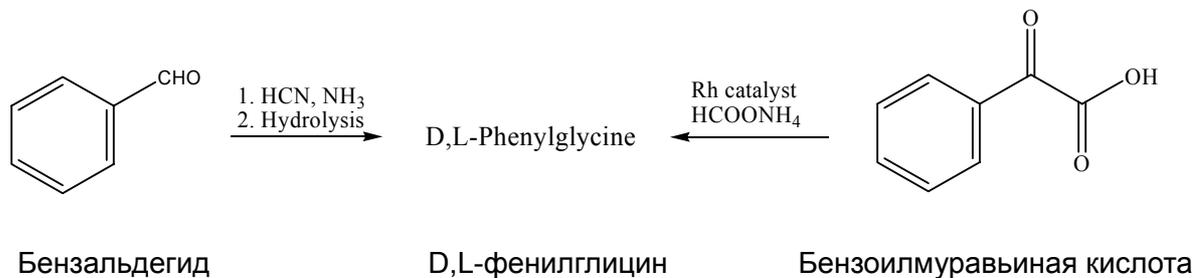
Список реактивов

Название	Формула	Формульная масса	Количество
Этанол (Ethanol)	C_2H_5OH	46.07	50 мл
Смесь растворителей этиленгликоль:этанол (2:9) (Premixed solvents)	$(CH_2OH)_2/C_2H_5OH$	-	50 мл
Бензоилмуравьиная кислота (Benzoylformic acid)	$C_8H_6O_3$	150.13	Масса указана на этикетке пузырька
Формиат аммония (Ammonium formate)	HCO_2NH_4	63.06	7.57 г
D,L-фенилглицин (D,L-phenylglycine)	$C_8H_9NO_2$	151.16	Масса указана на этикетке пузырька, который будет выдан ассистентом перед второй стадией
Родиевый катализатор (Rh catalyst)	$[(CH_3)_5C_5RhCl_2]_2$	-	37.2 мг
(1S)-(+)-10-камфорсульфо- кислота [(+)-(CSA)]	$C_{10}H_{16}O_4S$	232.30	1.80 г

Задача 1

Синтез D,L-фенилглицина и его энантиомерное разделение

Одна из энантиомерных форм фенилглицина является исходным веществом для получения β -лактамовых антибиотиков. В промышленности оптически активный фенилглицин получают по реакции Андено: исходный бензальдегид обрабатывают HCN/NH₃, а последующий гидролиз дает рацемат D,L-фенилглицина. Требуемый энантиомер фенилглицина затем выделяют, используя (+)-камфорсульфоокислоту [(+)-CSA].



В данной задаче Вы осуществите синтез рацемата D,L-фенилглицина (в данном случае D- и L-изомеры соответствуют R- и S-изомерам) альтернативным способом, который называется восстановительным аминированием. Обработка бензоилмуравьиной кислоты формиатом аммония в присутствии родиевого катализатора (Rh catalyst) приводит к D,L-фенилглицину. Рацемат D,L-фенилглицина разделяют обработкой (+)-CSA в водной среде. Растворимость соли D-фенилглицин•(+)-CSA составляет 5.75 г/100 г H₂O, а растворимость соли L-фенилглицин•(+)-CSA >150 г/100 г H₂O при 25 °С.

В данной задаче будут оцениваться выходы продуктов и оптическая чистота диастереомерной соли.

МЕТОДИКА

Внимание: Выполняя задачу 1, Вы должны все время работать в резиновых перчатках.

Стадия 1. Получение D,L-фенилглицина

Следующие вещества были взвешены заранее:

бензоилмуравьиная кислота, формиат аммония, родиевый катализатор, (+)-камфорсульфоокислота [(+)-CSA].

Вы можете использовать данные вещества без дополнительного взвешивания.

1. Запишите в лист ответа точное значение массы бензоилмуравьиной кислоты, указанное на этикетке пузырька. Получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение массы.

При комнатной температуре поместите в 50 мл круглодонную колбу белый магнитик; количественно перенесите в нее навеску бензоилмуравьиной кислоты, а затем добавьте 7.57

г формиата аммония (HCO_2NH_4), 37.2 мг родиевого катализатора и 22 мл смеси растворителей (pre-mixed solvents).

ВНИМАНИЕ: бензоилмуравьиная кислота вызывает раздражение кожи!

ВНИМАНИЕ: катализатор завернут в кальку и помещен в пластиковый пакетик. Работайте с данным веществом аккуратно!

2. Закрепите круглодонную колбу в лапке над мешалкой с нагревателем. Плотно наденьте тефлоновую уплотнительную трубочку на шлиф обратного холодильника для герметичного соединения шлифов обратного холодильника и колбы. Вы можете укоротить трубочку ножницами с более узкой стороны на 1 см. Закройте холодильник резиновой заглушкой серого цвета. Проткните заглушку иглой для выравнивания давления и оставьте иглку в заглушке. Присоедините обратный холодильник с надетой тефлоновой трубочкой к круглодонной колбе.
Поместите колбу в водяную баню с горячей водой [горячую воду (hot water) получите у ассистента] и включите мешалку на малых оборотах. (**Внимание: в рубашку холодильника не подается вода, растворитель охлаждается воздухом.**) Температуру воды в бане необходимо поддерживать в интервале от 68 до 72 °С, для чего используйте регулятор нагревателя.
3. Реакционная смесь помутнеет, а цвет раствора изменится с прозрачно-желтоватого на грязно-зеленый, когда продукт начнет выпадать в осадок (обычно это происходит через 25 ~ 35 минут). В этот момент вылейте горячую воду из бани и залейте в баню воду комнатной температуры. Продолжайте перемешивание реакционной смеси в течение 10 минут, при этом колба со смесью должна находиться на бане.
4. Добавьте 15 мл деионизированной воды к реакционной смеси и продолжайте перемешивание в течение еще 10 минут.
5. Взвесьте большую стеклянную воронку с пористым фильтром (имеет наклейку с Вашим кодом), запишите значение массы в листе ответов и получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение. При помощи белой тефлоновой палочки извлеките магнитик из колбы. Количественно перенесите продукт на воронку с пористым фильтром, используя фильтрование под вакуумом. Тщательно промойте твердый продукт 4-мя порциями этанола по 10 мл. При каждом промывании **отключайте вакуум (открывайте вакуумный кран)**, перемешивайте твердое вещество стеклянной палочкой при добавлении этанола, после чего снова подключайте вакуум.
6. Для эффективного высушивания в печи распределите продукт равномерно по стеклянной воронке с пористым фильтром. Отдайте воронку с продуктом ассистенту для высушивания. Продукт полностью высушивается в печи при 100 °С приблизительно за 1.5 часа.

Пока продукт сушится, начните выполнение задачи 2 (Аналитический экс-

перимент).

Вам сообщат, когда Ваш продукт будет высушен. Для выполнения 2-й стадии задачи 1 Вам потребуется не менее 1 часа.

7. Взвесьте высушенный продукт [(D,L)-фенилглицин], запишите значение массы в листе ответов и получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение. Рассчитайте выход продукта, исходя из начальной массы бензоилмуравьиной кислоты. Чистота продукта будет определена при помощи ^1H ЯМР. Перенесите продукт в пузырек (голубая этикетка с Вашим кодом и надписью « ^1H NMR»), отдайте пузырек ассистенту и получите у него новую порцию D,L-фенилглицина для проведения стадии 2.

Стадия 2. Энантиомерное разделение D,L-фенилглицина при помощи (+)-камфорсульфо кислоты [(+)-CSA]

1. Запишите в лист ответа точное значение массы D,L-фенилглицина, указанное на этикетке выданного Вам пузырька. Получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение массы. Поместите в 25 мл круглодонную колбу белый магнитик и количественно перенесите в колбу выданную Вам порцию D,L-фенилглицина. Внесите в колбу предварительно отвешенную навеску (+)-камфорсульфо кислоты [(+)-CSA] (1.80 г). Закрепите прибор в лапке над мешалкой с нагревателем. Прибавьте 4 мл деионизированной воды. Поместите колбу в баню с горячей водой и нагрейте баню до температуры 90 ~ 100 °С. Поддерживайте данную температуру бани, пока смесь не станет прозрачной (обычно до 10 мин).
2. Уберите водяную баню с горячей водой, оставьте колбу на воздухе на 10-15 мин для охлаждения до комнатной температуры. При помощи белой тефлоновой палочки извлеките магнитик из колбы. Закройте колбу резиновой заглушкой серого цвета и поставьте колбу в ледяную баню (пенопластовая коробка). Если через 20 мин не начнется кристаллизация, обратитесь к ассистенту за зародышевыми кристаллами для инициирования кристаллизации.
3. Взвесьте меньшую стеклянную воронку с пористым фильтром (имеет наклейку с Вашим кодом), запишите значение массы в листе ответов и получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение. Количественно перенесите продукт на воронку с пористым фильтром, используя фильтрование под вакуумом. Тщательно промойте твердый продукт 2-мя порциями по 5 мл охлажденной льдом деионизированной воды.
4. Для высушивания продукта отдайте воронку с продуктом ассистенту. Продукт полностью высушивается в печке при 100 °С приблизительно за 20 минут. Вам сообщат, когда Ваш продукт будет высушен. Взвесьте продукт, запишите значение массы в листе ответов и получите подпись ассистента, подтверждающую данное значение. Рассчитайте, какая доля

(%) фенилглицина от исходного количества выданного Вам D,L-фенилглицина, содержится в выделенной Вами соли.

5. Оптическая чистота диастереомерной соли будет определена организаторами поляриметрически. Перенесите высушенный продукт в пузырек (**розовая этикетка с Вашим кодом и надписью « $[\alpha]_D$ »**) и сдайте пузырек ассистенту. Организаторы отвесят необходимое количество продукта (0.055 ~ 0.065 г) для измерения оптической чистоты.

Для тех участников, которые не успеют закончить эксперимент вовремя, организаторы взвешают выделенный продукт (из стеклянной воронки с пористым фильтром). Однако это приведет к штрафу в 15 баллов.

Задача 2

Идентификация неизвестных неорганических образцов

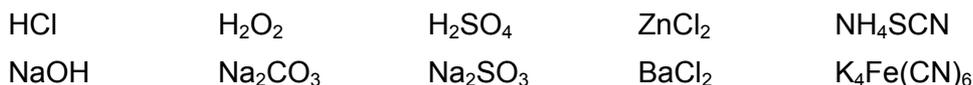
Вводная информация

- (1) Задача основана на выполнении капельных реакций. Вы можете проводить их на белой пластине с углублениями или – для наблюдения за образованием белых осадков – на черном диске.
- (2) Объемы растворов неизвестных образцов равны примерно 1.5 мл (около 30 капель). Дополнительные порции **реагентов** и **растворов** выдаваться не будут.
- (3) Убедитесь в правильности результатов анализа и лишь затем запишите их на листе ответов.
- (4) Проверьте, что выключатель в отсеке для батареек находится в таком положении, что цепь замкнута. Избегайте контакта между электродами, который приведет к короткому замыканию и выходу батареек из строя.
- (5) **За каждый правильно идентифицированный образец Вы получите 8 баллов.**

Введение

В выданном Вам пластиковом пакете находятся 9 неизвестных образцов в виде растворов в капельницах и 3 неизвестных твердых образца в пузырьках. Каждый из образцов помечен кодом из трех цифр. **Внимательно сверьте коды образцов, предложенных вам для анализа, с кодами, указанными в контрольном перечне (Check List). Контрольный перечень прилагается к выдаваемым образцам.** Запишите на нем свой личный код и фамилию (латинскими буквами). В каждом из пузырьков находится около 20 мг твердого индивидуального чистого вещества. Каждая капельница содержит около 1.5 мл раствора индивидуального чистого вещества, растворенного в дистиллированной воде. Концентрации растворов неизвестных веществ находятся в интервале от 0.05 до 0.5 моль/л.

Вам выданы следующие неизвестные образцы:



Важно!

- (1) Среди выданных образцов есть 2 пары одинаковых веществ.
- (2) В формулах кристаллогидратов молекулы воды не указаны.

На вашем рабочем месте находится пластиковая корзина с оборудованием, неизвестными образцами и реагентами для этой задачи. Проверьте наличие всех предметов, перечисленных в списках оборудования и реагентов.

Список оборудования

Оборудование	Количество	Оборудование	Количество
электрод из Pt проволочки	1	электрод из Au проволочки	1
Отсек для батареек	1	Батарейка	2
Белая пластина с углублениями для капельных реакций	1	Черный диск	1
Ножницы	1	Капельница (1 мл)	5
Пластиковая ложечка	2		

Список реагентов

Реагент	Концентрация	Реагент	Концентрация
KI	0.1M	фенолфталеин (pp)	0.01%
FeCl ₃	0.1M	Раствор крахмала (starch solution)	0.01%

2-1 Используя выданные 4 реагента и реакции неизвестных образцов друг с другом, а также электролиз, идентифицируйте неизвестные образцы. Для проведения электролиза соберите простой прибор. Запишите свои ответы (коды из 3 цифр) на листе ответов.

Внимание!

После окончания работы поместите 2 электрода (Pt и Au проволочки) и 2 батарейки в соответствующие пластиковые пакетики, верните все оборудование и реагенты (в том числе, неизвестные образцы) на их место – в пластмассовую корзинку.

2-2 Запишите химические уравнения:

- А. запишите уравнение реакции электролиза, с помощью которой можно убедиться, что неизвестный образец – это ZnCl₂.

В. запишите 1 уравнение реакции, с помощью которой можно удалить Zn с поверхности электрода (используйте только вещества, рассмотренные в данной задаче).
