

2006年全国高中学生化学竞赛实验试题

上海化学化工学会 复旦大学化学系

L-(-)-3-苯基乳酸的制备及纯度分析

一. 实验内容

1. 通过 L-苯丙氨酸的重氮化及水解反应制备 L-(-)-3-苯基乳酸, 产品用重结晶法纯化。测定上交产品的熔点(由竞赛工作人员用自动熔点测定仪测定)。
2. 通过酸碱滴定法测定 L-(-)-3-苯基乳酸标准样品的纯度和选手自制产品的纯度。
3. 完成实验报告(包括简要记录重要的实验现象及实验条件, 记录实验数据, 计算反应收率, 进行必要的数据处理和回答思考题等)。

二. 有关物质的性质

物质	相对分子质量	性质
L-苯丙氨酸	165.2	白色固体, 溶于水, 熔点: 270℃~ 275℃, $[\alpha]_D^{20} = -33.7 \sim -35.2$ ($c = 2, H_2O$)
亚硝酸钠	69.0	固体, 溶于水, 误食有毒
L-(-)-3-苯基乳酸	166.2	白色针状结晶, 微溶于水, 熔点: 122℃~ 124℃, $[\alpha]_D^{20} = -18.50$ ($c = 1, CH_3COOH$)
乙酸乙酯	88.1	沸点: 76.5℃~ 77.5℃, 比重: 0.90, 易燃, 低毒
正己烷	86.2	沸点: 69℃, 比重: 0.66, 易燃, 低毒
邻苯二甲酸氢钾	204.2	白色晶体, 溶于水

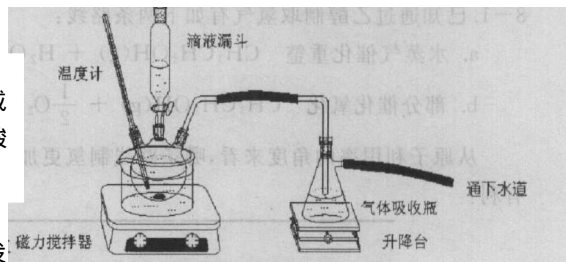
三. L-(-)-3-苯基乳酸的制备

1. 实验原理

α -氨基酸与亚硝酸反应生成相应的重氮盐, 后者进一步水解生成 α -羟基酸。由于重氨基邻位羧基的邻基参与效应, 所得产物 α -羟基酸保持了原有 α -氨基酸的构型。

2. 实验步骤

在 150mL 三颈瓶中加入 6.0g (36.3mmol) L-苯丙氨酸(定量发给), 再加入 70mL $0.52mol \cdot L^{-1}$ 硫酸溶液, 置于磁力搅拌器上搅拌使固体溶解。按下面示意图在三颈瓶上分别插上温度计、50mL 滴液漏斗和气体吸收装置^[1]。在滴液漏斗中加入由 5.0g (72.5mmol) 亚硝酸钠(定量发给)与 30mL 水配成的溶液。将三颈瓶中溶液冷却至 $5 \pm 1^\circ C$, 然后边搅拌边滴加亚硝酸钠溶液, 滴加速度以反应体系温度维持在 $5^\circ C \sim 7^\circ C$ 为宜, 加完后在此温度下继续搅拌 50min, 然后改换成温水浴^[2]再搅拌 10min, 此时瓶内温度为 $20^\circ C \sim 25^\circ C$ 。



装置示意图

通过滴液漏斗向三颈瓶中加入 25mL 乙酸乙酯, 搅拌使固体溶解。将反应液移至分液漏斗中^[3], 分水相, 有机相转移至干燥的 100mL 具塞锥形瓶中, 水相再用 25mL 乙酸乙酯萃取。合并有机相, 加入适量无水硫酸镁干燥 10min 以上。用塞有棉花的小漏斗过滤, 除去干燥剂, 滤液滤入 100mL 茄形瓶中。用旋转蒸发器蒸除溶剂^[4], 得粗产品。

粗产品用乙酸乙酯/正己烷混合溶剂(体积比为 1:1)重结晶(用水浴加热, 最后用冰水冷却使结晶完全)。用 Hirsch 漏斗抽滤, 再用适量经冷却的溶剂洗涤, 再抽干。将产品收集于培养皿中, 标明营号, 置于 $85^\circ C$ 烘箱中干燥 20min^[5]。产品干燥后, 记录产品的外观、称重, 交由监考人员签字后, 用于下步纯度分析。

分析实验结束后, 将剩余产品分 2 份装入 2 个小塑料自封袋中, 标明营号, 并分别标上 A 和 B, 将 B 袋样品装入小信封中, 封口并签名, 与 A 袋一并交监考人员, 用于产品熔点的测定。

附注:

[1] 气体吸收装置已事先为选手准备好, 使用时只要将其与反应体系连接即可。吸收瓶内液体为 $FeSO_4$ 溶液。气体吸收瓶中的玻璃管管口应正好接触液面, 不要过多插入吸收液中, 以免倒吸。

[2] 温水浴需约 $35^\circ C$ 的温水 350mL~ 400mL, 请自己准备。

[3] 注意: 打开瓶口时, 有少量 NO_2 逸出。

[4] 提示: 盛放溶液的茄形瓶请作好标记, 以免搞错。旋转蒸发器有专人操作, 协助选手使用。

[5] 若此时实验时间已超过 5h, 不必再将产品放入烘箱烘干, 请直接称重, 并在重量数据旁注明‘未干燥’。

四. 产品纯度分析

• 每组试样平行测定 2 份, 如有必要可补测 1 份, 但将扣除一定分数。

- 基准物质和标准样品用过请放在分析天平旁培养皿内,不要放回干燥器中。
- 在步骤3“产品纯度测定”中只能使用本人制备的产品。

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液浓度的标定

用减量法准确称取 0.4g~0.6g 邻苯二甲酸氢钾 2 份于 2 个 250mL 锥形瓶中,各加入 25mL 蒸馏水使之溶解,加入 2~3 滴酚酞指示剂,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定至微红色,并在 30s 内不褪色,即为终点。根据所耗 NaOH 溶液的体积,计算每次标定的 NaOH 溶液的浓度、平均浓度和相对极差。

提示:• NaOH 溶液每人 1 瓶,请标上营号,以免与他人搞错。

- 装邻苯二甲酸氢钾的称量瓶标有符号“O”。

2. L(-)-3 苯基乳酸标准样品纯度的测定

用减量法准确称取 0.4~0.5g L(-)-3 苯基乳酸标准样品 2 份于 2 个 250mL 锥形瓶中,各加入 1mL 95% 的乙醇,水浴温热使固体溶解,再加入 25mL 蒸馏水、2~3 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定至微红色,并在 30s 内不褪色,即为终点。

根据所耗 NaOH 溶液的体积,计算标准样品的百分含量及其平均值(\bar{S})、相对极差。

提示:• 只为每人提供 1.5g 标准样品。

- 装 L(-)-3 苯基乳酸标准样品的称量瓶标有符号“S”。

3. 产品纯度的测定

将部分自制产品转移至称量瓶中,按实验步骤 2 方法测定其纯度。根据所耗 NaOH 溶液的体积,计算样品的百分含量及其平均值(\bar{X})、相对极差。

五. 思考题(请答在实验报告中指定位置上)

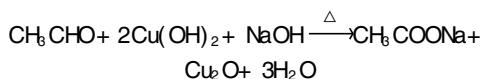
1. 写出本实验由 L-苯丙氨酸制备 L(-)-3 苯基乳酸的反应式(须写出反应的主要中间体,画出原料和产物的立体结构)。
2. 为什么滴加亚硝酸钠溶液要控制在较低温度?

(上接第 56 页)

沉淀与乙醛溶液反应生成 Cu_2O 红色沉淀必须在碱性介质中才能进行;还说明 CH_3CHO 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应即就是最初能生成 CH_3COOH 它也会与碱(NaOH)发生中和反应生成 CH_3COONa 和 H_2O 。这一点也与大学化学教材^[6,7]中的结论相同。

2.3 对该演示实验反应式的商榷意见

通过以上实验结果分析,我们建议将这个演示实验反应方程式写为: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$



致谢:本文得到钱博教授的指导,特表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 人民教育出版社化学室. 全日制普通高级中学教科书(必修加

选修). 化学(第二册). 北京:人民教育出版社,2003:165

- [2] 人民教育出版社化学室. 高级中学课本·化学(必修)第二册. 第2版,北京:人民教育出版社,2000:171-172
- [3] 人民教育出版社化学室. 高级中学课本·化学(必修)第二册. 第2版,北京:人民教育出版社,1995:142-143
- [4] 中小学通用教材化学编写组. 全日制十年制学校高中课本·化学(试用本)第二册. 北京:人民教育出版社,1980:182
- [5] 严志弦. 无机化学(包括定性分析)下册. 北京:高等教育出版社,1965:443
- [6] 汪小兰. 有机化学. 北京:高等教育出版社,1979:82
- [7] 恽福森,恽魁宏. 有机化学基础. 上海:科学技术出版社,1966:103
- [8] 兰州大学. 复旦大学化学系有机化学教研室. 有机化学实验. 第2版,北京:高等教育出版社,1994:312

欢迎订阅 2006 年《化学教育》期刊

邮发代号:2-106 每期定价:8.00 元 年定价:96 元(中国化学会会员享受 7 折优惠)

2006 年《化学教育》将继续报道化学学科的新成就和新发展;关注与社会、生活紧密联系的化学知识;提供最新的化学教育理论、教学策略和教学成果;反映最新的化学课程改革和高考动态;报道最新的实验教学经验,独特的实验改进方法和实验设计方案;探讨化学教学中的各种问题,为高考复习提供指导和参考;报道与化学教育有关的国内外信息及各项化学竞赛! 直接在编辑部订阅,享受 8 折优惠! 汇款地址:100875 北京西区 北京师范大学化学学院《化学教育》编辑部 孙秀丽 收 电话:010-58807875

“理解和实施高中化学新课程”专刊(2005 年增刊)热卖中,欲购从速

本增刊收录了高中化学新课程实施 1 年时间里,有关教材研析、新课程探微、教学设计、教学案例和评价探索方面的论文 70 余篇。她对于深入开展高中化学新课程改革是很宝贵的,对于刚进入实验区和将要进入实验区的教师有重要的参考价值和借鉴意义,同时为师范院校的教师及学生提供了了解新课程改革的第一手资料! 定价:25 元/册,汇款地址:100875 北京西区 北京师范大学化学学院《化学教育》编辑部 孙秀丽 收(汇款附言中注明“2005 年增刊”及购买数量,谢谢) 一次购买 10 本以上,8 折优惠