

## 第 2 届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试二

2019 年 2 月 12 日 08:30-12:00 河北衡水

### 第 1 题 (12 分)

现有 0.010 M 的天冬氨酸( $\text{HOOCCH}_2\text{CHNHCOOH}$ )溶液 100mL, 求算其 pH 及其等电点 pH, 为将该天冬氨酸溶液调整至等电点 pH, 应该加酸还是加碱? 若使用 0.010 M 的 NaOH 或 HCl 溶液, 需要加多少毫升才能达到等电点 pH? (氨基酸等电点 pH 是指在该 pH 所有该氨基酸带正电物种的量与其带负电物种的量相等。已知天冬氨酸  $\text{p}K_{a1} = 1.99$ ,  $\text{p}K_{a2} = 3.90$ ,  $\text{p}K_{a3} = 10.0$ 。

### 第 2 题 (8 分)

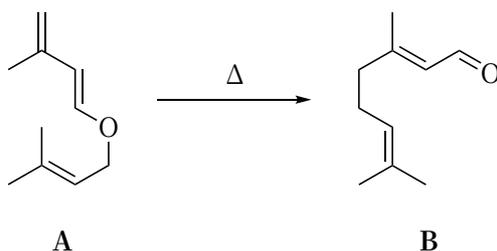
使用 0.1 M 的 HCl 滴定 20.0 mL 0.10 M 的氢氧化钠溶液, 若 NaOH 溶液中同时含有 0.20 M 的 NaAc, 计算其化学计量点的 pH, 若滴定到 pH = 7.0, 求有百分之几的 NaAc 被滴定。已知 HAc 的  $\text{p}K_a = 4.76$ 。

### 第 3 题 (10 分)

将 50 mL 0.1 M 的 NaOH 与 50 mL 0.1 M 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合, 求该溶液的 pH。已知磷酸  $\text{p}K_{a1} = 2.16$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7.21$ ,  $\text{p}K_{a3} = 12.32$ 。

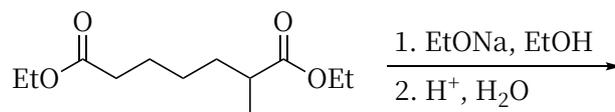
### 第 4 题 (8 分)

柠檬醛(B)存在于柠檬草中, 具有柠檬和马鞭草的香味, 常用于调制香水。它也是维生素 A 的重要中间体。合成柠檬醛的最后一步只需加热化合物 A。请画出化合物 A 转化为 B 的关键中间体, 并解释化合物 A 没有直接发生 Diels-Alder 反应的原因。



### 第 5 题 (8 分)

以下反应理论上说可能会有两个环状化合物, 但实验结果只得到了一种产物。



5-1 请画出这两种可能产物的结构简式, 并判断主要产物。

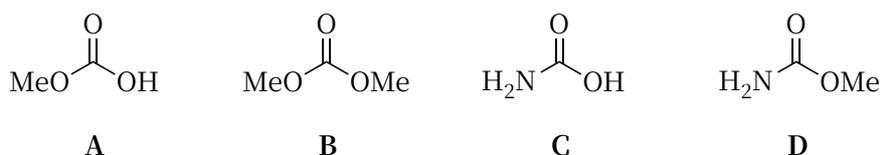
5-2 请解释以上实验结果。

### 第 6 题 (12 分)

2000 年, 科学家发现纯的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  是完全稳定的, 在绝对无水的条件下是可以得到的。它的分解是一种在水的强烈催化下的脱羧反应。由于完全排除水分是非常困难的, 这就解释了为什么碳酸很难稳定存在。

6-1 请解释为何在水的作用下碳酸很容易脱羧。

6-2 依据以上结果, 判断以下化合物是否可以在水的作用下进行脱羧反应; 如果可以脱羧, 请画出其过渡态/中间体。

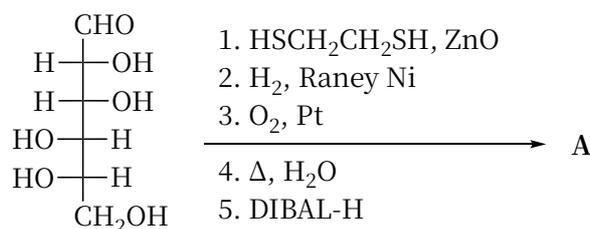


### 第7题 (22分)

糖 L 是某些生物类黄酮分子的组成部分，这些分子对维持心血管健康有显著的疗效。如存在于荞麦和桉树中的生物类黄酮芦丁。使用以下信息来判断芦丁糖的结构：

7-1 L 是一种还原糖，在酸性条件下水解，转化为一分子D-葡萄糖和一分子糖 A。A 的分子式为  $C_6H_{12}O_5$ ，A 与四当量高碘酸反应，得到四当量甲酸和一当量乙醛。在这个阶段，你能得出什么关于 A 的什么信息？

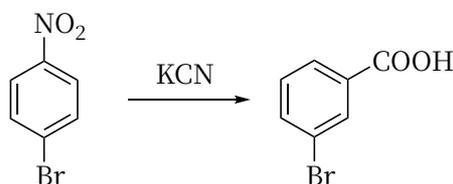
7-2 A 可以由 L-(-)-甘露醇合成，其中第三步的作用是将端位一级醇氧化为羧基，同时分子的其余部分保持不变。请画出前四步反应产物的立体结构简式，这一系列反应又告诉了关于 A 的什么信息？



7-3 用过量硫酸二甲酯完全甲基化 L 得到七甲基化的衍生物，此化合物在温和条件下酸性水解，得到一分子 2,3,4-三-O-甲基化-D-葡萄糖和一分子 A 的 2,3,4-三-O-甲基衍生物的混合物，请画出 L 的结构。

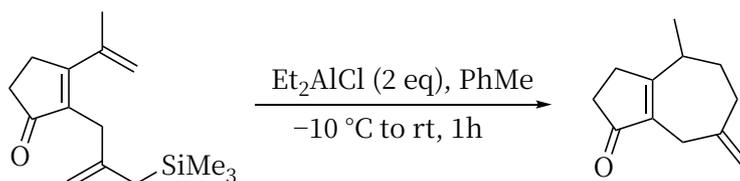
### 第8题 (16分)

1871年，科学家发现芳香族硝基化合物在氰化钾作用下，可以在原硝基邻位上引入羧基化。写出此反应的关键中间体。

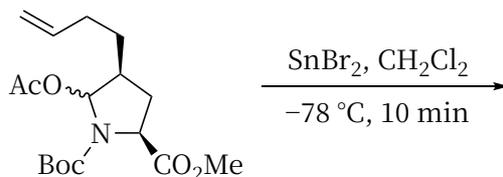


### 第9题 (14分)

9-1 请画出以下转化过程中的关键中间体：

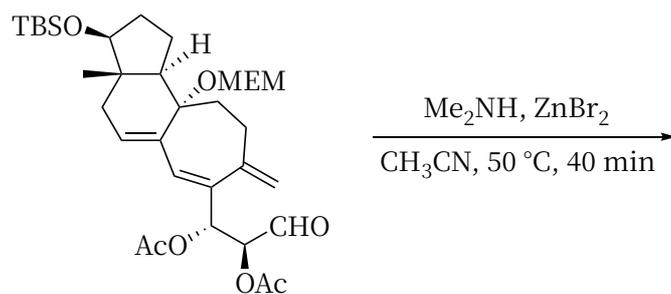


9-2 根据 9-1 的结构，给出以下反应的主要产物：

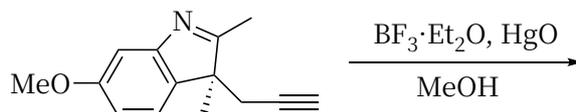


Boc: 叔丁基氧羰基

9-3 根据 9-2 的结果，给出以下反应的主要产物：

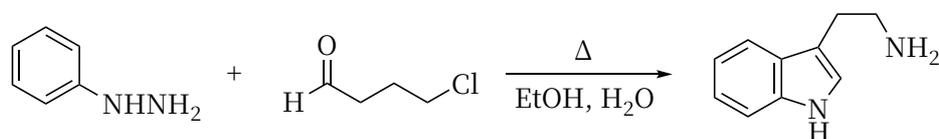


9-4 根据以上结果，给出以下反应的主要产物：

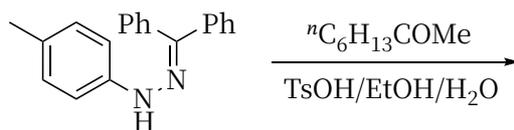


第 10 题 (18 分)

10-1 你认为以下转换过程经历了何种反应历程？请画出关键中间体或过渡态。



10-2 依据以上结果，完成以下反应结果：



10-3 依据以上结果，完成以下反应结果，并给出中间体或过渡态。

