

## 第 2 届全国中学生化学竞赛春季联赛 测试二

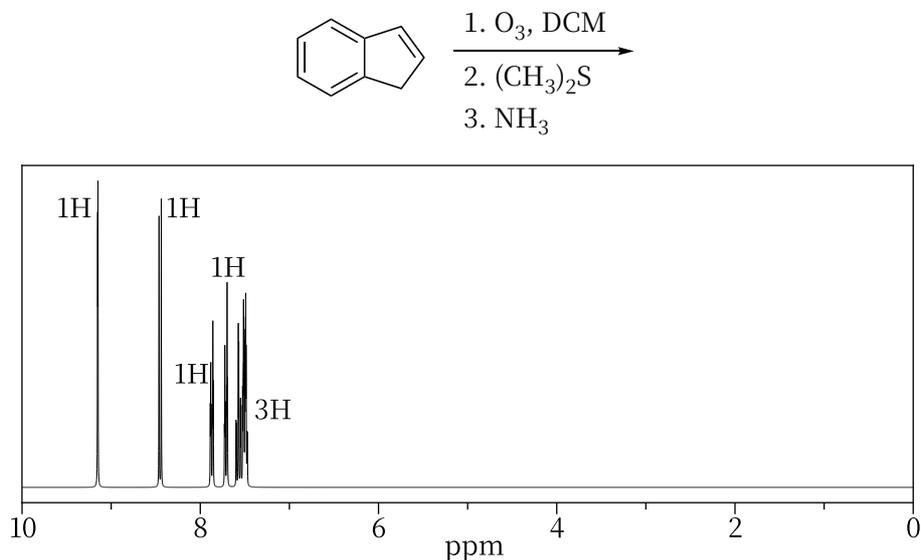
2019 年 7 月 8 日 13:30-16:30 北京

**第 1 题** 今欲配制 pH = 7.30 的磷酸缓冲溶液 1 L, 要求在 50 mL 该缓冲溶液中加入 5.0 mL 0.1 M 的 HCl 后 pH = 7.10, 问应取浓度均为 0.5 M 的 NaOH 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液各多少毫升? 已知磷酸的 pK<sub>a1</sub> = 2.16, pK<sub>a2</sub> = 7.21, pK<sub>a3</sub> = 12.32。

**第 2 题** 称取 0.4817 g 硅酸盐试样, 获得不纯的 SiO<sub>2</sub> 0.2630 g (主要含有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等杂质), 将不纯的 SiO<sub>2</sub> 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF 溶液处理, 使得 SiO<sub>2</sub> 全部转化为 SiF<sub>4</sub> 除去, 剩余残渣经灼烧后经称重为 0.0013 g。计算样品中纯 SiO<sub>2</sub> 的质量分数, 若不经 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF 溶液处理, 杂质造成的误差有多大?

**第 3 题** 称取含有苯酚的试样 0.5000 g, 溶解后向其中加入 25.00 mL 0.1000 M KBrO<sub>3</sub> 标准溶液 (内含过量 KBr), 再加入 HCl 酸化。静置, 待反应完全后, 加入 KI。滴定析出的 I<sub>2</sub> 消耗了 0.1003 M NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液 29.91 mL。请写出相关化学反应式, 并计算样品中苯酚的质量分数。(苯酚分子量为 94.11 g mol<sup>-1</sup>)

**第 4 题** 化合物 茚 经过三步转换后得到一个产物, 产物的核磁共振氢谱如下图所示:

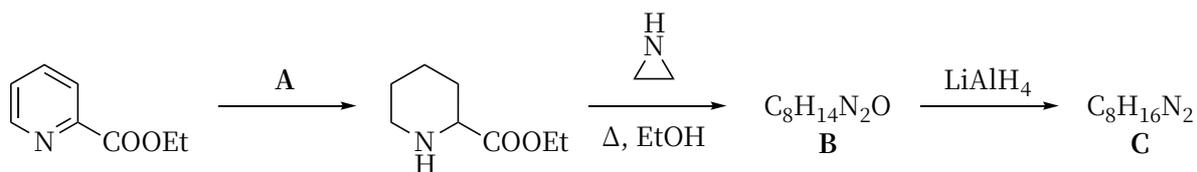


4-1 请画出经以上转换的最终产物的结构简式。

4-2 请画出臭氧化反应和二甲硫醚处理后产物的结构简式。

4-3 请画出二甲硫醚处理后的产物经 NH<sub>3</sub> 处理后转换为最终产物过程中的关键中间体的结构 (画出不带形式电荷的四个中间体即可)。

**第 5 题** 目前已经发展合成了一系列和利血平具有类似结构的药物分子, 并证明他们具有抗高血压活性和抗纤溶性等活性, 以下展示了一条合成路线:



5-1 请写出图中 A 的反应条件。

5-2 请画出化合物 B 和 C 的结构简式。

5-3 请画出化合物 C 的构象。

## 第6题

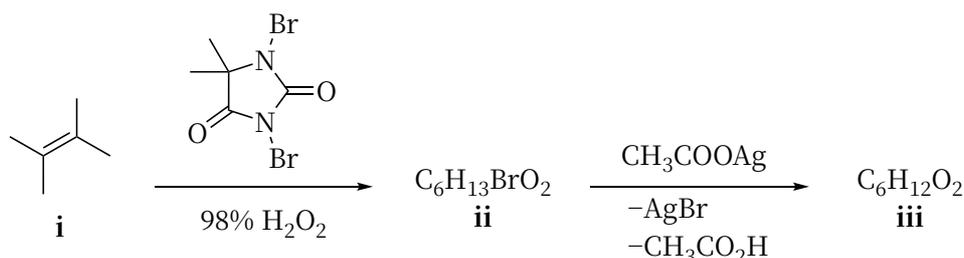
6-1 请画出二氢茚在以下反应条件的产物的结构简式

- (1)  $\text{Br}_2, h\nu$       (2)  $\text{NBS, ROOR, CCl}_4, h\nu$       (3)  $\text{PhCO}_3\text{CMe}_3, \text{CuBr}, \Delta$       (4)  $\text{SeO}_2, \text{Me}_3\text{COOH}$   
 (5)  $\text{DDQ, DCM}$

6-2 请画出茚在以下反应条件的产物的结构简式

- (1)  $\text{PdCl}_2, \text{CuCl}, \text{O}_2, \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$       (2)  $\text{Mn}(\text{OAc})_2, t\text{-BuOH}, \text{O}_2$   
 (3)  $(\text{PhSOCH}_2)_2\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{对苯醌}, \text{AcOH}/\text{Me}_2\text{SO}$

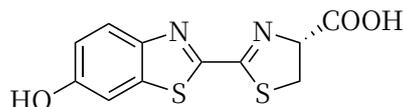
第7题 2,3-二甲基-2-丁烯经以下两步反应转化为产物 **iii**, 化合物 **iii** 是一个黄色晶体, 受热后分解, 并会发出黄色荧光, 也称为化学发光。



7-1 写出化合物 **ii** 和 **iii** 的结构简式

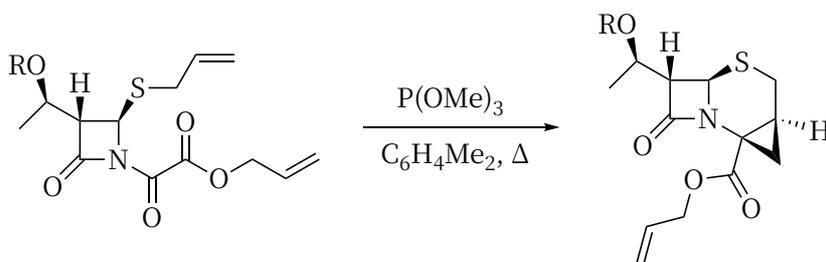
7-2 化合物 **iii** 受热分解成两个分子, 这两个分子都能发光吗? 为什么?

7-3 萤火虫的发光是利用了以下分子通过化学发光进行的:



写出该化合物在碱性条件下与氧气反应产物的结构简式, 以及发光后产物的结构简式。

第8题 以下反应经过了卡宾中间体:



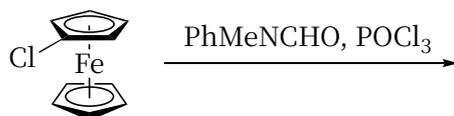
8-1 画出此转换过程中的中间体。

8-2 形成卡宾的过程中, 会有其他卡宾的形成, 请画出还最有可能生成卡宾简式的结构简式。

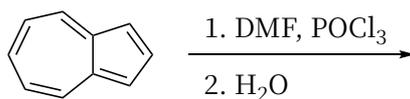
8-3 请解释主要产物形成的原因。

第9题 写出以下反应的产物 (提示: 注意区域选择性)

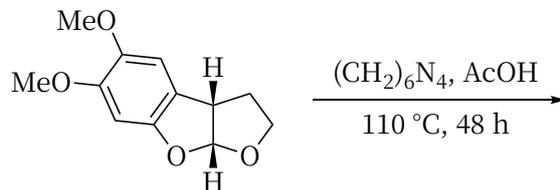
9-1



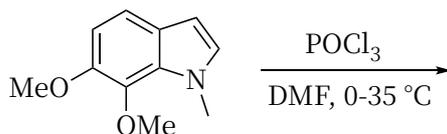
9-2



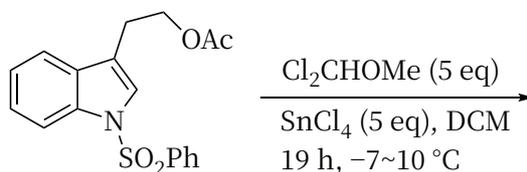
9-3



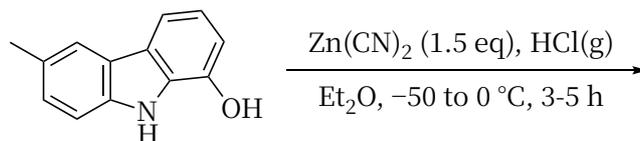
9-4



9-5



9-6



**第 10 题** 画出下列转化的反应机理（不需标出电子转移的箭头），并解释为什么两个反应使用相同的底物，相同的试剂，基本相似的反应条件却得到了不同的产物。

