

第 5 届 SACHO · 第 37 届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题

试题解析

第 1 题 (8 分) 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

第 2 题 (11 分) 四碘化二磷的化学

第 3 题 (8 分) 痛恨雾化计算，不出物化计算，接受物化计算

第 4 题 (13 分) 未知金属元素的推断

第 5 题 (13 分) 一种基于 *Skutterudite* 砷四元环直播彩六的方法

第 6 题 (11 分) 多核四配位钼配合物的合成与结构

第 7 题 (9 分) *Running in the Basics Vaporwave*

第 8 题 (12 分) *The Binding of Pinacol: Rebirth*

第 9 题 (14 分) 凄惨的有机，走投无路了

第 1 题 (8 分) 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

1-1 在 313K 下，向硼砂溶液中逐滴滴加硫酸铜溶液，可制得绿色沉淀 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 。

1-2 将氧气气氛下，将 FeV_2O_4 与过量碳酸钠混合加热至 600°C ，得到两种钠盐。

1-3 NOCl 与 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 反应，生成两种常见气体。该反应实质上为 NO^+ 与 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 结合形成的中间体发生分解。

1-4 过量 BrF_3 氧化 Sb_2O_3 ，放出气体并生成两种阴离子相同的盐，其中一种阳离子仅含 Br 。

解题指导：

1-1 该问是一个简单的非氧化还原反应，控制 pH 和加料顺序，比例等条件制备碱式盐。

可以通过分别写硼砂水解和硫酸铜水解进行加合，也可以直接一步写出。

注意硼砂的正确书写，题干中为硼砂溶液，因此最好写成 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。

1-2 该问涉及高温下用 Na_2CO_3 分解矿石等化合物，是一个很常用的方法。

本问的核心在于思考两种钠盐是什么。注意是在氧气气氛下，因此 Fe 和 V 都应被氧化，五价 V 较容易成盐，形成的盐是偏钒酸钠 NaVO_3 还是钒酸钠 Na_3VO_4 ？两种盐都很常见，但注意本题中强调了过量碳酸钠，因此生成 Na_3VO_4 更合理(可以理解为 $\text{NaVO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$)。三价铁的酸性偏弱，但结合题意其存在形式也应为钠盐，即 NaFeO_2 。部分同学的答案中铁被氧化为 Na_2FeO_4 ，笔者认为氧气的氧化性较弱，不足以完成该氧化。书中给出的条件也是一些更强的氧化剂，如硝酸钾，过氧化钠；且高铁酸钠的热稳定性不是很好。

1-3 该问在一定程度上与反应机理有关，难度也不是很大。 NOCl 与 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 反应过程中 NO^+ 与 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 结合，则首先应该发生了一步复分解生成 NaCl 。考虑 NO^+ 与 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 结合，画出二者结构，生成的中间体应为 ONONNONO ，中间的 $\text{N}=\text{N}$ 双键有生成稳定气体氮气的趋势，则生成的另一种气体即为 NO_2 。

1-4 该问考察了卤族元素的性质，同时也涉及一些非水溶剂的知识。

首先， BrF_3 作为卤素互化物，是强的氧化剂和氟化剂，其与 Sb_2O_3 的反应应得到 SbF_5 ， Br_2 和 O_2 ，这也是许多无机书上给出的方程式。在此基础上考虑过量的 BrF_3 与产物继续反应从而生成两种盐，显然 SbF_5 作为极强的 Lewis 酸可以夺取 BrF_3 中的氟离子形成盐，即生成 $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ 。另一种盐与其组成相似，且阳离子仅含溴，便可以推测出含卤素阳离子的化合物 $[\text{Br}_3][\text{SbF}_6]$ 。实际上，卤素阳离子的制备正是在一些非水溶剂中氧化卤素单质得到的。本题许多同学没有考虑到 BrF_3 提供氟离子的能力，写出了一些比较离谱的答案如 BrF ，这显然是不对的。

第 2 题 (11 分) 四碘化二磷的化学

组成为 P_2X_4 的化合物中， P_2I_4 是最早被制备的，其性质已得到广泛研究。

2-1 以下反应的生成物均含有 P_2I_4 ，试写出反应方程式。

(a)三氯化磷直接与碘单质发生反应，另一产物不含磷；(b)用碘单质氧化磷，另一产物是一种盐。

2-2 硫单质与 P_2I_4 在 CS_2 溶液中反应得到摩尔质量为 633.68 g/mol 的化合物 **A**，**A** 分解得到含磷产物 **B** 和 **C**。**B** 中磷质量分数为 21.63%，其结构为含四元环的一维长链，**C** 为三角锥型分子。**A** 被 O_2 氧化切断 P-P 键，除得到 **C** 外还能得到一种含磷 20.99% 的聚合物 **D**，**D** 也可以通过 P_2I_4 被 O_2 控制氧化得到。此外，**A** 与 H_2S 在一定温度

下反应，发生取代反应得含磷 26.23% 的桥环化合物 **E**，其结构中有一根 C_2 轴且磷原子成键数相同。

写出 **A-E** 的化学式并给出 **A**、**B** 和 **E** 的结构 (**E** 中不考虑键的取向)。

2-3 下图为 298.15 K 下部分热力学数据，其中 $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ 代表标准摩尔升华焓。试估算 P_2I_4 中磷-磷键的键能。

物质	P(g)	I(g)	PI ₃ (s)	P ₂ I ₄ (s)	物质	PI ₃ (s)	P ₂ I ₄ (s)
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	316.39	106.76	-59.30	-113.10	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	63.58	69.81

解题指导：

本题是一道无机综合题目，围绕着 P_2I_4 考察了一系列知识，但也较为基础，属于偏简单的题目。

2-1 该问是方程式书写。解题思路与第一大题相同，反应物和一种生成物均已明确，确认另一生成物即可。

(a) 中，从原子守恒来看，该产物一定是氯和碘形成的化合物。结合我们的元素知识，ICl 是碘氯化物中较易生成的，因此答案就是 ICl。而 (b) 中，含磷，碘，氢三种元素的盐，我们很容易想到 PH_4I 。从来源角度思考，碘单质在此条件下的还原产物应为 HI，而 PH_4I 可以从 PH_3 和 HI 的反应生成，因此是合理答案。

2-2 本题涉及推断和结构，按照信息一步步推导即可。

硫单质与 P_2I_4 反应生成 **A**。由于 **A** 的摩尔质量很大，因此必然有多个碘原子，推测其化学式为 P_2I_4 添加若干硫原子得到。我们可以先算出 P_2I_4 的摩尔质量，与 **A** 相比正好差了 64.14 g/mol，为两个硫原子，由此可以确定 **A** 化学式为 $P_2S_2I_4$ 。在二硫化碳溶液中反应属于较温和的条件，因此 **A** 中并未发生 P-P 键的断裂。硫单质中的硫亲电，可被一些亲核试剂进攻，而 P_2I_4 中两个磷原子各有一对孤对电子，分别加成硫便可得出 **A** 的结构。

而 **A** 的分解生成 **B** 和 **C**，其中 **C** 容易确定，三角锥型分子即 PI_3 ，而 **B** 中必然含有 P、S，还可能含 I。首先考虑只含磷和硫的情况，根据质量分数可以计算得 **A** 的化学式为 P_2S_7 。其中磷与硫的比例显然十分反常，结合硫元素的性质，我们可以想到，其结构中含有 S-S 键。而 **B** 中即含有 P=S 双键，且由 **A** 到 **C** 磷的氧化态下降了，因此可以推测 **B** 中磷仍成五根键。又结合下文中 **A** 被氧化切断 P-P 键得到 **C**，可以画出磷硫交错的四元环，再由多硫键连接即可。而 **D** 可以通过 P_2I_4 被 O_2 氧化得到，其中必然含 P，可能含有 I、O，假设其单元中磷原子数为 1，2，3 等进行计算即可得到 **D** 的化学式。

接下来是稍复杂的 **E**，首先仍是先通过计算确定其化学式，为 $P_4S_3I_2$ 。由于题干中说明 **E** 由 P_2I_4 与 H_2S 的取代反应得到，可得知硫原子取代部分碘原子从而形成桥环，其中的磷原子成键数均相同，P-P 键仍然保留。而 C_2 则告诉我们该结构的对称性。想到这些关键点后，**E** 的结构也呼之欲出了。磷成三根键，硫成两根键，硫连接 P-P 同时也作为桥接原子。而一半的 P 通过 S 形成桥，一半与端基 I 连接。如果考生见识过一些磷硫化合物的结构，相信画出该结构会更加轻松。整问的关键在于对信息的分析，加上一些基于知识的判断与推导。

2-3 本题是一个简单的热力学题目，根据 Hess 定律计算键能，整理好过程，细心计算即可。

命题灵感&碎碎念：

有人问群青酱 P_2I_4 的 P 是 +2 还是 -2，本人感觉 P_2I_4 这个东西很有意思，就查了查相关文献，发现一篇很有意思的综述，就出了这道小综合。当然一开始难度也是很大的，后来一次次加提示，终于变成现在能做的样子了。第三问的计算差不多是送分吧，再算错属实不应该。

第 3 题 (8 分) 痛恨雾化计算，不出物化计算，接受物化计算

CO_2 是最常见的温室气体，通常大气中 CO_2 浓度为 400 ppm。由于 CO_2 的存在，酸雨定义是 $pH < 5.6$ 的降雨，5.6 即为 298.2 K 和 1 atm 下，饱和了大气中的 CO_2 的溶液的 pH 值。已知 298.2 K 下 CO_2 的亨利系数 $k = 29.41 \text{ atm/M}$ ，碳酸的 $pK_{a1} = 3.76$ ， $pK_{a2} = 10.25$ 。以下计算一概取四位有效数字。

3-1 计算水合反应 $CO_2(aq.) + H_2O \rightarrow H_2CO_3(aq.)$ 的平衡常数 K_h 。

3-2 用 K_h 、 K_{a1} 、 K_{a2} 和 $[H^+]$ 写出水溶液中 $CO_2(aq.)$ 的分布系数 δ 的表达式。

3-3 考虑 1 L 0.1 mol/L $NaHCO_3$ 溶液， CO_2 的分压恒定为 $p = 0.2023 \text{ atm}$ ，试计算溶液最终的 pH 和 CO_2 的吸收量。

解题指导：

3-1 根据酸雨定义可知，水中 CO_2 已饱和，且 CO_2 分压为万分之四的大气压，水溶液中 H^+ 的浓度为 $10^{-5.6} \text{ mol/L}$ 。因为碳酸两级的电离常数相差很大，可认为不发生二级电离，有 $[HCO_3^-] = [H^+]$ 。由 Henry 定律可得 CO_2 分压和 CO_2 浓度的关系。两个方程联立即可得 K_h 。

3-2 不要忘记 CO_2 浓度。

3-3 根据 **3-1** 中 Henry 定律和物料守恒列出方程即可。

第4题 (13分) 未知金属元素的推断

金属元素 **X** 的化合物具有一系列有趣的性质，在催化，材料等方面有着广泛应用。

将 **X** 的水合硝酸盐 **A** 加热分解可得到稳定氧化物 **B**，该过程 **X** 的氧化态未发生改变。若将 **A** 与过量 NaOH 共热至 473 K，同样得到化合物 **B**，该过程仅放出一种气体，气体与 **A** 的质量之比为 24.14%。

将 **A** 溶于稀硝酸，加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并迅速加入热的 NaOH 溶液可以制得强氧化性钠盐的水合物 **C**·2H₂O，该物质表现出良好的催化性能。用 HF 水溶液还原 **C** 可分离得一水合物 **D**·H₂O，将该水合物于 673 K 加热，脱去小分子 **E** 得白色难溶固体 **F**。**F** 可以溶于 NH_4F 溶液，产物为 1:1 型盐 **G**。

在干燥 NH_3 气氛中加热 **G** 至 523 K，分解得 **H** ($\omega_{\text{X}} = 75.08\%$)。**H** 在材料科学中有着丰富的应用前景，也可由 **A** 和 NH_4F 以一定比例反应得到。将 **H** 加热至 558 K 分解得 **D**，且第一次分解不含 **X** 产物总质量恰为第二次分解的二倍。继续加热可得三元化合物 **I**，其中 **X** 与氟的原子比为 1:2。升温至 623 K，**I** 最终被还原为 **X** 单质。

4-1 直接写出 **X** 的价电子排布式和 **A-I** 的化学式。

化合物 **H** 的晶体结构由两种带电立方体单元 (记作 **H**₁ 和 **H**₂) 1:1 重复组成。这些单元自身具有立方对称性，阳离子在这两种单元占据的位置与数量相同，而阴离子均在单元内。已知 **M** 的配位数均相同，阴离子对 **M** 的配位数为 2 和 3，其个数比为 3:2。

4-2 画出 **H**₁ 和 **H**₂ 的结构，注意图例需要标出。

解题指导：

本题是一道元素推断题，题眼在于如何找到突破口。根据题目氧化还原信息，我们可以得到下图：

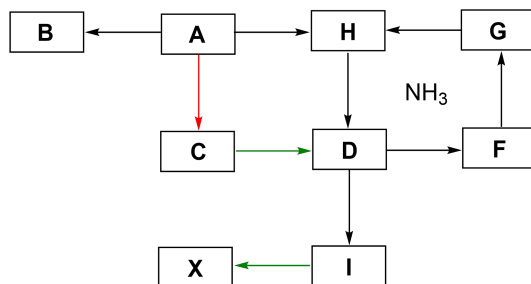


图1 显示价态变化的流程图

4-1 虽然在题中也有一些元素性质，但想要确定元素 **X** 还是要通过数据进行计算。

思路一：水合硝酸盐的分解。可以设 **A** 为 $\text{X}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，而其分解得到价态未发生改变的稳定氧化物 **B** 化学式为 $\text{XO}_{x/2}$ 。计算的关键在于 **A** 和 NaOH 反应得到的气体是什么。473K 的温度早已达到水的沸点，因此一种气体就是水蒸气，该过程并未发生氧化还原。如果考虑硝酸根的分解，则不可能只生成一种气体。因此，方程式为 $\text{X}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH} \rightarrow x\text{NaNO}_3 + \text{XO}_{x/2} + (x/2 + y)\text{H}_2\text{O}$ ，根据气体与 **A** 的质量之比即可完成计算，即：

$$(x/2 + y) \cdot 18.016 / [M_{\text{X}} + x \cdot (14.01 + 16 \times 3) + y \cdot 18.016] = 0.2414$$

M_{X} 的值	$y = 1$	$y = 2$	$y = 3$	$y = 4$	$y = 5$	$y = 6$	$y = 7$	$y = 8$	$y = 9$
$x = 1$	31.92	88.53	145.15	201.77	\	\	\	\	\
$x = 2$	7.23	63.84	120.46	177.07	233.69	\	\	\	\
$x = 3$	\	39.15	95.76	152.38	208.99	\	\	\	\
$x = 4$	\	14.45	71.07	127.68	184.30	\	\	\	\
$x = 5$	\	\	46.37	102.99	159.60	216.22	\	\	\

其中与金属元素的质量较为接近的答案均已标红 (显然最接近的是 Bi)，分别对应 $\text{YNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{PmNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Rh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

结合下文中体现的一些性质进行排除，显然 Bi 是最优选择。则可以自然得出强氧化性钠盐 **C** 为 NaBiO_3 ，在 HF 水溶液的酸性条件下被还原得到的 **D** 是 BiF_3 。至于加热过程，根据 Bi 的性质，很容易知道该过程发生了水解，得到的白色沉淀 **F** 为 BiOF ，脱去的小分子 **E** 为 HF。而溶解于氟化铵生成的 1:1 盐 **G** 自然就是 NH_4BiF_4 。而 **G** 生成 **D** 的过程就是脱去 NH_4F 的过程。我们结合 **G** 到 **H** 到 **D** 的失重，可以知道 NH_4F 并不是一次性全部失去的，而是分两次失去，而且第一次失去的是第二次的二倍。

$a\text{NH}_4\text{BiF}_4 \rightarrow b\text{H} + 2\text{NH}_4\text{F}$ $b\text{H} \rightarrow a\text{BiF}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ 结合质量分数可以算出 **H** 为 $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ 。至于三元化合物 **I**，其中 Bi 也应该为 +3 价，Bi 与 F 之比为 1:2，剩下一种元素只可能是 N，于是便可以写出 Bi_3NF_6 。

思路二 (Vy 提供, 稍难): 根据 **G** 的分解。**D** 是 **C** 和 HF 水溶液反应得到的, 也是 **H** 在干燥 NH_3 的转化产物。考虑原子的来源, 那么 **D** 只能为 **X** 的氟化物, XF_y 。**G** 是 1:1 的盐, 阳离子显然是 NH_4^+ , 故可设为 $\text{NH}_4\text{X}_n\text{F}_{ny+1}$ 。因为“第一次分解不含 **X** 产物总质量恰为第二次分解的二倍”且 **D** 不含 N, 所以两次分解失重的来源应为 NH_4F , 可设 **H** 为 $\text{NH}_4\text{X}_{3n}\text{F}_{3ny+1}$ 。此时可以用质量分数解得 $n=1, y=3, \text{X}=\text{Bi}$ 。那么氨热线一路的化学式都可解出。

4-2 题干配位数信息得 Bi 配位数是 8。 NH_4^+ 和 Bi^{5+} 根据立方对称性分别放置到小立方体的顶点和面心。而两个立方体的 F 共有 20 个, 根据个数比应该分为 8 个和 12 个两组。这两种 F 的配位数分别为 3 和 2, 相当于“顶点”和“棱心”。前者容易解出, F 组成了立方体; 后者结合 Bi 的配位数条件(8 配位, 两个交错的正方形), 也可想象出 F 组成了截角立方体。

命题灵感&碎碎念:

找到的素材看着很有趣, 自己有没有出好就不知道了, 说不定有人出过了, 还是希望大家做的愉快。

元素题可以说是历史悠久的一类题, 现在纯考察元素性质的题目几乎要绝迹了。本道题的目标是, 出一道既有计算又有性质的题目, 也就是先根据一个数据切入推出中心元素, 再根据其转化的过程推出各个物质。本类题在国初中也多有涉及, 可以说是一种比较基本的题型了。本来是没打算考 **4-2** 的 (原来是想让写方程式), 但是在查阅文献时发现 $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ 的结构非常有趣, 就顺带考了一下。

本道题也是历经多次修改, 一开始根本不能做, 即使最后多次修改的版本也有同学觉得无从下手。命题初衷是想出一道稍微有点思维含量, 不是打个表就能得到答案的题目, 但是很遗憾能力不足, 没法做到那么精妙的设计。最后本道题的解决还是通过打表, 不过加了个 NaOH 让过程相对不那么简单粗暴。本题可能也是测试的比较充分的一道题了, 多亏一位学弟不断试做不断提出建议。

第 5 题 (13 分) 一种基于 Skutterudite 砷四元环直播彩六的方法

Skutterudite 是具有抗磁性的立方晶体, 其正当晶胞如下(部分 As 原子未画出)。在此晶胞中, Co 原子作简单立方堆积, As_4 正方形分不同取向填入其中的立方体空隙。其中 Co-As 键键长 $d=234.5\text{ pm}$ As_4 边长 $l=251.4\text{ pm}$ 。

5-1 写出 Skutterudite 的化学式, 并指出其所属点阵型式。

5-2 画出 Skutterudite 晶体沿 c 轴投影图, 要求补全 As 原子。

5-3 试计算 Skutterudite 的密度。

5-4-1 Co 占据了由 As 形成的何种多面体空隙? 并指出这种多面体两两之间的连接方式。

5-4-2 根据 **5-4-1** 的分析, 指出 Skutterudite 的结构可看作是何种常见晶体畸变得到的。

化合物 $\text{CaCu}_3(\text{FeRe})_p\text{O}_{12}$ 不仅属于立方晶系, 还与 Skutterudite 结构相似。其中 Fe 和 Re 完全占据了 Skutterudite 立方晶体中 Co 的位置, O 对应完全占据了 As 的位置, Ca 和 Cu 也占据了其他由氧原子组成的特定多面体空隙。

5-5-1 已知 Fe 的价态与 Skutterudite 中 Co 的价态相同, 且 Cu 为正二价, 试给出 Re 的氧化数。

5-5-2 已知一个 Fe 原子的坐标是(0, 0, 0), 试着分别指出一个 Ca、Cu 和 Re 原子的坐标。

解题指导:

本题的题眼在于如何补充和转化 Skutterudite 的立方晶胞。

先审题, 在这个视角下 Co 作简单立方堆积(形式上), As_4 四元环占据 Co 的立方体空隙的。因为 Skutterudite 属于立方晶系, 正当晶胞的体对角线所在直线都是 C_3 轴。而 C_3 轴对应着 As_4 环的 3 种取向: 垂直于 x 、 y 和 z 轴。题干已经给出了垂直于 x 和 y 轴的 3 个环, 那么很容易根据对称性补充剩下 3 个。

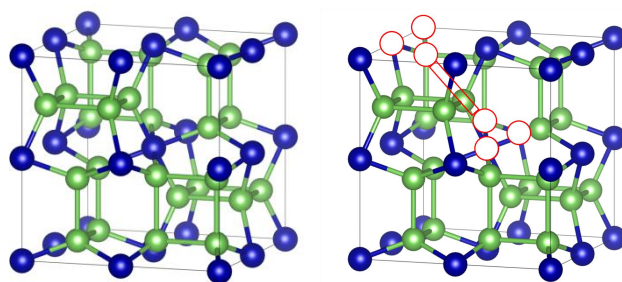


图 2 根据对称性和所给提示补充出的晶胞结构 + 5-3 需要的几何关系

补充后可得点阵型式，5-2 的投影图也不成问题了。5-3 的计算可选取标红原子构建面对角线，设出方程。

由图观察易知 Co 填充在 As 形成的八面体空隙。进一步地，可发现体心 Co 原子与其相邻 Co 原子共用一个 As 原子。其他地方的 CoAs_6 八面体也是如此，在每个顶点上都与另一个 CoAs_6 八面体共顶点相连。所以不难将 CoAs_3 的结构联想到 ReO_3 的结构。实际上可把前者当作是后者畸变得到的：

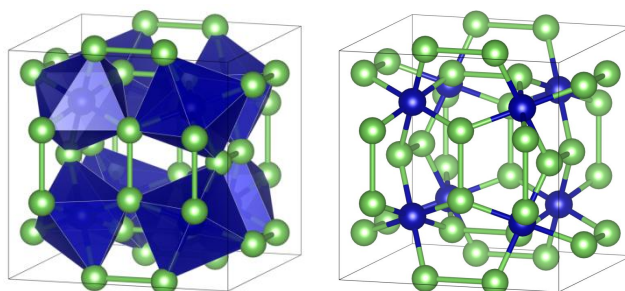


图3 移动特定向量后的正当晶胞，容易观察到它与 ReO_3 的相似性

现在是结构扩展时间。若观察细致，解决了上一问，那么接下来几问的分数也是唾手可得。

由题可知 Fe 和 Re 1:1 占据了 Co 的位置，而 O 是 12 个，所以 $p=2$ 。Fe 和 Re 的分布不难理解，按照 NaCl 的填充法放置即可。现在寻找 Ca 和 Cu 的位置。在一个 Skutterudite 正当晶胞中，我们需要 2 个 Ca 的位置和 6 个 Cu 的位置。注意到 Fe 和 Re 形成的 8 个小立方体空位已经被分割为未填充的 2 个立方体空隙和 6 个四元环中心空隙两种。这两类空隙的配位数分布为 12 和 4，分别与 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 匹配。这也与我们所学知识相符合。

若 As 满足八隅体构型且成两根共价键，那 Skutterudite 化学式可改写为 $(\text{Co}^{3+})_4(\text{As}^{4+})_3$ 。另一方面，Skutterudite 是抗磁性物质，说明 Co 只能以三价低自旋离子形式存在。所以 $\text{CaCu}_3(\text{FeRe})_p\text{O}_{12}$ 中 Fe 为三价，Re 为五价。

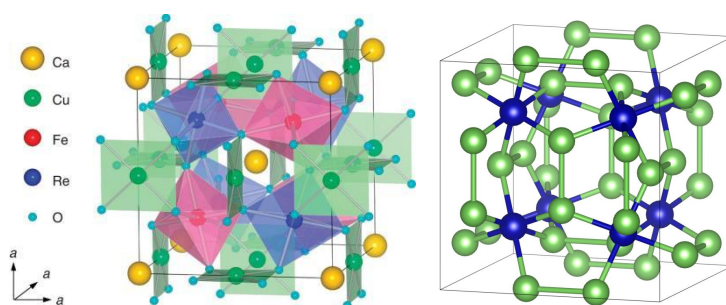


图4 两种晶体的比较

宕开一笔，这种化合物属于四重钙钛矿氧化物(Quadruple Perovskite Oxide)，其通式是 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 。QPO 的特征是含有第 3 种金属阳离子(A')，其所处配位几何体为平面正方形。与经典立方钙钛矿相比， BO_6 八面体发生了畸变，且原先的 A 离子有 3/4 蜕变成了 A'。这也使得 QPO 有着更多特性，可自行查找资料了解。

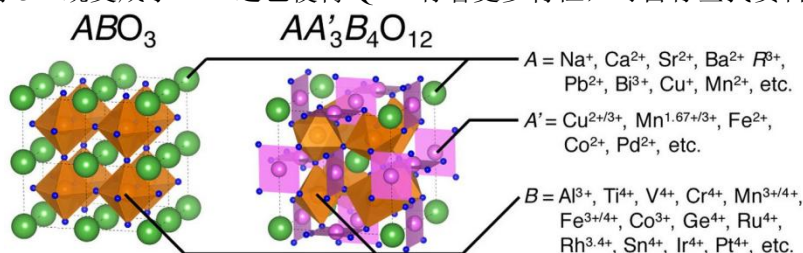


图5 经典立方钙钛矿 vs 四重钙钛矿

命题灵感&碎碎念：

方钴矿(Skutterudite)是一种经典的立方晶系矿物。某次发现下载的 cif 文件打开来竟不是熟悉的形状，于是我移动了原子坐标。对比两种选定原点的晶胞截图后，我也才恍然大悟，方钴矿也算是立方钙钛矿的变种。后者在 35th CChO 全国卷中也是收割了一些基础不扎实的同学而名声在外。联想到查阅的 QPO 资料，便打算出一道“ CoAs_3 结构的观察、推断和计算”到“对称性和填隙的延伸”的晶体题。

因为近几年初赛的晶体题都不难，所以本题设置也不刁难大家的想象力。像 As_4 四元环就给出了 3 个，这样大家颅内建模也来得快一些。计算等问也不难，我觉得总体难度不大。内测的同学不少基本全题拿下的。

第 6 题 (11 分) 多核四配位钯配合物的合成与结构

由各种配体桥连的多核钯配合物凭借其独特的结构和反应活性成为配位化学中有趣的研究对象。2020 年, 有科研人员通过一系列反应, 合成了多种新型多核钯配合物。

6-1 向含 0.50 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 的四氢呋喃溶液中加入 1.0 mmol PMe_3 , 室温下搅拌 30 分钟后, 加入含 0.5 mmol Pr_2PCl 的乙醚溶液, 减压除去挥发物, 用二氯甲烷重结晶, 得到黄色晶体。经鉴定, 该黄色晶体是两种互为顺反异构体的双核配合物 **B** 和 **C** 的混合物。据推测, 反应机理为 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 先与 PMe_3 反应生成 $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$, 后者再与 Pr_2PCl 发生氧化加成反应, 生成反式配合物 **A**, **A** 进一步二聚得到最终产物 **B** 和 **C**。

6-1-1 请画出 **A~C** 的结构。

6-1-2 将 Pr -换为 *o*-tolyl-(2-甲基苯基)后, 对应配合物 **A'** 并没有反应得到与 **B** 和 **C** 结构相似的产物, 而是发生副反应得到了单核配合物 **D**。实验测得碳元素和氢元素质量分数分别为 45.90 和 6.16%。已知 **E** 和 **A** 具有相同数目的 Pd-P 键, 试画出 **E** 的结构, 并推测得到该意外产物的可能原因。

6-2 在制备叠氮配合物时, 研究人员使用了不一样的合成方法: 将 $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, Na_2PdCl_4 与乙醇混合反应制得前体分子 **E** ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Pd}_2$)。向 **E** 的二氯甲烷溶液中加入 NaN_3 水溶液 (NaN_3 与 **E** 物质的量之比为 1 : 5), 反应得到分子 **F**, **E** 和 **F** 都有一个四元环和对称中心。若将 PEt_3 换为 PPhMe_2 后, 得到的产物 **G** 可看作是 **F** 对应配合物 **F'** 的二聚得来。**G** 具有一个折叠的八元环和一根 C_2 轴。请画出 **E~G** 的结构。

解题指导:

本道题以画结构为主, 仍是根据信息分析即可。

6-1 本问虽然题干很长, 但是要抓住关键信息。

6-1-1 $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ 与 Pr_2PCl 发生氧化加成反应, 生成反式配合物 **A**, **A** 的结构很容易得出, 显然是 Pr_2PCl 中的 P-Cl 键发生了断裂。而 **B** 和 **C** 的结构需要多加思考, 其由 **A** 二聚得到, 但仍保持四配位, 则说明脱去了中性的 PMe_3 配体。接下来的问题是桥接原子。 Pr_2P 和 Cl 均为负一价阴离子, 对于软酸 Pd(II) 显然 Pr_2P 的配位能力更强, 更适合作为桥接原子。

6-1-2 更取代基后没有得到预期产物而是得到了单核配合物, 需要考虑是什么因素阻止了二聚。2-甲基苯基的体积明显远大于异丙基, 因此此处空间位阻应为主要因素。而具体发生了什么副反应, 还需要通过计算确定。通过计算我们可以得知相较于 **A'**, **D** 的化学式多了一个氧。中性的磷就具有较强的还原性, 而带了一个负电荷的磷还原性还要更强些, 因此可以推断出发生了磷原子的氧化。文献中提到, 即使在氮气气氛下, 磷仍会从溶剂等来源获得氧原子被氧化, 足以见得其还原性之强。本问的结构其实很简单, 关键在于推导副反应的过程。

6-2 本问的难度稍高, 需要耐心思考。首先 **E** 的结构较易确定, 从化学式和结构信息分析可以得知其中以氯作为桥联原子。而 **E** 与 **F** 的反应需要当心, 注意题干中特别强调了 NaN_3 与 **E** 物质的量之比为 1 : 5, 这说明叠氮化钠是远远过量的, 因此我们推测由 **E** 到 **F** 的转化过程中, 氯原子全部被叠氮取代, 将 **E** 中的氯全部换为叠氮即可得到 **F** 的结构。注意此处叠氮的配位模式是同一个氮原子连接两个 Pd, 否则也不满足四元环的条件。**G** 的结构看似复杂, 实际上早有铺垫, 在 **F** 的基础上打开四元环, 以相同配位模式连接成八元环即可。八元环的折叠通过 Pd 的平面四方配位很容易做到。**G** 的结构还需要注意细节, 即把体积较大的配体置于反式位置。很多同学看到八元环就认为是叠氮采取了另一种配位模式, 但这样得到的答案是不合题意 (而且直觉上也不是很好的), 一定要注意结合题意, 题目前后的连贯性。

命题灵感&碎碎念:

感觉同时考察配合物结构和一些转化的题目会比较有趣, 但是本题还是侧重画结构一些, 并且也没有涉及太多具体的配合物知识, 这是稍有遗憾的地方。

其实这道题一年前就出好了, 但是出完之后我们也没组新卷子, 就一直雪藏着。而且这题也是历经修改的一道题 (我是什么屑题制造机), 非常感谢 Vy 妙手润色, 但是内测时候结果惨不忍睹, 后来又在测试的基础上再添加提示, 修改了一些措辞。希望收到的结果不要再这么惨了。

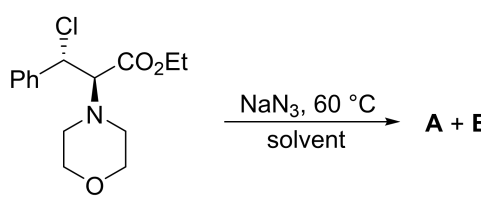
第二问的设计上, **F** 到 **G** 的结构是一个递进的关系, 想着能写出来 **F** 一定也能写出来 **G**, 未曾想到 **F** 就全军覆没了。一开始提示过量叠氮化钠, 但是大家比较固执地保留了氯桥, 于是又特意给出了投料比, 希望能引起重视吧。如果有人能把这问的分全部拿到, 我会很高兴的。

第 7 题 (9 分) *Running in the Basics Vaporwave*

7-1 试比较下列各组物质的 K_{a1} 大小。

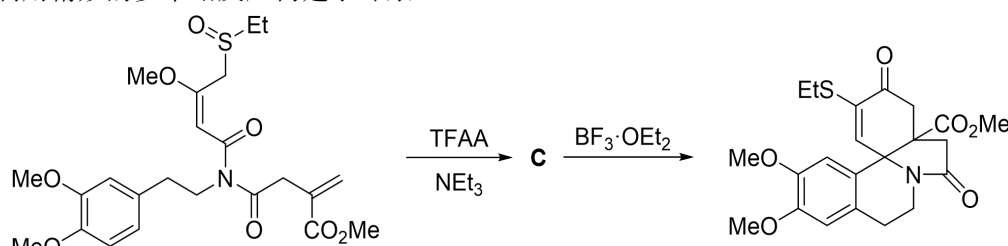
(1) **A**.HCOOH, **B**.HOCOOH (2) **A**.HCONH₂, **B**.H₂NCONH₂

7-2 以下反应得到了两种产物。在不同的溶剂中, 产物的比例结果如下表所示:

	solvent	time, h	产物比例 A : B
	MeCN	12	60 : 40
	EtOH/H ₂ O(4 : 1)	12	88 : 12
	EtOH/H ₂ O(1 : 4)	6	93 : 7
	H ₂ O	6	95 : 5

结合以上结果, 试给出 **A** 和 **B** 的结构, 注意立体化学。

7-3 以下反应利用精妙的多米诺反应构建了环系:



7-3-1 试给出 **C** 的结构, 不需考虑立体化学。

7-3-2 试给出 **C** 至产物的三个关键中间体, 不需考虑立体化学。

解题指导:

7-1 从做题的角度来说, 既然将 N 和 O 出在同一个地方, 那么在这里它们体现出来的结果就应该是有差异的。作为典型的杂原子, O 和 N 都有吸电子诱导效应和给电子共轭效应, 而 N 的吸电子诱导更弱且给电子共轭更强。回到题目的分子, 第一组中, 甲酸将 H 原子换成羟基后, 羰基会受到两个羟基的作用。我们可以将其分步考虑, 羰基在受到第一个羟基作用后, 受到第二个羟基的给电子共轭作用会被削弱, 从而第二个羟基在此主要表现吸电子诱导效应, 使得碳酸的 K_{a1} 大于甲酸的 K_{a1} 。而对于甲酰胺和尿素, 分析过程如上, 但由于 N 的吸电子诱导更弱且给电子共轭更强, 第二个氨基表现出的主导作用仍然是给电子共轭效应, 使得尿素的 K_{a1} 小于甲酰胺的 K_{a1} 。

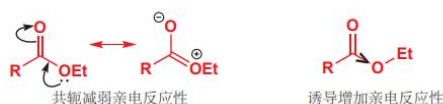
参考数据(pK_{a1}):

碳酸 3.58 甲酸 3.69-3.77 (H₂O); 尿素 26.9 甲酰胺 23.45 (DMSO)

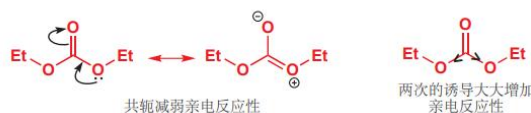
注: 亲电性也有类似的现象, 如(图源 Clayden 2nd):

甲酸酯看起来有点像醛, 但它作为酯的身份占主导。氢原子只是让它更为亲电, 因为它们缺乏一般酯的 σ 共轭 (也缺乏一般酯的空阻)。

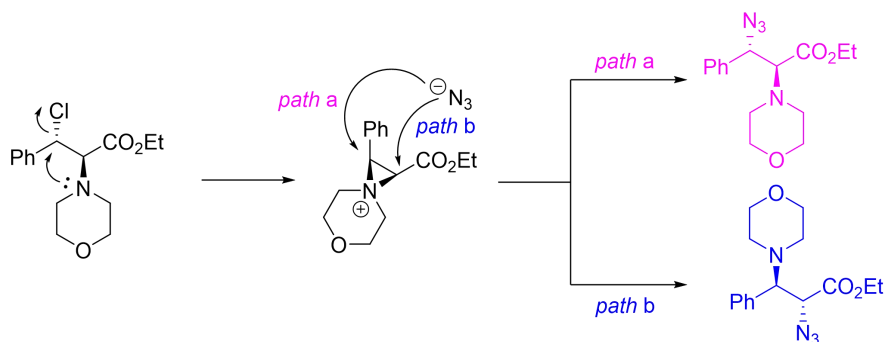
碳酸酯 (Carbonates) 尤其实用, 因为它们在烯醇盐上引入了一个 CO₂R 基。它比普通酯更加亲电的原因可能不那么清晰。普通酯比酮的亲电性 (稍) 弱, 其原因是氧原子贡献的孤对电子的钝化作用, 在这里共轭作用要比氧原子的吸电子诱导作用更为重要。



结果来源于这两种效应发挥过程中的一点小差异。在碳酸酯中, 两个氧原子位于同一个羰基上。此时它们仍都可以发挥全部的诱导效应; 但由于 π^* 轨道仅能由一对孤对电子占据, 两个氧原子不能同时发挥它们的共轭作用。平衡因此改变——结果是, 诱导效应胜出了——碳酸酯相比普通的酯更加亲电。

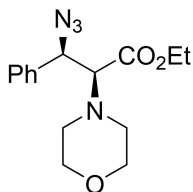


7-2 这是一个典型的邻基参与的取代反应, 其反应历程如下:



以上便是两种可能的产物，要注意的是邻基参与的立体化学。

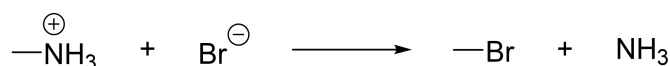
而有同学写出了该产物：



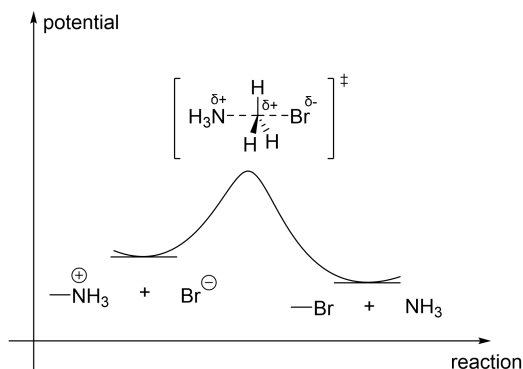
该产物是叠氮阴离子直接对底物进行取代得到的产物。但实际上，此处分子内邻基参与的速率是很快的，所以并未得到该产物。

现在我们考虑产物之间的对应关系。根据表格数据可知，溶剂的极性越高，产物 **A** 的比例就越高。而此反应的 RDS 应该是叠氮阴离子进攻开三元环的一步。也就是说，溶剂极性的改变不同程度上改变了 path a 和 path b 的速率，从而导致了产物比例的改变。

那么我们如何分析溶剂极性的影响呢？我们不妨看一个更加简单的反应：



可以大致画出反应的势能图：



可以发现，底物是完全电荷分离的两个离子，产物是两个中性的分子，过渡态中电荷部分抵消，即电荷分离程度比底物小。于是，当溶剂的极性变大时，电荷分离的底物被高极性溶剂溶剂化稳定的程度比过渡态更大。这会导致底物与过渡态之间的能量差距加大，从而使得反应速率变慢。

将以上结论应用至题中反应，过渡态与底物之间的能量差距加大而与产物之间的能量差距减小，根据 Hammond 假说，会使得反应的过渡态更加滞后，从而过渡态中被进攻碳能够体现出更多的碳正离子性质。而在本题中 path a 中被进攻的碳与苯基相连，相比 path b 中被进攻的碳更能稳定碳正离子，从而过渡态能量更低，反应更快，其产物占主导，且随溶剂极性变大而更加显著。

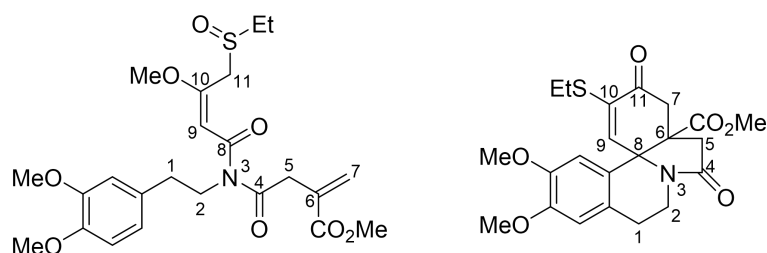
故而，path a 对应产物 **A**，path b 对应产物 **B**。

7-3 一个小小的串联反应题。如果骨架原子并未发生移动的话，我们可先对骨架原子进行标号。那么：

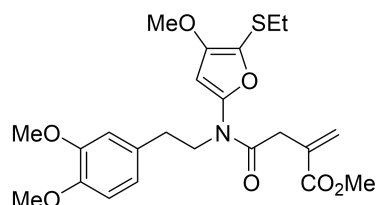
①在某一步中，苯基进攻了 8 号碳成环。

②6 号碳与 8 号碳连接，7 号碳与 11 号碳连接，形成一个带双键的六元环。发现这种成环模式很像 DA 反应，在之后的反应中应当考虑。

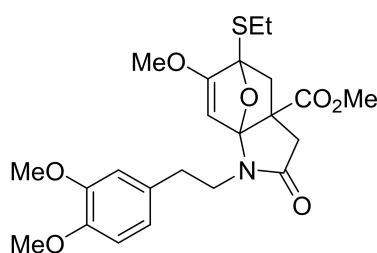
③硫基团被还原，并且迁移至 10 号碳上。



结合底物和条件 TFAA，我们可以认为第一步反应是典型的 Pummerer 重排反应，得到以下中间体：

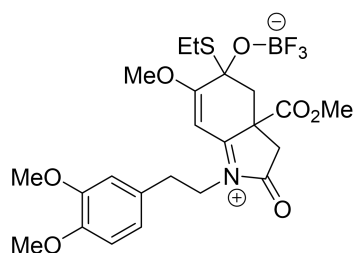


注意此时分子内恰好有可供 DA 反应的呋喃环，且双烯体被吸电子基团活化，理应有着相当高的反应活性。实际上，即使芳杂环杂环分子间的 DA 活性不算太高，分子内的 DA 有相对较高的活性。我们得到：

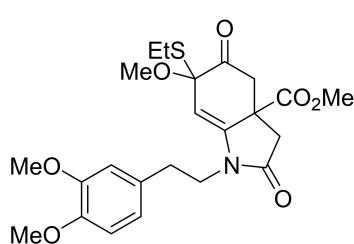


此即 **C** 的结构。

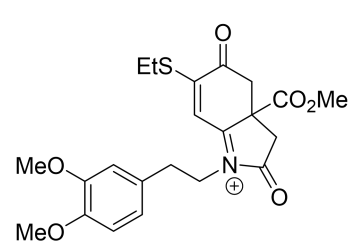
而后，在 LA 和 N 原子的作用下，氧杂环可以被打开，得到：



此处恰好可以发生 SEt 基团的 1,2 迁移，得到：



对比产物，发现是没有甲氧基的，于是把它消除：

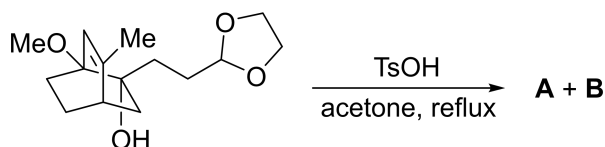


之后，富电子芳环对亚胺发生 F-C 反应便得到了产物。以上便是题目要求的三个中间体。

第 8 题 (12 分) *The Binding of Pinacol: Rebirth*

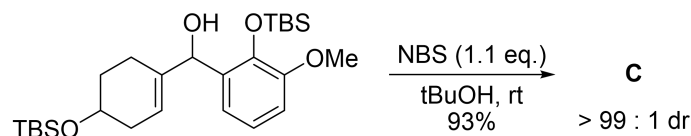
频那醇重排(Pinacol Rearrangement)以及半频那醇重排(Semipinacol Rearrangement)是有机化学中一类常见反应。

8-1 2000 年, *Deukjoon Kim* 等在合成(±)-Perhydrohistrionicotoxin 时使用了以下反应:



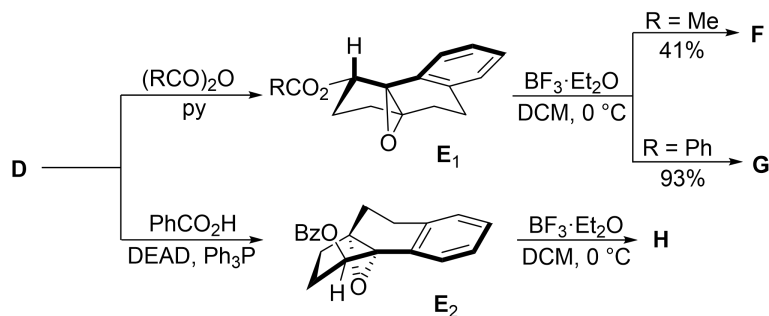
该反应可视为 Pinacol 重排反应与一步周环反应的串联, 其得到了 **A** 和 **B** 两种产物。已知 **A** 和 **B** 只有一个手性碳原子的构型不同, 试给出结构。

8-2 2004 年, *Yong-Qiang Tu* 等人报道了(±)-Lycoramine 的全合成路线, 其中一步运用了 Semipinacol 重排反应:



试给出 **C** 的结构, 注意立体化学。

8-3 2001 年, *Yasuyuki Kita* 报道了 Fredericamycin A 的一种合成路线。以下是其路线的一部分。



8-3-1 结合题中已给信息, 给出一种可能的 **D** 的结构, 注意立体化学。

8-3-2 使用 BF_3 处理 **E**₁, 当 $\text{R} = \text{Me}$ 时, 以 41% 的产率得到了含五个环的产物 **F**, 试给出其结构。

8-3-3 **G** 和 **H** 都是经由 Semipinacol 重排反应得到的产物, 但是二者的环系骨架结构不同。同时, 若将 **E**₂ 中的 BzO -基团换为 -OTBDMS 或 -OMe , 将只得到产物 **G**。试结合构象分析, 分别给出二者结构, 并分析更换基团后产物改变的原因。

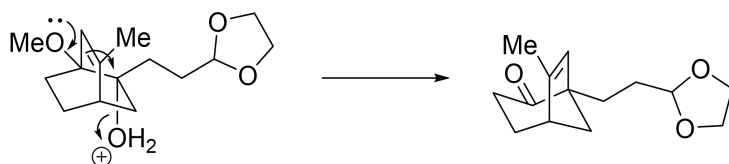
已知 **G** 的 $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 2.55-2.68 (6H, m), 2.95 (2H, t), 7.17-7.26 (3H, m), 8.124-8.22 (1H, d).

8-3-4 若将某一种 **H** 的对映异构体(左旋或右旋)直接使用 NaOH 处理, 将会得到外消旋化的 **I**。试给出 **I** 的结构并解释消旋的原因。

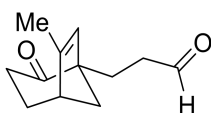
解题指导:

本题是一道以 Pinacol 重排为主的有机题。

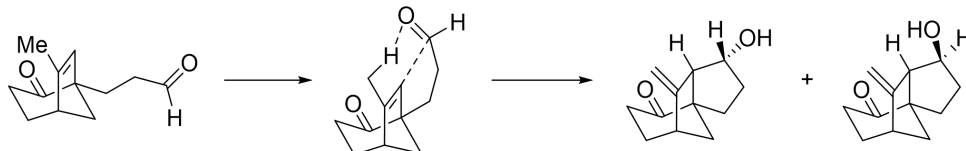
8-1 反应条件是 TsOH , 酸性条件是经典的 Pinacol 重排的条件。此处应当是那个羟基更易被质子化离去而引发 Pinacol 重排反应。事实上, 如果真的考虑甲氧基离去, 得到的桥头碳正离子也是不稳定的, 故而这样反应是不利的。同时, 考虑轨道重叠, 位于离去羟基反式的那个带有双键的桥更易迁移。于是我们得到:



根据题目条件, 接下来应该发生一步周环反应。但是, 我们似乎难以在这个中间体中找到周环反应的位点。事实上, 底物的缩醛在酸性条件下也会水解, 所以我们得到的应该是:



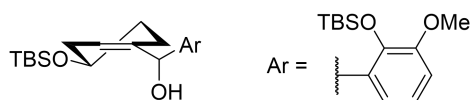
根据此中间体的结构，环加成反应和电环化反应显然是不可能的。 $[3,3]\sigma$ 重排的位置是相符的，但是 *retro*-Claisen 重排似乎是热力学不利的，此处并没有驱动力。那么，还剩下什么周环反应呢？我们不应忘记 *ene* 反应：



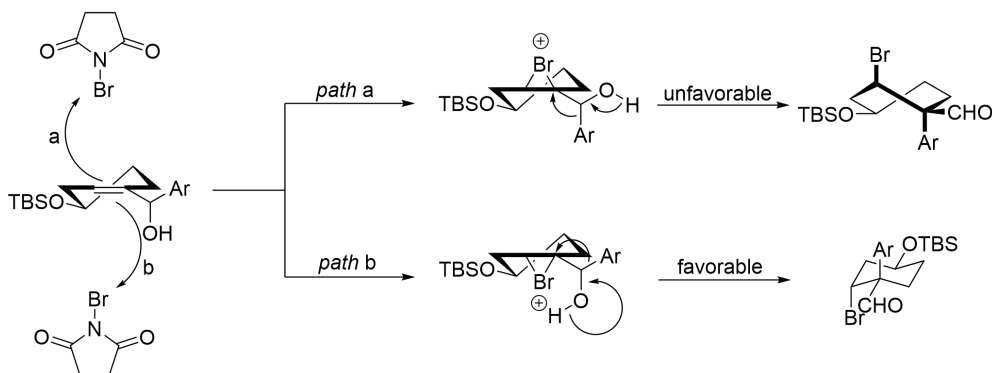
我们应该得到一个顺式五并五环系，因为反式五并五相当不稳定。但是反式五并五也是可以合成的，有兴趣的同学可以参考李闯创教授写的一篇综述^[1]。只剩下一个不确定构象的手性中心，也即题干中所述的 **A** 和 **B** 的差别。

8-2 一个考察立体化学的小题，但是考察的并不是 Pinacol 重排本身的立体化学，而是构象最小改变原理。

既然已知是 Semipinacol 反应，我们就应该找满足反应模式的位点。此处环己烯的双键可以与 NBS 形成溴鎓，而后富电子芳环迁移完成 Semipinacol 重排。先画出底物的优势构象，将取代基放在平伏位：

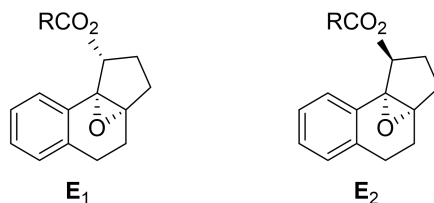


而后，考虑构象最小改变原理，见图：

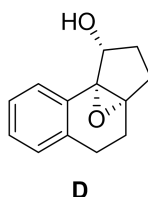


这便得到了答案。

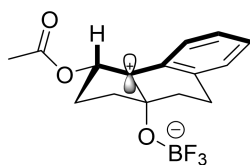
8-3-1 观察 **E**₁ 和 **E**₂，会发现它们其实是差向异构体(认为 $\text{RCO}_2 = \text{BzO}$ 的话)，只有 RCO_2 所在的碳原子构型不同。观察由 **D** 至 **E** 的反应条件，我们发现由 **D** 至 **E**₁ 是直接加的酸酐，应该是 **D** 中的羟基直接通过酸酐上的酰基，此过程构型保持；而由 **D** 至 **E**₂ 是典型的光延反应的条件，我们会得到一个构型翻转的酯。此时情况便很明了了，因为 **E**₁ 和 **E**₂ 实际上相当于：



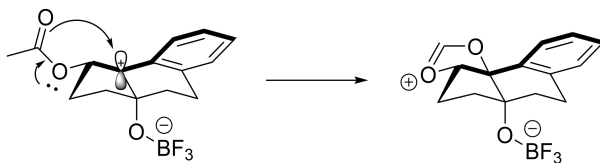
而 **D** 中羟基构型与 **E**₁ 相同，与 **E**₂ 相反，可以得到 **D** 的结构应为：



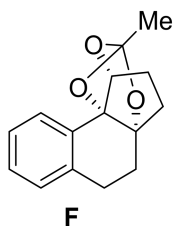
8-3-2 **E**₁ 中有 3 个环，而题中告知 **F** 有 5 个环。应先不考虑 Pinacol 重排，因为其并不能增加环的数量。我们可以从反应入手，在 LA 的作用下先将环氧打开生成碳正离子：



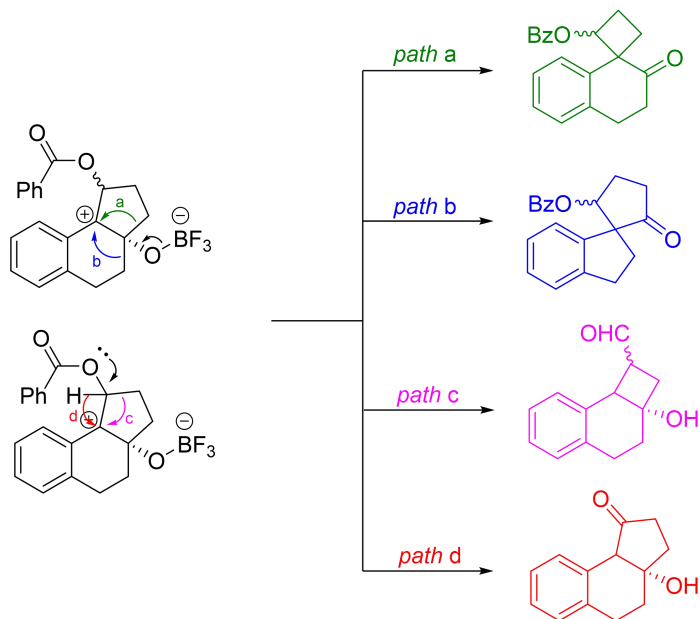
此处倾向于生成更稳定的苄位三级碳正离子。条件中的试剂并没有什么能参与反应的，而若不考虑 Pinacol 重排的话，体系中能进攻碳正离子的只有那个酯基的氧：



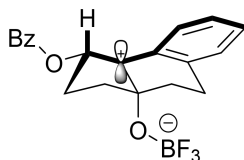
此时已有四个环，再凑一个环即可。同样，我们寻找可以反应的位点，发现用羟基氧进攻新生成的碳正离子便可以得到产物：



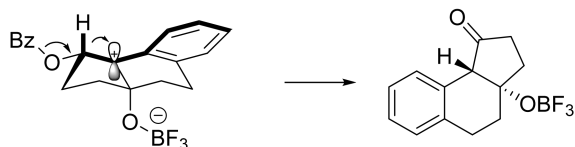
8-3-3 题干中说二者都是 Semipinacol 反应，但是产物的环系骨架结构不同，这说明 Semipinacol 重排时迁移的基团不同，导致得到了不同的环。我们可以列出所有可能的迁移情况：



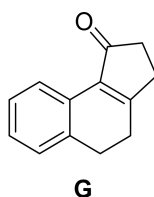
我们发现 path a 和 path c 得到的产物中含有张力较大的四元环，故而先不考虑，待选项剩下 path b 和 path d，大概率是 **E₁** 和 **E₂** 各对应其中一个。先看 **E₁** 得到碳正离子的构象：



我们发现，处于假直立位置的 C-H 键轨道与碳正离子具有很好的重叠，我们优先考虑 H 迁移，此即 path d:

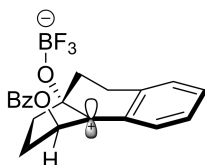


如果此时直接淬灭掉阴离子，得到的产物对不上氢谱，多了两个氢。我们发现迁移的 H 和羟基恰好处于反式，我们可以顺式将羟基消除，得到：

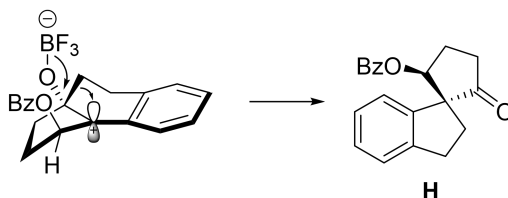


我们发现此时氢谱数据恰好吻合。

我们再看 **E₂**：

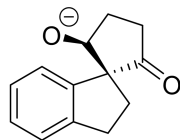


此时处于假平伏位置的 C-H 键轨道并不如上一样有很好的重合，而六元环的那根键与正离子轨道有部分重合，若缩环，则为 path b，也符合我们上面做过的“各对应一种 path”的猜想。得到：

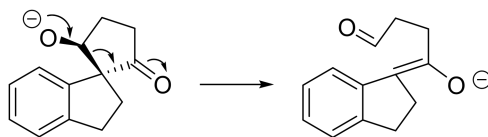


同时，注意到题中还有一个信息：“将 **E₂** 中的 BzO-基团换为-OTBDMS 或-OMe，将只得到产物 **G**”。也就是说，基团的改变使得迁移的基团改变了。那么，BzO-与-OTBDMS 或-OMe 不同点在哪里？迁移时，氧原子的孤对电子促进了基团迁移，而 BzO-在氧原子上连接了酰基，削弱了其给电子能力。故而，在 C-H 与正离子轨道重叠不好的 **E₂** 中没有迁移氢原子；而若增强氧原子的给电子能力，即使重叠不好也能迁移氢原子。

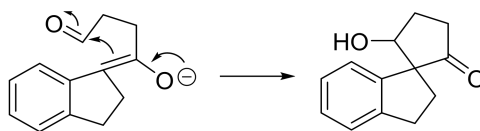
8-3-4 我们已经知道了 **H** 的结构，其中最易与 NaOH 反应的应该是酯基的水解，得到：



可以顺势发生 retro-aldol 反应开环：



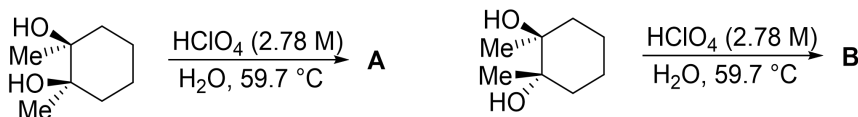
此时分子内已经没有手性中心了，没有光活性，但是不是外消旋体。可以再发生 aldol 反应，理所当然的，此时会得到外消旋体：



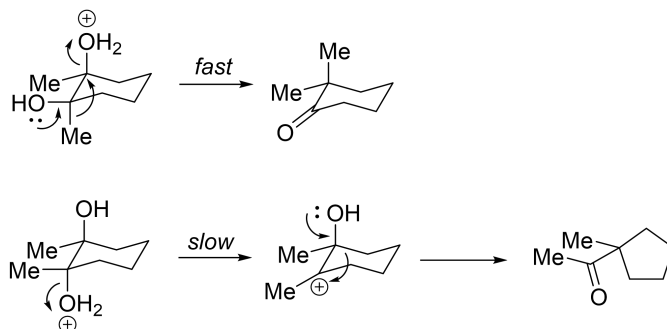
此题便结束了。

命题灵感&碎碎念：

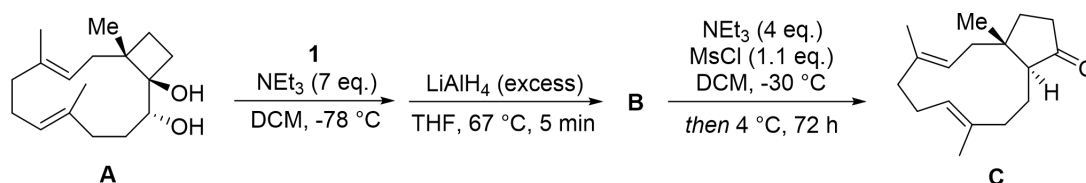
本题的主要灵感来自于北京大学出版社的《基础有机化学》第四版^[2]，其在讨论频那醇重排时有这样一个反应：



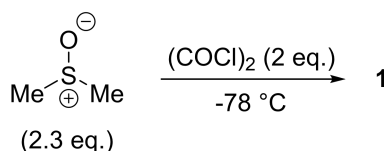
书中说到：“迁移基团与离去基团处于反式位置时重排速率快”。于是给出了以下结果：



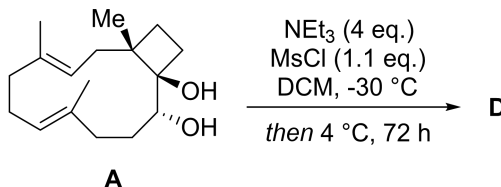
然而两个反应的主产物都是缩环产物^{[3][4][5]}。文献给出了可能的解释，然而由于文献年代太过久远，里面的论述不一定正确，故而我放弃了将此反应本身作为题目的想法。然而，这却让我对 Pinacol 重排，尤其是其中涉及的立体化学感兴趣。于是我找了一些素材，出成了此题。有一部分素材出成题并不十分能做，但却也十分有趣，如：2005 年，Jason S. Kingsbury 和 E. J. Corey 报道了合成 β -Araneosene 的一种路线，以下为该路线的一部分^{[6][7]}：



其中：



然而，直接对 **A** 如下处理，则得到与 **C** 骨架结构不同的 **D**：



试给出 **B**、**D** 的结构。

感兴趣的同学可以自行查看文献。

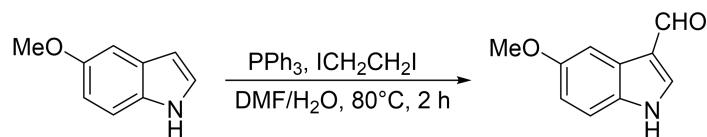
References

- [1] *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 9430. DOI: 10.1039/d0cs01471k
- [2] 邢其毅, 裴坚等. 基础有机化学[M]. 第 4 版. 北京:北京大学出版社, 2017: 301-302.
- [3] 吕萍, 王彦广. 中级有机化学[M]. 第 2 版. 北京:高等教育出版社, 2022: 293-394.
- [4] *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 7, 431. DOI: 10.1021/ed048p431
- [5] *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5854-5861. DOI: 10.1039/JR9630005854
- [6] *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13813-13815. DOI: 10.1021/ja055137
- [7] *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7523-7556. DOI: 10.1021/cr200055g

第 9 题 (14 分) 凄惨的有机，走投无路了

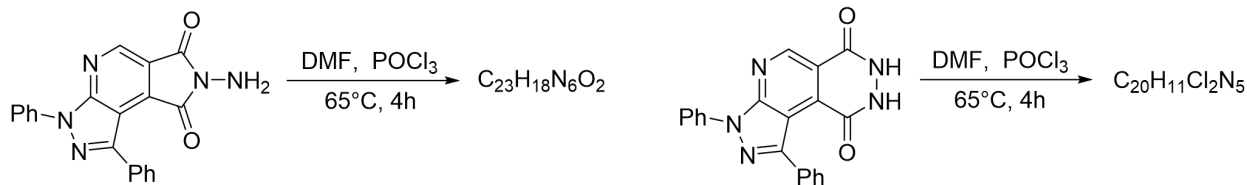
Vilsmeier 试剂是 DMF 与 POCl_3 的组合，常用于芳香化合物的甲酰化。但就像 DMSO 一样，在不同条件下 Vilsmeier 试剂能够表现出不同的反应性和选择性。

9-1 Vilsmeier 反应的实质上是先生成不含 P 的一价阳离子中间体，底物再和中间体反应，最后被水淬灭(部分题目条件未写出)。所以也可利用其他组合制备这类中间体，如下：



写出该反应生成的副产物，并给出几个带一个正电荷的关键中间体的结构。

9-2 化学式相同的两种底物，在使用 3 当量 Vilsmeier 试剂处理后发生了截然不同的反应：

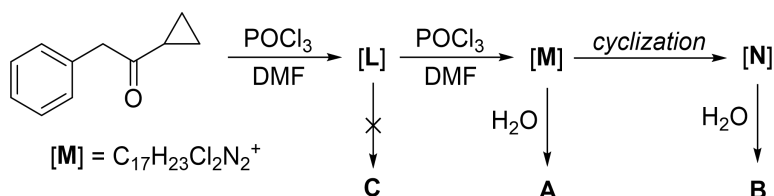


考虑两者官能团的差异，根据产物的化学式，完成以上反应。

9-3 有时同个分子可以多次与 Vilsmeier 试剂反应，如下图反应，吡咯环上的羟基不变，但甲基和乙酰基一侧构建了一个新的芳环。根据以上信息，完成反应。



9-4 研究人员欲对以下底物羰基的 α -位实现甲酰化，以得到化合物 **C**。然而事与愿违，得到了含有吡喃-4-酮结构的产物 **A** 和同样含有 2 个六元环的产物 **B**。且产物 **A** 与 **B** 的产率比随着温度升高而降低。研究人员认为两个产物有着共同的生成路径，区别是生成 **B** 的支线在加水淬灭前多了一步环化。推测的机理如下所示，几个关键中间体已标出。根据以上信息和下面的氢谱信息，给出中间体 **[M]** 和产物 **A**、**B** 的结构。



^1H NMR 化学位移：[**A**] 2.87 (t, 2H), 3.81 (t, 2H), 7.38–7.46 (m, 3H), 7.50–7.53 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.91 (s, 1H)；
[**B**] 3.40 (t, 2H), 3.86 (t, 2H), 7.55 (t, 1H), 7.64 (td, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.98 (d, 1H), 10.9 (s, 1H)。

解题指导：

本题涉及的人名反应是 Vilsmeier 反应，一个大家都不陌生的反应。试题难度原定位于中等偏上，其题眼在于 Vilsmeier 反应的要素：一是活性中间体怎么来，二是反应位点在哪里，三是酰基化还是氯化。

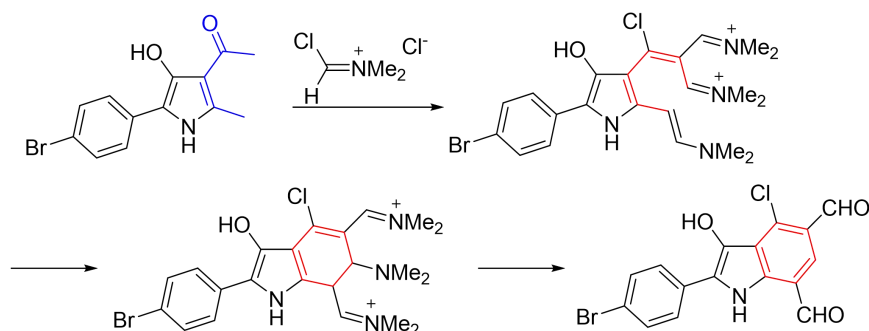
9-1 由题条件可知， $\text{PPh}_3 + \text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 替代了原来的 POCl_3 ，不难联想到 $\text{E}_{1\text{cb}}$ 中邻二卤代烃的消除反应： PPh_3 作还原剂，被氧化为 $[\text{I-PPh}_3]^+$ 。实际上 SmI_2 也可用 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 制备，参见格林伍德的元素化学。知道第一步就可自然照搬原有机理：氧进攻磷，并被碘离子取代得到活性中间体 $[\text{Me}_2\text{N=CHI}]^+$ 。芳香底物再与之反应得到最终产物。

9-2 根据化学式可以看出，第 2 个底物碳原子数目不发生变化，氧原子归零，全部转化为氯原子。这说明此分子发生了氯化反应。第 1 个分子多了 N 和 C，比对可知是氨基反应后转化为了 $-\text{N=CHNMe}_2$ 。

若不考虑化学式，我们也有思路。酰肼的 N 原子都与羰基共轭，反应活性降低；羰基也因此加强，更容易发生氯化反应。对于酰肼，有一个氨基的活性仍能保持，故发生了经典的酰基化反应。

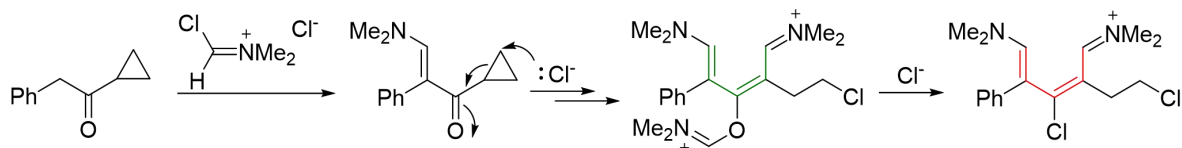
本题的意义在于引导后续有关 Vilsmeier 试剂在反应中扮演的多样角色的题目。

9-3 根据化学式，可知底物两组甲基 H 反应后失去了 3 个，羰基氧被氯取代，分子还加了 3 个碳和额外的 2 个氧。我们知道右边的基团转化为了芳环，不妨考虑苯环，根据以上信息可得一种可能的反应路径：



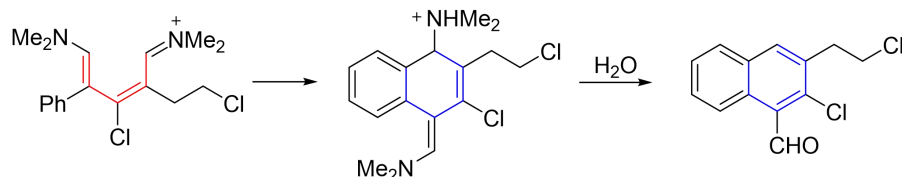
两个甲基，一个与羰基直接相连，一个隔了一个双键。根据插烯规则，两个甲基都可视为碳负离子的来源，都是 Vilsmeier 试剂的反应位点。就解题本身，直接理解为进行 3 次酰基化再脱水缩合成苯环亦可。

9-4 事与愿违的原因会是什么？笔者希望 33rd CChO 初赛最后一题能作为引导，写题者可联想到三元环被 Cl⁻进攻开环，在羰基 α 位得到碳负离子。对于 **L**，仍根据化学式作为判据。一个增加的氯原子印证了我们对三元环被开的判断(先考虑羰基氧氯化)，而增加的 2 氮 6 碳则可猜想本反应中羰基两边可与一个中间体加成。



此时 **A** 的结构也可基本确定了，吡喃-4-酮的结构来自反应位点的水解。

那么第二个产物呢？可以确定新成了一个六元环，且两个亚甲基没有变化(氢谱积分值及其峰裂分不变)。氮原子不连接 H 原子，也不大可能形成新环的一部分。所以答案是苯环的参与：



后来有人指出此反应早已收录至 *Name Reaction* 中，但考虑到并非所有人都了解过这类反应，故作保留。灵感来自杨 Sir 的生物化学中磷酸吡哆醛的转氨基反应。个人觉得亚胺和胺是一类有趣的化合物。

写在最后：

SACHO5 本来是个更多人参与的企划，不过他们因为各自各样的原因鸽了，最后只好三人承包。

因为想着离国初还有不少时间，在题目的量，难度，风格这些方面上也没有加太多限制，但几乎每道题都经历过大幅度的修改，还是希望题目的质量能稍微高一些的。有不少同学反馈题目量太大了，而且无论是内测还是正式批改的结果都不太理想，这是比较遗憾的地方。

编写一个比较详细的解析，也是希望能帮助同学们更好地理解答案，同时也得到一些知识和思维上的收获。由于是站在命题人的角度来看待，可能主观性较强，也可能会有些疏忽或者缺陷，如果还有什么问题或不同见解，也欢迎同学们在私聊中指出或在 SACHO 官方群中讨论。

其实这次命题工作，用时最长的还是审核工作，一方面是审核的工作较难安排，另一方面我们的审核组人手不足。23 届高考已经结束，也欢迎各位仍心系化学竞赛的准大学生们加入审核组。（784415507）

在国初前的一段时间里，SACHO 会再发布 1-2 套稍高于往年国初难度的试题，我们也会吸取这一次的经验来调整试题。命题工作正在进行中，希望能尽快让大家品鉴这些卷子。

致谢名单

命题组

第 1 题 苏 22 砷酸

第 2 题 苏 22 砷酸

第 3 题 闽 22 Re

第 4 题 苏 22 砷酸 闽 22 Re

第 5 题 闽 22 Re

第 6 题 苏 22 砷酸 闽 22 Re

第 7 题 赣 22 群青的荒诞

第 8 题 赣 22 群青的荒诞

第 9 题 闽 22 Re

排版 闽 22 Re

答题卡制作 赣 22 群青的荒诞

内测人员

闽 23 XeF₄

鲁 23 云生

苏 24 蔷薇晨曦

鲁 24 鹇鹑

川 25 里程碑

审核人员

冀 21 Fish

苏 22 旖旎

苏 23 硒酸

苏 23 钇酸

苏 23 Cr

苏 23 NaNO₄

以及其他试做了部分题目或提出修改建议的同学。特别鸣谢湘 19 分割苯，他一如既往给出了锐利的评价。
感谢所有相关人员对本套试题做出的贡献！



S_AChO →

这是，Re 设计的新 Logo！