

Study on the Nucleophilic Addition Reaction of Competition Examination Questions in Chinese Chemistry Olympiad

Jie Luo^{1*}, Qinzhi Du^{2*}, Dacheng Yang^{1#}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing

²Chongqing No. 8 Secondary School, Chongqing

Email: 1668549720@qq.com, #hxydc@swu.edu.cn

Received: Jun. 28th, 2020; accepted: Jul. 13th, 2020; published: Jul. 20th, 2020

Abstract

The Chinese Chemistry Olympiad (hereinafter referred to as "Olympiad") is a competition sponsored by Chinese Chemical Society for senior high school students, which promoted Chinese chemistry education greatly. The author studied the examination questions related to the nucleophilic addition reaction in the Olympiad competition questions, and mainly collected and analyzed the preliminary and final competition examination questions from 2011 to 2018. Based on the research of the examination questions, authors sorted out the high-frequency test points and found that the test points of the nucleophilic addition reaction in the examination questions are scattered. The main types of test questions are judging the types of organic reactions, inferring the structure of organic products, writing the mechanism of organic reactions, and making retro-synthetic analysis. According to each type of examination questions, the author put forward some problem-solving skills, analyzed the proposition trend of the question, and put forward some suggestions on preparing for the competition examination questions, hoping to help students master this part of knowledge efficiently and improve the competition results.

Keywords

Chinese Chemistry Olympiad, Organic Chemistry, Nucleophilic Addition Reaction, Analysis of Examination Questions

中国化学奥林匹克竞赛试题中的亲核加成反应研究

罗洁^{1*}, 杜钦芝^{2*}, 杨大成^{1#}

*共一作者。

#通讯作者。

¹西南大学化学化工学院, 重庆

²重庆市第八中学, 重庆

Email: 1668549720@qq.com, hxydc@swu.edu.cn

收稿日期: 2020年6月28日; 录用日期: 2020年7月13日; 发布日期: 2020年7月20日

摘要

中国化学奥林匹克竞赛(以下简称奥赛)是中国化学会为普通高中举办的竞赛活动。奥赛促进了中国化学教育。本论文研究奥赛中亲核加成反应相关试题, 重点搜集和分析2011~2018年初赛和决赛试题, 在试题研究的基础上对高频考点进行了梳理, 发现试题中亲核加成反应考点较为分散, 试题主要有有机反应类型判断、中间体及产物的结构推断、有机反应机理书写、逆合成分析四类考查方式; 针对每一种题型提出了一些解题技巧, 分析了试题命题趋势, 提出了竞赛备考建议, 期望能帮助学生高效掌握该部分知识, 提高竞赛成绩。

关键词

中国化学奥林匹克竞赛, 有机化学, 亲核加成反应, 试题分析

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

中国化学奥林匹克竞赛(以下简称“奥赛”)是中国化学会为普通高中举办的竞赛活动, 自1984年开始举办至今已有30多年的历史。奥赛是中学化学阶段最高级别的竞赛形式, 对中学化学教育具有引导作用。奥赛为国际化学奥林匹克竞赛选拔了一批批优秀的学生代表, 他们在国际赛场上摘金夺银, 为祖国和人民赢得了荣誉; 奥赛可以激发高中生对化学学科的兴趣, 提升他们的综合素质; 奥赛有助于辅导教师教学能力的提高, 教学相长有益于我国化学教育水平的不断提高[1]。

有机化学是化学学科的重要分支, 是奥林匹克竞赛的重要组成部分。奥赛初赛的有机化学内容和难度与大学基础有机化学相近, 但决赛试题范围和难度远远高于大学本科教学内容, 大幅度增加了有机合成和有机反应机理的内容[2]。亲核加成反应是有机分子骨架增长或官能团变化的重要手段, 是奥赛必考的内容[3]。本文即研究奥赛中所涉及的亲核加成反应。

2. 试题考察情况统计

本研究搜集了2011~2018届奥赛初赛和决赛试题, 并进行归纳整理(见表1和表2), 希望明确奥赛试题中亲核加成反应的具体考察内容、分值分布和占比情况, 以及相关试题的考察方式。

2.1. 2011~2018年试题考点和分值统计

通过表1和表2可以看出, 亲核加成反应在2011~2018年试题中出现频率较高, 分值占比较大(初赛27~30分, 决赛25~34分), 是奥赛重点考察的反应(初赛权重0.10~0.43, 决赛为0.10~0.47)。该部分考查内容主要是碳杂不饱和键的亲核加成与碳碳不饱和键的亲核加成; 考察的重点常常涉及重要的人名反应。

相较而言,决赛试题中所考察的化合物和反应对考生来说更为陌生,分值和难度较初赛整体上都有提升,需要参赛学生不断拓宽知识,加深相关知识的理解,提高综合运用能力。

Table 1. Statistical results of nucleophilic addition reactions in the Preliminary examination questions of the 2011-2018 Chinese Chemistry Olympiad

表 1. 2011~2018 年初赛试题中亲核加成反应统计结果

年份	题号	具体考查内容	分值/分	有机部分总分/分	权重
2011	8				
	9	Darzen 反应, 格氏试剂的亲核加成, 亚胺的亲核加成—消除反应	3	28	0.11
	10				
2012	9	Knoevenagel 反应, Michael 加成, 腈的还原	12	28	0.43
2013	7	酮酯缩合, Michael 加成, 亲核加成—消除反应历程	7	27	0.26
	8-2				
	9-1				
2014	11	羟醛缩合及其逆反应	10	29	0.35
2015	-	-	-	-	-
2016	8-1	Mannich 反应, Michael 加成, Robinson 增环反应, 格氏试剂与 α , β -不饱和羰基化合物的 1,2-加成	3	30	0.10
2017	9	酮酯缩合, Robinson 增环反应, 羰基与含氧亲核试剂的反应, 羰基的 1,4-加成反应	10	30	0.33
	10				
2018	-	-	-	-	-

Table 2. Statistical results of nucleophilic addition reactions in the final examination questions of the 2011-2018 Chinese Chemistry Olympiad

表 2. 2011~2018 年决赛试题中亲核加成反应统计结果

年份	题号	具体考查内容	分值/分	有机部分总分/分	权重
2011	7	醛与格氏试剂的亲核加成反应, Wittig 反应, 羟醛缩合反应, Michael 加成反应, 腈的亲核加成反应	14	30	0.47
2012	5, 6	酮、亚胺与格氏试剂的亲核加成反应	3	31	0.10
2013	10	Mannich 反应, 亚胺的亲核加成反应	7	29	0.24
2014	10	腈的水解, Michael 加成反应, 含氮试剂与羰基的亲核加成反应	6	25	0.24
2015	8	α , β -不饱和羰基化合物的 1,2-加成和 1,4-加成, 羟醛缩合, Wittig 反应机理与拓展	10	30	0.33
	9				
2016	8	苯炔的亲核加成反应	5	29	0.17
2017	7	醛与含氧、含氮试剂的亲核加成反应, Michael 加成反应	4	30	0.13
2018	7	羰基与含氮试剂的亲核加成, 亚胺的水解, 环氧烷与含硫试剂的亲核加成	4	34	0.12

2.2. 试题考查方式统计

从表 3 和表 4 的统计结果可以看出,亲核加成反应所涉及的试题主要有四种考察方式:有机反应类型判断、中间体及产物的结构推断、有机反应机理书写、逆合成分析。其中,判断有机反应类型的题目难度系数小,奥赛试题中考察的较少;比较而言,初赛出现的频率比决赛要高。中间体及产物结构推断的题型出现的频率很高,尤其是初赛,几乎每一年都有此类题目出现;该类题目难度适中,是需要掌握的重点题型。反应机理类的考题难度较大,综合性较高,区分度更大,对考生的水平要求比较高,在初

赛试题中出现次数较少,在决赛中出现的次数明显增加。逆合成分析类的题目总体出现次数较少,决赛要比初赛多,此类题目不仅要求学生基础知识熟练掌握,还需要学生具备一些逆合成分析的知识和逆推能力;题目的不常规性也无形增加了试题难度,是体现学生思维能力的很好的一类题型。

Table 3. Statistical results of types of test questions in nucleophilic addition reaction in the Preliminary examination questions of the 2011-2018 Chinese Chemistry Olympiad

表 3. 2011~2018 年初赛试题中亲核加成反应考题类型统计结果

年份	题号	考题类型
2011	8, 9, 10	有机产物及中间体结构推断、判断有机反应类型
2012	9	逆合成分析、有机产物及中间体结构推断
2013	7, 8-2, 9-1	有机产物及中间体结构推断、反应机理
2014	11	有机产物结构推断、判断有机反应类型、反应机理
2015	-	-
2016	8-1	有机产物结构推断
2017	9, 10	有机产物结构推断与分析
2018	-	-

Table 4. Statistical results of types of test questions in nucleophilic addition reaction in the final examination questions of the 2011-2018 Chinese Chemistry Olympiad

表 4. 2011~2018 年决赛试题中亲核加成反应考题类型统计

年份	题号	考题类型
2011	7	有机产物结构推断、反应机理
2012	5, 6	有机产物及中间体结构推断
2013	10	有机产物结构推断、反应机理
2014	10	有机产物及中间体结构推断
2015	8, 9	逆合成分析、反应机理
2016	8	有机产物及中间体结构推断、判断有机反应类型
2017	7	逆合成分析、反应机理
2018	7	反应机理

3. 试题的解法研究

3.1. 判断反应类型相关题型

有机化学反应类型较多,可以从反应过程对其进行分类。有机化学反应的过程是旧化学键的断裂和新化学键的生成,化学键异裂所发生的反应是离子型反应,若生成的碳正离子作底物,且有亲核试剂进攻而发生的反应为亲核反应,依据反应历程可细分为亲核取代反应、亲核加成反应;若化学键异裂所生成的碳正离子和亲电试剂反应则发生亲电反应,依据反应历程可细分为亲电取代反应和亲电加成反应。由化学键均裂而发生的反应称为自由基反应,也可细分为自由基取代反应和自由基加成反应。若旧化学键的断裂和新化学键的生成同时发生,则是周环反应[4]。所以在试题中判断反应类型时可以前后联系试剂和产物,分析化合物断键和成键的位置,明确试剂是亲核试剂还是亲电试剂、另一组份是亲电组分还是亲核组分,便可以准确判断反应的类型。对于亲核加成反应来说,原料中一般含有较为明显的亲电位

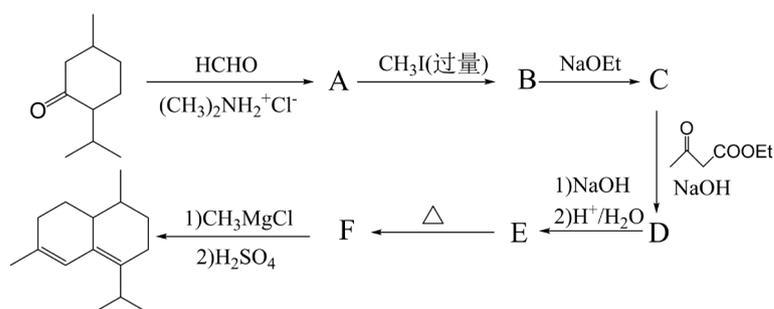
点, 如碳杂不饱和双键、亚胺、腈、 α,β -不饱和羰基化合物、炔烃和苯炔等; 试题中常见的亲核试剂有 LiAlH_4 、 NaBH_4 、格氏试剂、烷基锂、二烷基铜锂、有机锌试剂、Wittig 试剂、烯胺、非金属试剂型的碳负离子等, 其中碳负离子最为常见, 主要是醛、酮、酯类在碱的作用下失去活泼 $\alpha\text{-H}$ 而形成的烯醇负离子、或具有活泼亚甲基的 β -二羰基化合物, 如丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯和 α -卤代羧酸酯失去 $\alpha\text{-H}$ 形成的碳负离子。

3.2. 有机产物及中间体结构推断类题型

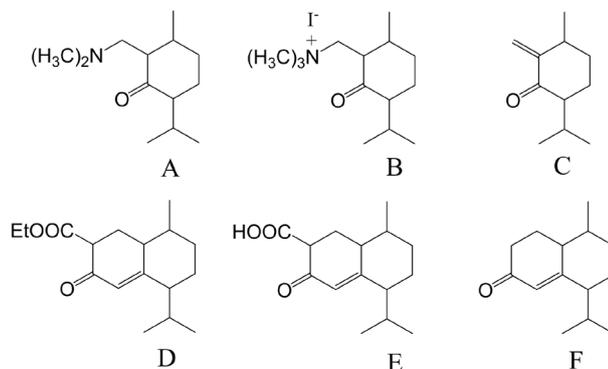
有机合成是有机化学中非常活跃的领域, 也是许多有机化学试题的背景, 竞赛试题中常常在一个具体的合成工作中略去几个中间产物的结构, 要求学生填写。此类试题考察的重点是基础有机化学反应, 在解题时, 只要能够准确找出亲电性和亲核性最强的试剂, 确定反应位点, 然后结合已经学过的相关反应的产物特点便能准确得出题目中要求的有机物的结构。在进行复杂和难度较大的有机物结构推断时, 可以采取顺延推导、逆向推导、猜想论证的思路进行分析[5]。顺延推导就是以题目中所给的条件和层次为解题突破口, 运用正向思维进行推导分析, 得出结构; 若有机物结构较为复杂或反应物与生成物之间是串联反应时, 便可以采用逆向思维从后往前推导, 当然, 如果对基础有机化学知识掌握的比较好了, 也可以凭借自己的经验对结构进行猜测, 然后再综合分析结构的正确性。

例 1、第 30 届化学奥赛初赛试题第 8 题:

画出以下反应过程中化合物 A-F 的结构简式



【试题解析】题目中反应的第一步为含有活泼 α 氢的酮与甲醛和胺盐的反应, 很明显是 Mannich 反应, 形成的 A 与过量的碘甲烷反应形成一个四级铵盐 B, 接下来, B 在强碱 NaOEt 的作用下发生季胺碱热消除形成 α,β -不饱和酮, 再与乙酰乙酸乙酯发生 Michael 加成, 然后在碱的作用下继续发生 Robinson 增环反应形成 D; D 发生酯水解并脱羧形成 E, E 为一个 α,β -不饱和酮, 但其羰基的 β 碳上位阻较大, 故与甲基格氏试剂发生 1,2-加成, 经脱水形成稳定的共轭双烯。A-F 结构式如下图所示:

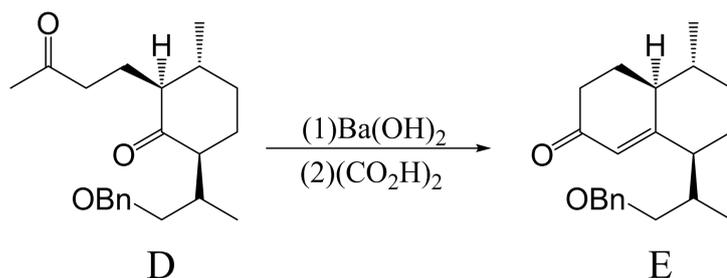


3.3. 反应机理类题型

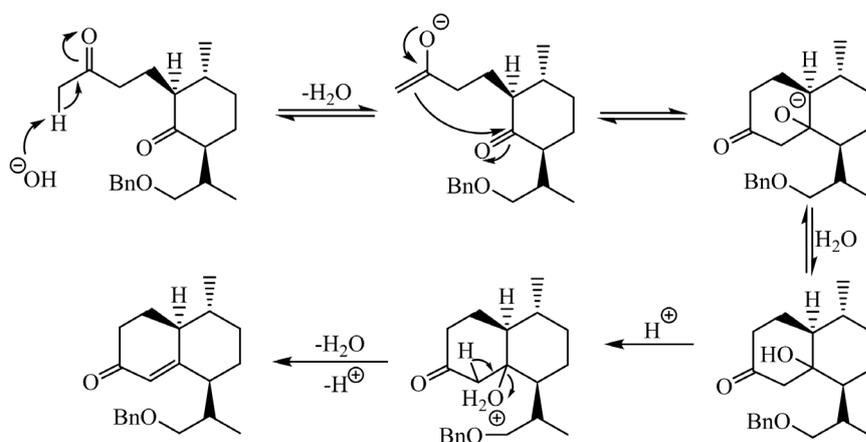
有机反应机理表现反应的过程,是有机化学学习的难点。此类题目在初赛试题中出现的几率较小,主要出现在决赛综合性试题中,而且需要书写机理的反应一般都是陌生反应,这也增加了试题难度。所以,扎实掌握亲核加成类型的每一个反应的机理依然是解题的关键。在学习和记忆反应机理时一定要动手去写,以避免在考试中由于书写不规范或细节不注意而失分;其次,要在典型有机反应机理学习的基础上提升自己迁移和运用的能力,在试题中要学会判断参与反应的官能团和试剂,确定亲核原子和亲电位点,并将已学过的相似的反应的机理迁移到题目中来。

例 2、第 24 届化学奥赛决赛试题第 8-5 题:

写出由中间体 D 到中间体 E 转化的机理(用反应式表示)。



【解题思路】化合物 D 具有 1,5-二羰基结构,反应之后变成了 α,β -不饱和环酮,很明显从 D 到 E 经历了分子内羟醛缩合和脱水;由于第一步的反应条件是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$,所以此题考查的是碱性条件下的反应机理。即 OH^- 先进攻酸性较强的甲基上的氢,得到动力学稳定的烯醇负离子,然后再对另一个羰基进行亲核加成形成环状的 β -羟基羰基化合物,然后在酸性条件下脱水便形成了化合物 E,反应机理如下:



3.4. 逆合成分析类题型

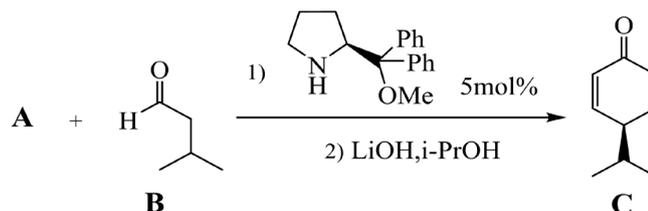
奥赛试题中对逆合成分析的考查方式一般是直接要求写出某一步骤的逆合成分析过程,或者运用逆合成分析推断化合物结构式或反应式。这要求考生具有一定逆向推导的思维能力和常见的逆合成分析方法。亲核加成反应涉及了很多羰基缩合的反应,所以在进行多羰基化合物的逆推时若能掌握一些羰基缩合切断的知识则可快速有效的帮助学生解题。试题中常考到的化合物类型和切断法如表 5 所示。

Table 5. Disconnecting methods of common carbonyl compounds
表 5. 常见羰基化合物切断法

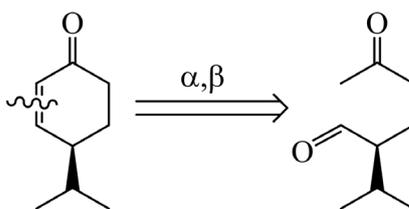
类型	切断法
1,3-二羰基化合物	
β -羟基羰基化合物	
α,β -不饱和羰基化合物	
1,5-二羰基化合物	

例 3、第 29 届化学奥赛决赛第 8 题：

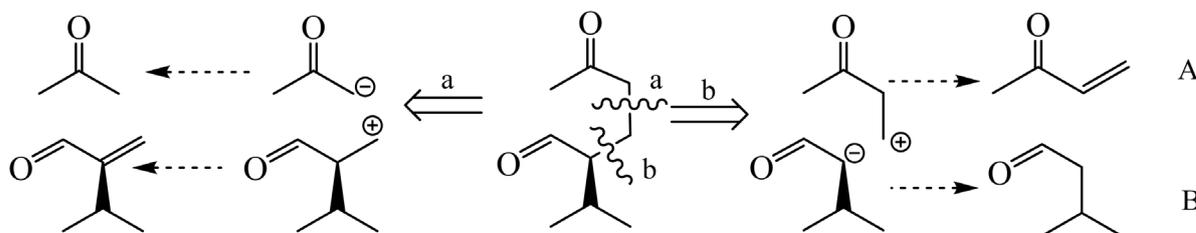
给出中间产物 C 的逆合成分析(不考虑立体化学)，据此给出反应物 A 的结构简式。



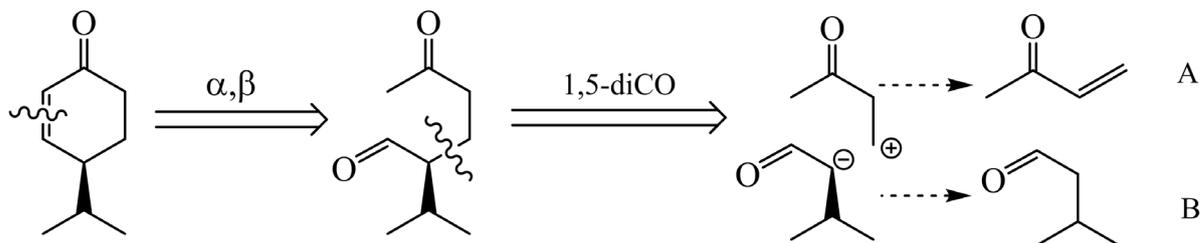
【试题分析】化合物 C 是一个 α,β -不饱和酮，可以直接在双键的位置切断开环而得到一个分子内二酮化合物(如下图)



所得到的分子内二羰基具有 1,5 关系，可以在羰基的 α, β 位进行切断，由于此分子不对称，所以这一步有两种切断方式，但对比题目中所给的起始物 B，只有 b 切断满足题意，因此 A 的结构也便知道了[6]。

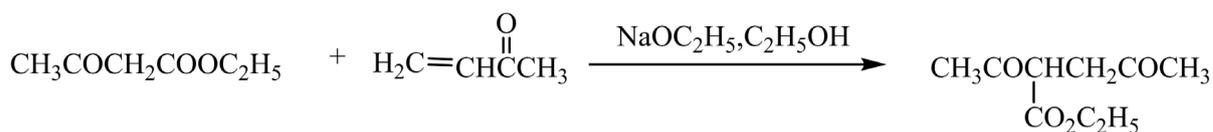


综上,可以得到完整的逆合成分析如下:



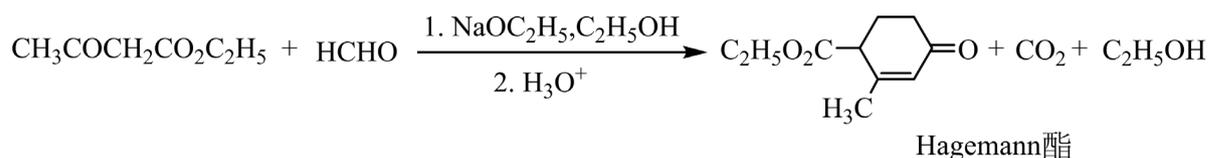
例 4、第 17 届化学奥赛决赛试题第 6 题:

第 6 题(6 分)碳负离子与 α,β -不饱和羰基化合物进行共轭加成称为 Michael 加成,如:



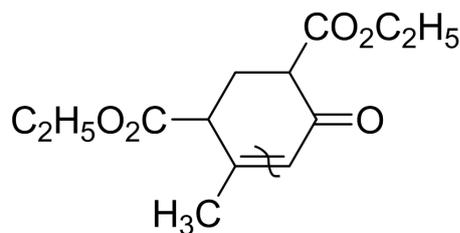
该反应是增长碳链和合成环状化合物的有效方法。

串联反应是指:在反应中反应物一次投料,经几步连续的反应得到最终的产物;连续反应中的前一步产物为后一步反应的原料。如一种称为 Hagemann 酯的化合物就是按照如下反应经过串联反应(包括 Michael 加成等)得到的:

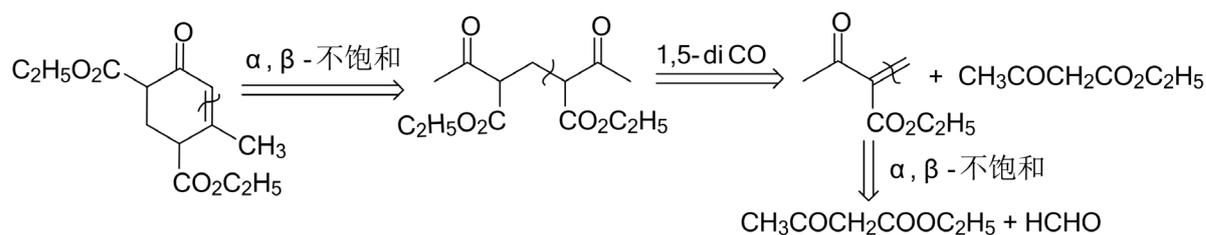


请写出该合成过程中的各步步骤。

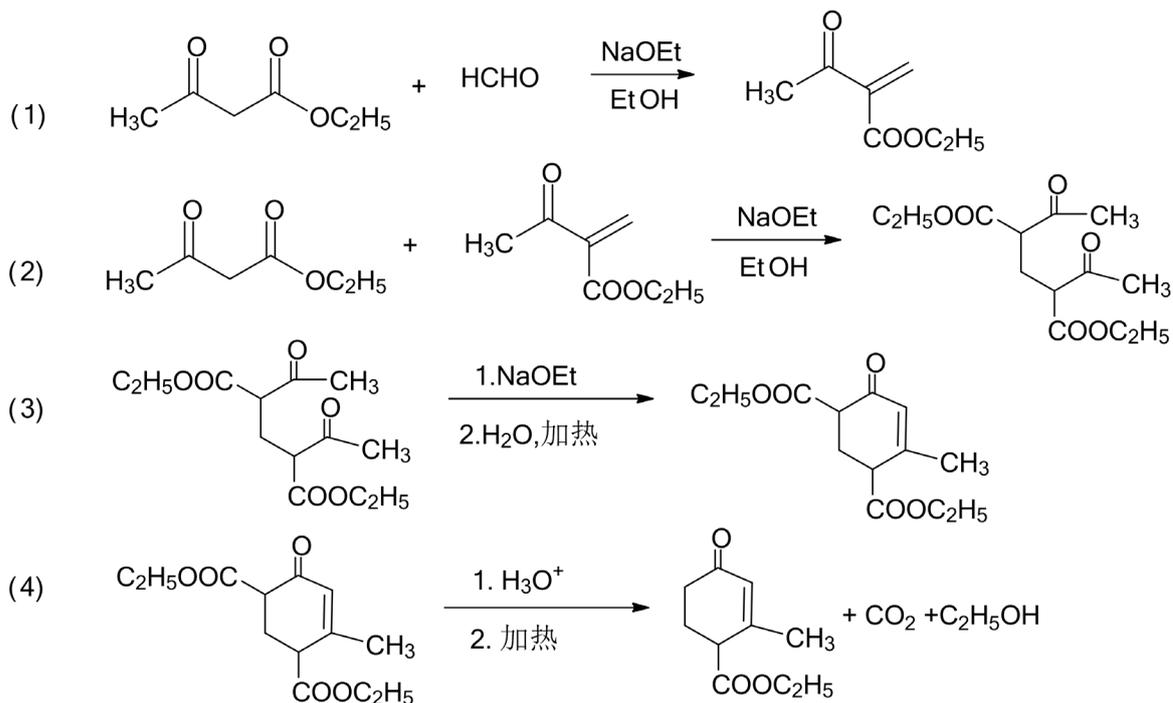
【解题思路】本题以 Michael 加成为背景,给出一个陌生的 Hagemann 酯,指明经历了串联反应,要求写出合成过程中的各步反应。在解题时可以先采用有机合成切断进行逆合成分析再进行正向解题。产物中除了酯外还有一分子二氧化碳和乙醇,说明反应经过了水解脱羧的步骤,所以在水解前 Hagemann 酯羰基 α 位还有一个 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, 结构如下:



此化合物分子中存在 1,3-二羰基、1,5-二羰基及 α,β -不饱和羰基三个位置可以切断,由于反应从原料到产物经历成环的过程,所以先考虑切断 α,β -不饱和酮的 $\text{C}=\text{C}$ 键,便得到一个对称的 1,5-二羰基化合物,再切断羰基的 α, β 键便可以得到乙酰乙酸乙酯和 1 分子 α,β -不饱和羰基化合物,后者便是由乙酰乙酸乙酯与另一分子原料甲醛缩合而来。逆合成分析如下:



所以反应经过了羟醛缩合、Michael 加成、分子内羟醛缩合及水解脱羧四步：



4. 命题趋势

4.1. 亲核加成人名反应考察趋势持续增强

亲核加成部分所涉及的人名反应是有机化学中碳链增长的重要反应，在有机合成上应用广泛。较早的试题多以小题的形式考察产物结构推断，而最近八年的试题逐渐转变为以单独的人名反应为背景，结合该反应在科研中的成果为题面进行考察。这些题型和难度的变化说明对亲核加成人名反应的考察趋势将持续增大，考察形式将不仅停留于推断有机产物结构，每一个人名反应的原料、试剂和产物的结构特点和作用，反应发生的条件，不同条件下的反应机理，可能发生的副反应以及反应的特点和常见运用都有可能被设计为考题。

4.2. 更加注重有机反应机理的迁移与应用

有机反应机理是有机化学学习的核心，解决反应机理的题目尤其考验学生对该部分知识理解的深度与迁移运用和综合分析的能力，所以此类题是具有选拔性的一类题型，可以推测在未来的竞赛试题中对反应机理的考察将更多，类似于 2015 年决赛第 9 题对 Wittig 主反应、副反应、不同溶剂中不同产物生成机理这样综合性的题型也会更多。

4.3. 依然注重对串联反应的考察

在竞赛试题中, 一个步骤往往可能同时串联了多个反应, 在亲核加成所涉及到的知识点中 Robinson 增环反应就是由 Michael 加成和分子内羟醛缩合串联起来的; 由 Mannich 反应所得到的 α,β -不饱和羰基化合物可继续发生 Michael 加成, 也可作为 D-A 反应的原料继续进行反应; 若 α,β -不饱和酸(或酯)与氰基发生 Michael 加成之后, 往往还会再发生腈的还原, 这时会形成 1,5 关系的氨基酸(或酯)也可继续发生氨解形成五元环; 此外, 若发生亲核加成之后又引入其他基团也很可能发生串联反应, 如羰基与胺缩合之后可继续作为亲电组分发生反应, 苯炔发生亲核加成后引入苯环可能会发生亲电加成等等。通过串联反应可以考察学生对知识的掌握程度和灵活运用能力, 在往届的试题中较常出现, 所以该类考题也是竞赛试题的一种考察趋势。

4.4. 试题将继续呈现综合性、新颖性特点

化学竞赛的作用之一就是普及化学知识, 让学生了解化学前沿发展情况, 所以有机化学试题具有与时俱进的特点, 这些前沿的科研成果融入试题中使试题变得综合性更强。近几年来, 有机试题背景越来越丰富, 也越来越难, 笔者对 2011~2018 年亲核加成反应相关试题背景进行统计, 结果见表 6。

Table 6. Statistical results of background of the test questions related to nucleophilic addition reaction in the 2011-2018 Chinese Chemistry Olympiad

表 6. 2011~2018 年亲核加成反应试题相关背景统计结果

年份	题号	试题背景
2011 年初赛	8	维生素 A 的部分合成
2011 年决赛	7	2002 年 Scott 等人报道的 C_{60} 的全合成
2011 年决赛	8	新型离子液体(GIL)对 Michael 反应的催化
2012 年初赛	9	Knoevenagel 反应
2014 年初赛	11	异靛蓝的合成
2014 年复赛	10	喹啉衍生物等杂环化合物的合成
2015 年决赛	8	天然萜类化合物 eduesmane 合成片段
2015 年决赛	9	有关改进和拓展 Wittig 反应的研究
2017 年初赛	9	由 McMurry 于 1977 年发表的一篇方法学论文改编
2017 年决赛	7	以经典 Prins 反应的基本原理为题面展开

从表 6 的统计中可以看出, 有机化学题目常常取材于生活和有机前沿的研究成果, 很多试题改编于一些影响较大、难度适中的方法学论文。随着有机化学的蓬勃发展, 类似的研究将越来越多, 更多的有机物将被制造出来, 这些成果和创新也将更多地融入到有机竞赛试题中, 成为考生了解和学习化学知识的又一途径。

5. 竞赛备考策略

亲核加成反应属于大学本科的教学内容, 不仅内容多难度较大, 而且教学课时有限, 所以学生在初学此部分知识时一定要重视课堂, 夯实基础。在竞赛备考过程中应该转变思维, 培养能力, 虽然亲核加成反应要求学生掌握的知识很多且比较分散, 但学生在备考时切忌死记硬背, 应该在充分理解的基础上提取概念的核心并将其运用到解题的过程中[7]。竞赛鼓励青少年接触化学发展的前沿。竞赛试题的设计

也是与时俱进,一般都会加入科技前沿知识。题面和题目中的陌生知识会在一定程度上增加试题的难度,为了减少对于此类考题的畏难情绪,考生应该经常关注学科发展的前沿。考生可以向老师学习如何搜集资料,阅读文献,总结文章亮点等,在此过程中也可尝试将所搜集到的文献改编为题目,设置分值、答案和评分标准,然后可以交给老师评阅[8]。在对论文查阅、运用的过程中也会潜移默化地学习到一些化学家的思想方法和工作方法,对于培养自己的科研能力、激发自身学习化学的兴趣爱好和创造精神都是有利的。兴趣是最好的老师,若考生在竞赛学习中都能做到始于兴趣,保持兴趣,但又不仅仅是为了满足兴趣,有目的去学习和探究,将有助于学生潜能的激发。

参考文献

- [1] 陆泉芳. 化学奥林匹克的特点、内涵与反思[J]. 化学教育, 2006, 27(7): 60-62.
- [2] 胡傲然, 郝强, 玉占君, 姜笑楠. 高中化学竞赛有机部分的学习方法和技巧[J]. 化学教育(中英文), 2018, 39(19): 74-78.
- [3] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学[M]. 第4版. 北京: 北京大学出版, 2016-2017.
- [4] 古力伯斯坦·艾达尔, 古丽娜尔·夏依马尔旦. 谈有机化学中的亲核反应[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2013, 32(4): 14-17.
- [5] 伍丹丹. 有机化学推断题的解题策略及解题突破[J]. 考试周刊, 2016(47): 144
- [6] 裴坚, 卞江, 柳晗宇. 中国化学奥林匹克竞赛试题解析[M]. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2018: 213-237.
- [7] 林华. 亲电加成与亲核加成反应的教学中应注意的几个问题[J]. 安顺师专学报, 2002, 4(1): 90-93.
- [8] 庞晓峰. 浅谈高中化学竞赛资源的整合与使用[J]. 化学教与学, 2019(3): 63-64.