

第37届中国化学奥林匹克(初赛)有机试题解析

汪勇¹, 赵莹莹^{1,2,*}, 万伯顺^{3,*}

¹ 江苏师范大学附属中学, 江苏 徐州 221008

² 江苏师范大学教育科学学院, 江苏 徐州 221116

³ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023

摘要: 从学生解题角度出发, 对第37届中国化学奥林匹克(初赛)试题中的有机化学第9和10题进行了全面详尽的分析, 这可以培养学生的逻辑思维能力, 进而提高学生解决有机化学问题的效率。同时, 通过深入学习反应机理, 帮助学生体会题目背后的科学思维, 感受有机化学的魅力与乐趣。

关键词: 化学奥林匹克竞赛; 有机化学; 试题解析; 反应机理

中图分类号: G64; O6

Analysis of Organic Questions in the 37th Chinese Chemistry Olympiad (Preliminary)

Yong Wang¹, Yingying Zhao^{1,2,*}, Boshun Wan^{3,*}

¹ The Affiliated High School to Jiangsu Normal University, Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China.

² School of Education Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China.

³ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, China.

Abstract: From the viewpoint of students' problem-solving skills, this paper provides a comprehensive and detailed analysis of organic questions 9 and 10 in the 37th Chinese Chemistry Olympiad (Preliminary). This analysis can help students build their logical thinking skills, which will further improve their learning efficiency in solving organic questions. Meanwhile, by deep understanding of the reaction mechanism, students can experience the scientific thoughts behind the topic and feel the charm and fun of organic chemistry.

Key Words: Chemistry Olympiad; Organic chemistry; Question analysis; Reaction mechanism

第37届中国化学奥林匹克(初赛)于2023年9月3日在全国各地举行^[1]。总体来看, 全卷的难度与往年相比变化不大。有机化学模块侧重于化学反应选择性和多组分反应, 重点考查学生有机化学基础理论知识的灵活运用及推理能力, 这对参赛选手的综合能力提出了较高的要求。本文对第37届全国化学初赛的9、10题进行分析(表1), 从遇到题目、分析题目、如何推测反应机理等方面帮助选手形成有机化学解题思维, 在掌握解题技巧的同时巩固基础有机化学中的常见知识与基本原理, 进而帮助学生体会有机化学背后的科学思维, 更为即将参加下一年选拔赛的学生和竞赛培训教师在备考或教学指导上提供一些参考依据^[2-6]。

收稿: 2024-03-03; 录用: 2024-05-17; 网络发表: 2024-05-22

*通讯作者, Emails: 6020240018@jsnu.edu.cn (赵莹莹); bswan@dicp.ac.cn (万伯顺)

基金资助: 国家自然科学基金(22271277); 江苏师范大学科研启动经费; 江苏省教育科学“十四五”规划2021年度课题(D/2021/02/742); 江苏省“十四五”教师发展研究2023年度课题(jsfz-b19)

表1 第37届中国化学奥林匹克(初赛)第9、10题考情细目表

题号	涉及知识点	难度指数
9-1	环氧化反应; 化学选择性	+
9-2	亲核加成; Ireland-Claisen重排反应; 烯醇互变异构; S _N 2'; R, S构型	++++
9-3	化学选择性; 傅克反应; 芳构化; 立体化学	+++++
10-1	亲核取代; Brook重排反应;	+++
10-2	Brook重排反应离子稳定性; 亲核取代; 脱硅试剂; R, S构型	++
10-3	Brook重排反应; 亲核加成; 立体异构	++
10-4	羟醛缩合; Zimmerman-Traxler椅式过渡态; Brook重排反应; 亲核加成; R, S构型	+++++
10-5	立体化学; 立体异构体概念	+

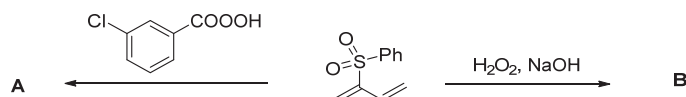
+的数目代表相对难度的大小, +越多, 相对难度越大

1 第9题解析

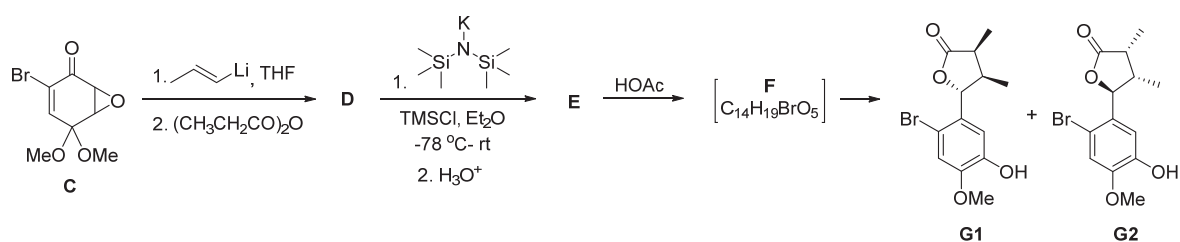
1.1 考试题目

有机合成涉及的选择性主要有化学选择性、区域选择性和立体选择性等, 是学习的重点。

[9-1]画出以下两个氧化反应主要产物**A**和**B**的结构式:



[9-2]烯基环氧化物(烯基与环氧直接相连)是重要的合成前体。如下由消旋底物**C**为原料制备烯基环氧化物**E**的路线具有很好的非对映选择性(非对映选择性过量值 > 10 : 1)。随后, 可以在酸的作用下转化为内酯**G1**和**G2**。

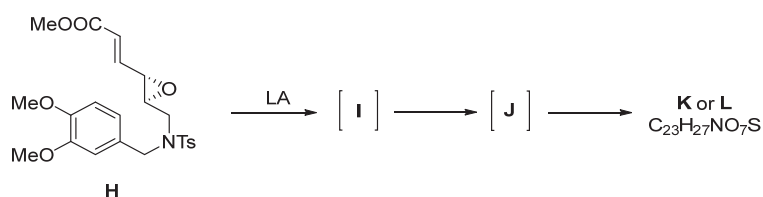


[9-2-1]画出产物**D**的立体结构式, 并判断哪些属于主要产物(在所画的结构式上圈出即可)。

[9-2-2]由**D**到**E**的转化过程属于哪类重排反应类型?

[9-2-3]画出关键中间体**F**的立体结构式, 并判断产物**G1**中三个手性中心的绝对构型。

[9-3]烯基环氧化物**H**在Lewis酸(LA)催化下中间体**I**和**J**转化为产物: 但不同的Lewis酸会形成不同的产物, 如LA为BF₃·Et₂O主要产物为**K**; 而TMSOTf催化下则为**L**。



[9-3-1]依据以上信息,画出关键中间体**I**和**J**及产物**K**和**L**的立体结构式(分离后没有得到六元环并六元环的产物, **K**含氧杂氮杂五元环, **L**含六元环并七元环)。

[9-3-2]简述为何在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下的产物为**K**。

1.2 考题解析

[9-1]解析:

本题目提示是氧化反应,而烯烃在过氧化物条件下的反应就是环氧化,进一步分析结构发现,图中化合物是1,3-丁二烯,作为最简单的共轭二烯,当其上连有不同的取代基时,会影响共轭二烯中烯烃的反应活性。在本题目中,共轭二烯的C2位上连有吸电子基团苯磺酰基,该基团的存在使得共轭二烯中两个烯烃的反应活性产生差异:与吸电子基直接相连的C1=C2烯烃为缺电子双键,而C3=C4烯烃为富电子双键。图1间氯过氧苯甲酸易形成分子内氢键,进而形成亲电子的氧原子,倾向于与富电子的C3=C4反应生成3,4-环氧化合物**A**。在碱性条件下,过氧化氢主要以 HO_2^- 存在,形成富电子的氧原子,更倾向于与缺电子的C1=C2反应,生成1,2-环氧化合物**B**。

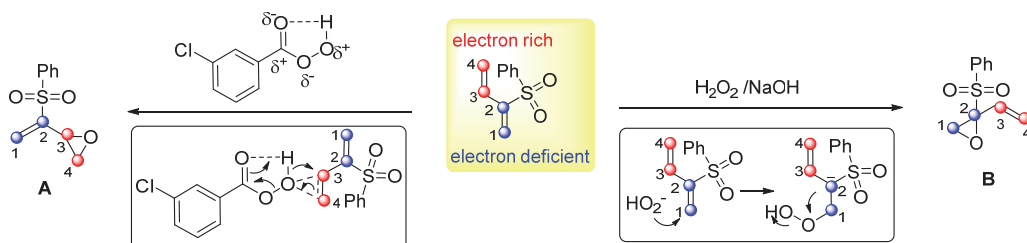


图1 2-苯磺酰基-1,3-丁二烯与不同过氧化物的环氧化反应机理

[9-2]解析:

[9-2-1]画出产物**D**的立体结构式,并判断主要产物。

首先对**C**进行结构分析可得以下结论:(1)在**C**中存在多种官能团,碳碳双键、羰基、缩酮、环醚键、醚键和碳卤键;(2)**C**中有两个手性中心,与氧形成三元环,则手性有两种可能的取向(**C1**和**C2**)。因此,在反应过程中引入其他基团时,原有手性结构会影响引进基团新形成的手性碳的构型。

对反应条件进行分析:**C**到**D**反应条件分两步,第一步与亲核试剂烯基锂反应,第二步和酸酐反应。综合对**C**和反应条件的分析,可以推断出第一步反应是烯基锂对羰基的加成反应,会形成新的手性中心,因而需要考虑反应过程手性中心对反应的影响。图2分析了**C**到**D**的反应机理过程:消旋底物**C**包含等量的对映异构体**C1**和**C2**,分别以**C1**和**C2**去进行反应,在与烯基锂的加成反应中,因为环氧的取向不同,会形成四种中间体**Int-1-Int-4**,四种中间体后续与酸酐反应会转变为四种产物(**D1-D4**)。以**C1**为例,羰基所在六元环为平面,环氧位于平面右侧,那么烯基锂进攻羰基的时候,右侧进攻位阻较大,因而烯基锂优先从左侧进攻得到主要中间体**Int-1**;类似地,对于**C2**与烯基锂的加成反应,**Int-4**是主要中间体,最后与丙酸酐反应生成的**D1**和**D4**则为主要产物。

[9-2-2]由**D**到**E**的转化过程属于哪类重排反应类型?

题目中提示“重排反应”,有机中重排是常见的改变骨架连接方式的方法。已学过的重排反应有很多种,为了进一步确定是哪一种重排反应,可以通过对比反应物和产物结构发现。如图3所示,对比**D**和**G1**结构发现,虚线框内碳链排列方式发生了改变,化合物**G1**中C3和C3'直接相连,并且每个碳上有个甲基,而**D**结构中C3和C3'上连有甲基,但它们并没有直接相连。由此可以发现该反应有可能是发生[3,3]- σ 重排,但其结构并不能完全满足。对反应条件分析,强碱可以脱掉**D**酯基 α 碳上的氢,TMSCl可以结合形成的烯醇氧负离子,形成稳定的烯醇式结构,从而使**D**转变为具有[3,3]- σ 重排的条件。因而可以判断**D**到**E**为[3,3]- σ 重排(Ireland-Claisen重排)。

以**D1**为例,展示了**D**转变为**E**的反应机理。在强碱和TMSCl条件下,**D1**先转变成烯醇硅醚中间

体**Int-5**，随后经过六元环过渡态完成[3,3]- σ 重排。六元环过渡态有两种可能的构象**Int-6**和**Int-7**，由于**Int-6**中的溴与OTMS的排斥作用，其会转变为较为稳定的**Int-7**。随后，在酸性条件下，脱去TMS得到酸**E1**。类似地，另一种构型**D4**经过相同过程可以生成**E4**。

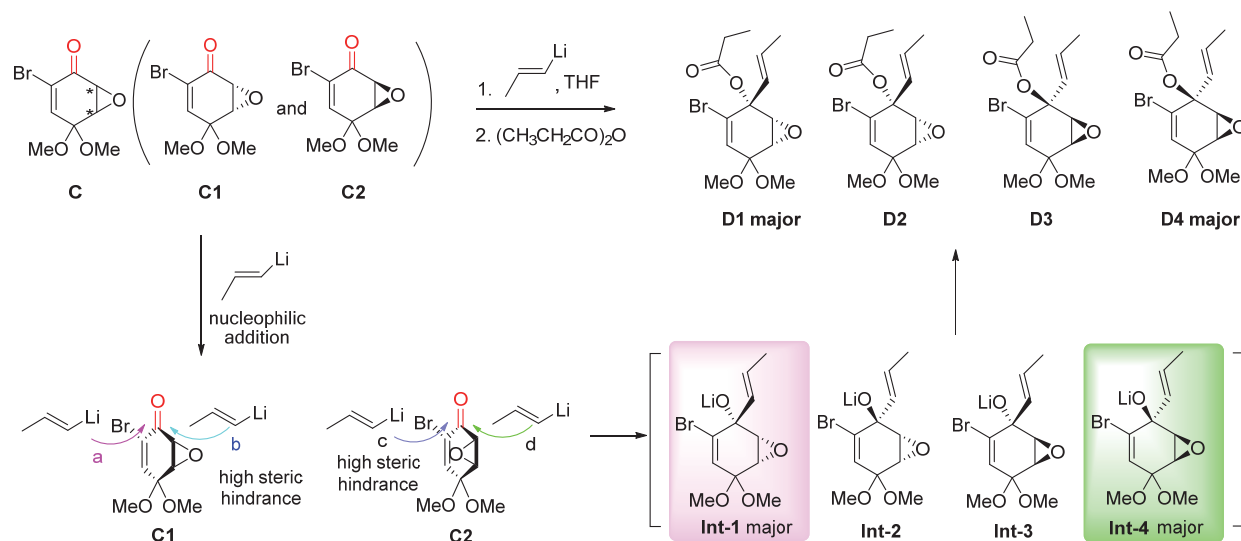


图2 C转变为D的反应机理

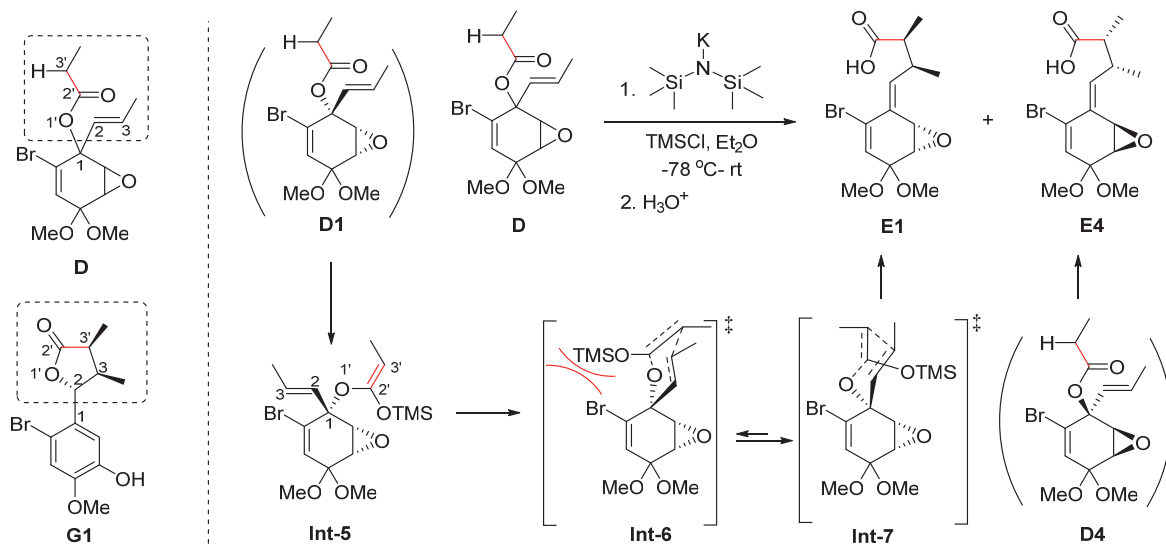


图3 D转变为E的[3,3]- σ 重排反应机理

[9-2-3]画出关键中间体**F**的立体结构式，并判断产物**G1**中三个手性中心的绝对构型。

本题要求画出**F**的立体结构，而前一问中只要求回答重排方式，在不知道**E**结构的前提下，如何利用已知条件推测**F**的结构成了本题的关键。如图4所示，分析信息可得：(1) 已知**F**的分子式，同时已知**G**的结构式就可以写出**G**的分子式，对比**F**和**G**的分子式发现，**F**到**G**的转化少了一分子甲醇；(2) 根据**C**的结构式以及推测出**D**的结构式，可以推断出脱除的甲醇来源于**C4**位上的甲氧基与**C5**位上的氢；(3) 将脱去的甲醇再重新加成到**G**的**C4**与**C5**位上，可以得到**F**的结构，同时也可以推断出**E**的结构。

图5展示了由**E**转变为**F**的反应机理：以**E1**为例，在醋酸条件下，环氧被质子化，得到中间体**Int-**

8. 随后由于与烯基相连碳上的甲基和环氧碳上的氢之间的位阻效应, **Int-8**会通过单键旋转变为较为稳定的中间体**Int-9**, 之后羧酸发生分子内亲核进攻烯基环氧官能团得到**F1**。需要指出的是, 该亲核进攻模式属于 S_N2' 反应, 即羧酸进攻碳碳双键, 然后烯丙位的环氧作为离去基团发生开环, 并且进攻方式是同侧方向进行, 得到顺式加成产物, 因此, 定义为 $syn-S_N2'$ 反应。同样, 另一个对映异构体**E4**也经过 $syn-S_N2'$ 反应得到**F4**, 最后再脱去甲醇芳构化分别生成产物**G1**和**G2**。

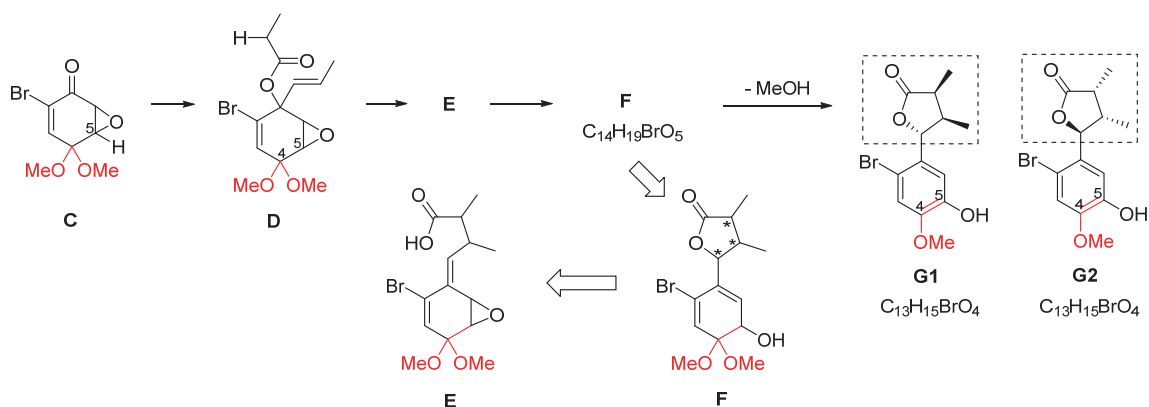


图4 推测F的结构式

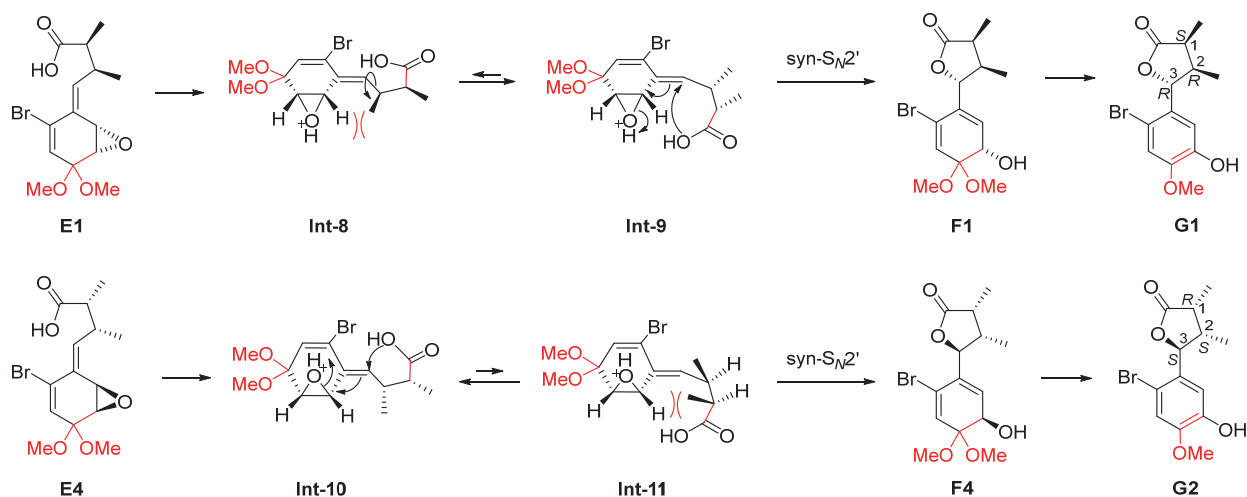


图5 E转变为F和G的反应机理

手性中心绝对构型的判断是有机中的基础知识, 将碳上最小的基团放在离眼睛最远的地方, 其他三个基团按照次序规则从大到小的方向旋转, 旋转方向是顺时针的, 手性碳为 R 构型, 旋转方向是逆时针的, 手性碳为 S 构型^[7]。**G1**中有三个手性碳, 对于C1位, 最小的取代基为氢, 另外三个取代基按照从大到小顺序为 $-C=O$ (C, O)、(C, CH₃, CH, H)、 $-CH_3$ (C, H), 逆时针为 S 构型; C2位, 最小基团是氢, 另外三个取代基按照从大到小顺序为(C, O, H)、(C, CO, CH₃, H)、 $-CH_3$ (C, H), 顺时针为 R 构型; C3位, 最小基团是氢, 另外三个取代基按照从大到小顺序为(O)、(C, =CH, =CBr)、(C, CH, CH₃, H), 顺时针为 R 构型。

[9-3]解析:

[9-3-1]画出关键中间体**I**和**J**及产物**K**和**L**的立体结构式。

为了方便分析, 对**H**进行编号。首先对**H**进行结构分析, 包含有酯基, 环氧, 碳氮键, 苯环上有强供电子基团甲氧基, 则甲氧基的邻对位反应活性较强。反应是在LA条件下, 极有可能发生环氧开

环, 苯环上取代反应等。

根据题目信息, 可以分析得到以下几点结论: (1) **H**, **K**和**L**的分子式相同, 说明是分子内的反应, 没增加元素, 没减少元素, **LA**是作为催化剂; (2) **K**和**L**是经过相同的中间体, 说明**J**有多个反应位点, 有两种可能反应方式; (3) **K**是既包含氧原子又包含氮原子的五元环, 说明反应连接位点在C3-N7或O4-C8; (4) **L**是六元环并七元环, **H**本身是包含一个六元环的, 那六元环并七元环, 说明反应连接位点在C3和C10位。

根据以上分析, **L**的结构如图6所示(先不考虑立体结构)。由**H**到**L**的机理有两种可能, 首先Lewis酸活化环氧得到中间体**Int-12**, 之后发生傅克反应, 由于苯环上有两个甲氧基, 所以在发生反应时有两种可能。路径a: 苯环上的C10位作为亲核位点, 进攻环氧C3位得到**I1**, 直接形成六元环并七元环, 之后脱氢芳构化得到**J1**, 最后质子解Lewis酸离去, 得到产物**L**; 另一种路径b: 傅克反应发生在苯环C9位, 进攻环氧形成螺环**I2**, 再芳构化开环得到亚胺盐**J2**, **J2**可以再发生一次傅克反应, 其苯环C10位进攻亚胺C8位, 再脱氢芳构化与质子解, 生成产物**L**。**J2**还可以发生另一种环化, O4亲核进攻C8形成含氮含氧的五元杂环**Int-13**, Lewis酸离去得到产物**K**。而根据分析结论第2条, 我们可以排除路径a, 因此, 确定**I2**与**J2**是题中中间体**I**和**J**的正确结构。

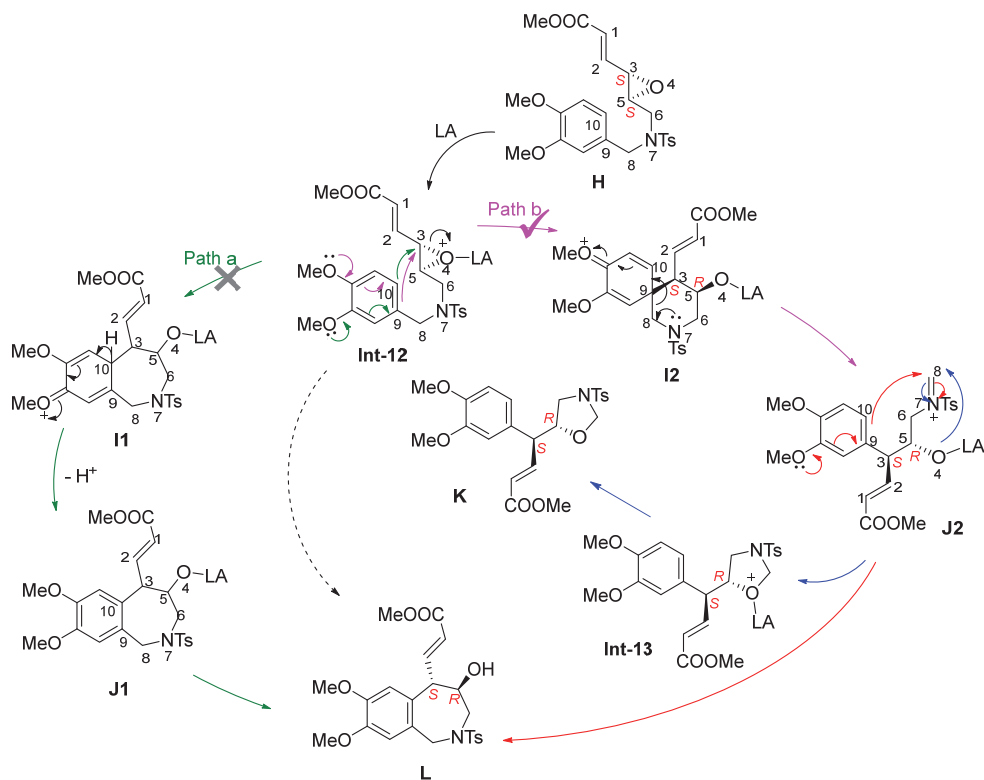


图6 **H**转变为**K**和**L**的反应机理

反应过程中, 环氧发生了开环反应, 涉及两个手性碳C3和C5, 接下来我们对反应过程中手性中心碳的构型进行分析。首先, 对底物**H**中两个手性中心的绝对构型进行判断, C3位的构型为 S [(O), (C, O), (C, C), 逆时针], C5位构型是 S [(O), (C, O), (C, N), 逆时针]。如图6反应机理所示, **H**中氧和**LA**结合形成氧鎓离子, 手性碳构型保持不变, 之后发生傅克反应, 从环氧C3位的背面进攻, C3—O断裂得到中间体**I**, 此时中间体**I**中C3的构型仍是 S [(C, O), (C, C, C, C), (C, C, C, H), 逆时针], C5并未参与反应, 但是C5上四个取代基大小由于C3—O键断裂发生改变, 根据新的基团大小排列其构型

为R [(O), (C, N), (C, C), 顺时针]。随后, 氮上孤对电子转移, C8—C9键断裂, 苯环芳构化得到中间体J, J分别通过两种不同环化反应得到产物K和L。

[9-3-2]简述为何在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下的产物为K。

解释在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下的产物为K, 而在TMSOTf中得到L, 本质上是对中间体J在不同催化剂条件下, 氧的亲核性比较。三氟化硼结构特点是, 硼上连着三个氟, 氟的吸电子作用比较强, 且硼上还有一个空的p轨道, 因而可以接受一对电子, 作为强Lewis酸催化剂, 与氧原子是通过配位键结合在一起。相比之下, 在TMSOTf中, 氧会与其反应, 生成硅醚共价键形式TMSOR。因此, $\text{RO} \cdots \text{BF}_3$ 和TMSOR比较, 在三氟化硼催化下, 氧的亲核性更强, 更易发生氧环化反应生成产物K。

1.3 考题评析

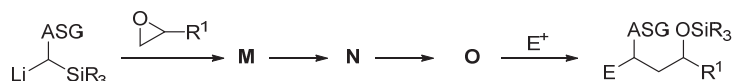
本题主要考查了有机反应中的化学选择性和立体选择性: [9-1]为烯烃环氧化反应选择性。题目的素材源自目前就职于英国金斯顿大学Jan E. Bäckvall教授的论文^[8], 该题目主要是对有机化学基础知识的考查, 难度不大; [9-2]羰基加成中的立体选择性, [3,3]- σ 重排(Ireland-Claisen重排)六元环过渡态选择性, syn- $\text{S}_{\text{N}}2'$ 选择性^[9]等。题目的素材源自美国阿肯色大学Matthias C. McIntosh教授的论文^[10], 该题目具有一定综合性, 涉及多个知识点, 尤其是立体化学的考查; [9-3]推断反应中间体和产物结构是历年初赛在有机化学模块的高频考点。本题目的素材源自日本工学院大学Shinji Nagumo教授的论文^[11]。本题提供信息很少, 对中间体和产物结构推测非常不利, 难度较大, 凸显出良好的选拔性与创新性。

2 第10题解析

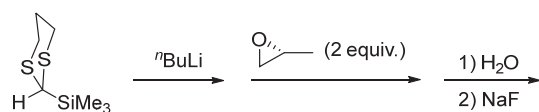
2.1 考试题目

利用阴离子传递(ARC)的多组分反应可以高效构筑复杂分子的骨架体系。

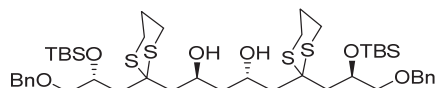
[10-1]如下反应步骤是基于ARC的多组分反应(ASG为碳负离子稳定基团, E为亲电试剂), 写出此反应关键中间体M、N、以及O的结构式。



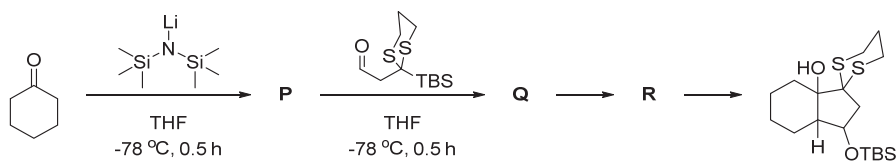
[10-2]根据以上信息, 画出下列反应主要产物的结构式(要求立体化学)。



[10-3]依据以上信息, 画出构建如下产物所需三个反应原料的结构式(要求立体化学)。

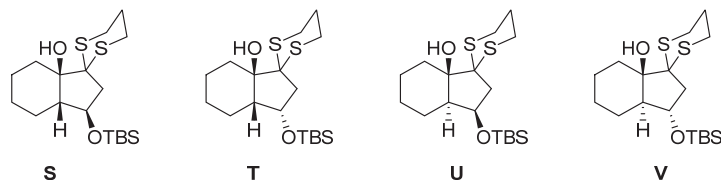


[10-4]将ARC策略和醛缩合反应相结合, 可以一锅法高效构筑双环骨架(如下图所示)。



[10-4-1]写出中间体P、Q及R的结构式(要求立体化学)。

[10-4-2]判断S-V中的哪一个为此转换的主要产物。



[10-5]S和T两者之间的关系为：a) 对映异构体；b) 差向异构体；c) 非对映异构体。

2.2 考题解析

[10-1]解析：

如图7所示，首先对反应物1进行分析，ASG为碳负离子稳定基团，1结构中的C1具有亲核性，环氧被亲核试剂进攻，有两种进攻方式，进攻C2位或者C3位，一般优先进攻位阻小的C2位。

对产物2分析发现：(1) 2结构中存在反应物C1位与环氧C2位相连的键，可以确定是1中的C1位亲核进攻环氧的C2位，形成中间体M；(2) 亲电试剂E与C1直接相连，那将E—C1键断裂，可以推断出中间体O的结构，ASG的存在能够稳定C1负离子；(3) 对比M和O的结构，发现M中的C1—Si和O负离子，变成了O中的O—Si键和C1负离子，推测N应该是C1—Si和O—Si同时存在的环状负离子，进一步断裂C1Si形成的O，至此推断出N的结构。需要指出的是，环氧中R¹不等于氢的时候，存在手性碳C3，但反应过程中并未直接在手性碳处发生反应，也并未形成新的手性中心，反应过程中手性碳构型保持。

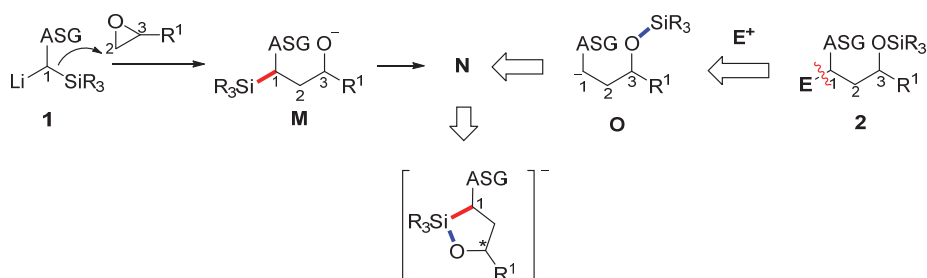


图7 M, N和O的结构推测

[10-2]解析：

根据10-1的分析结果，可以得到化合物3的反应机理(图8)：首先化合物3在强碱丁基锂作用下，脱去质子，形成锂盐Int-14，二硫缩醛作为碳负离子稳定基团ASG。Int-14亲核进攻(R)-环氧丙烷开环得到中间体Int-15，单键旋转形成环状负离子Int-16，断开C—Si得到Int-17，实现了硅的1,4-迁移(Brook重排)。随后，再和另一分子的(R)-环氧丙烷生成Int-18，再得质子，在氟化钠作用下脱除硅得到目标产物4。在整个过程中都不涉及手性碳原子的反应，手性碳的构型保持。

[10-3]解析：

如图9所示，首先判断产物中所有手性碳的绝对构型，从左到右依次是R、S、S、R。产物可以拆分为红框部分和蓝框部分。红框部分是类似[10-2]的反应，是1和环氧化合物的反应，两个红框为对称结构，而蓝框部分属于亲电试剂E。逆合成分析，断开产物5中的C3—C4和C8C9得到2分子中间体O1和E⁺，E⁺的前体是环氧化物8。由O1逆推可以推出反应物为苄氧甲基环氧6和TBS二硫缩醛7。具体反应过程是，二硫缩醛7首先在丁基锂作用下得到锂盐M1，再亲核进攻环氧化物6，经历1,4-硅迁移转变为中间体O1。两分子的O1从两侧亲核进攻双环氧化物8，使环氧开环，再捕获质子得到产物5。

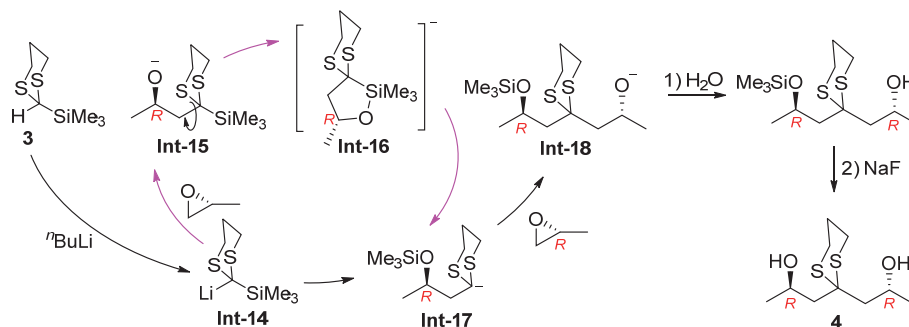


图8 3转变为4的反应机理

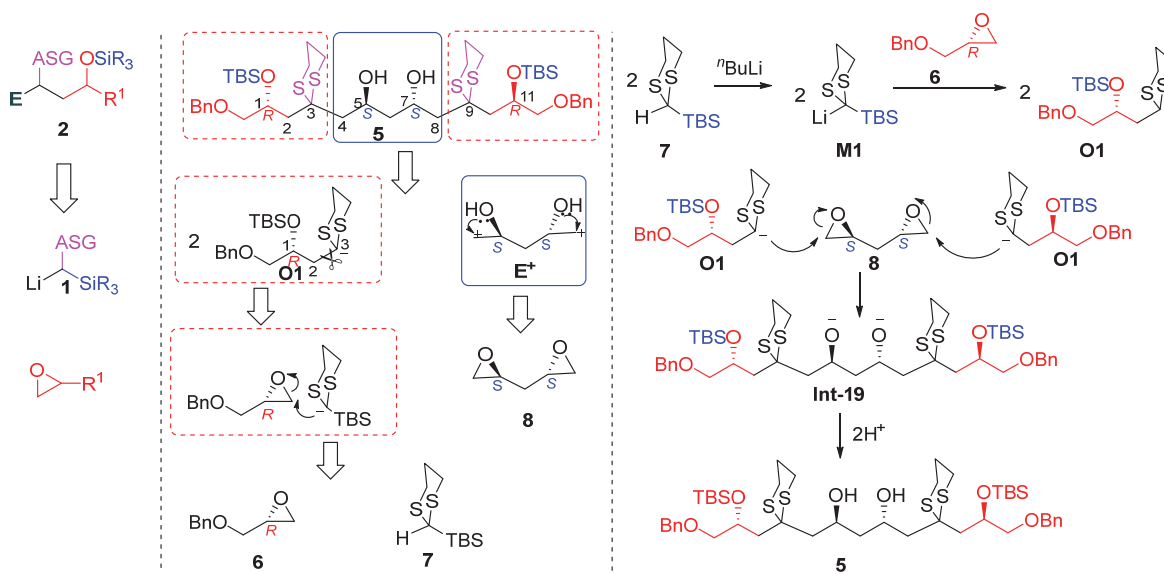


图9 5的逆合成分析和合成过程

[10-4-1]解析:

如图10所示,对反应物9结构进行分析,官能团只有羰基,反应物10中有醛基、硫缩酮结构(可以稳定碳负离子)和硅基。对产物11进行分析,11的分子式是9和10分子式之和,且11中有三个手性中心。对具体反应条件分析得到以下结论:环己酮在强碱性条件下转变为烯醇,对于环状结构只能得到*E*-烯醇锂P。然后,与10中醛基发生缩合反应,经过六元环过渡态结构式Int-20、Int-20'或Int-21、Int-21',大基团处于平伏键的中间体最稳定,通过对应的纽曼投影式可以更直观地发现Int-21、Int-21'为优势过渡态(Zimmerman-Traxler椅式过渡态^[12]),主要生成*anti*-加成产物Q和Q',得到一对对映异构体。随后再发生[10-1]中的1,4-硅迁移,得到中间体R,随后碳负离子分子内同侧进攻羰基环化得到产物11。

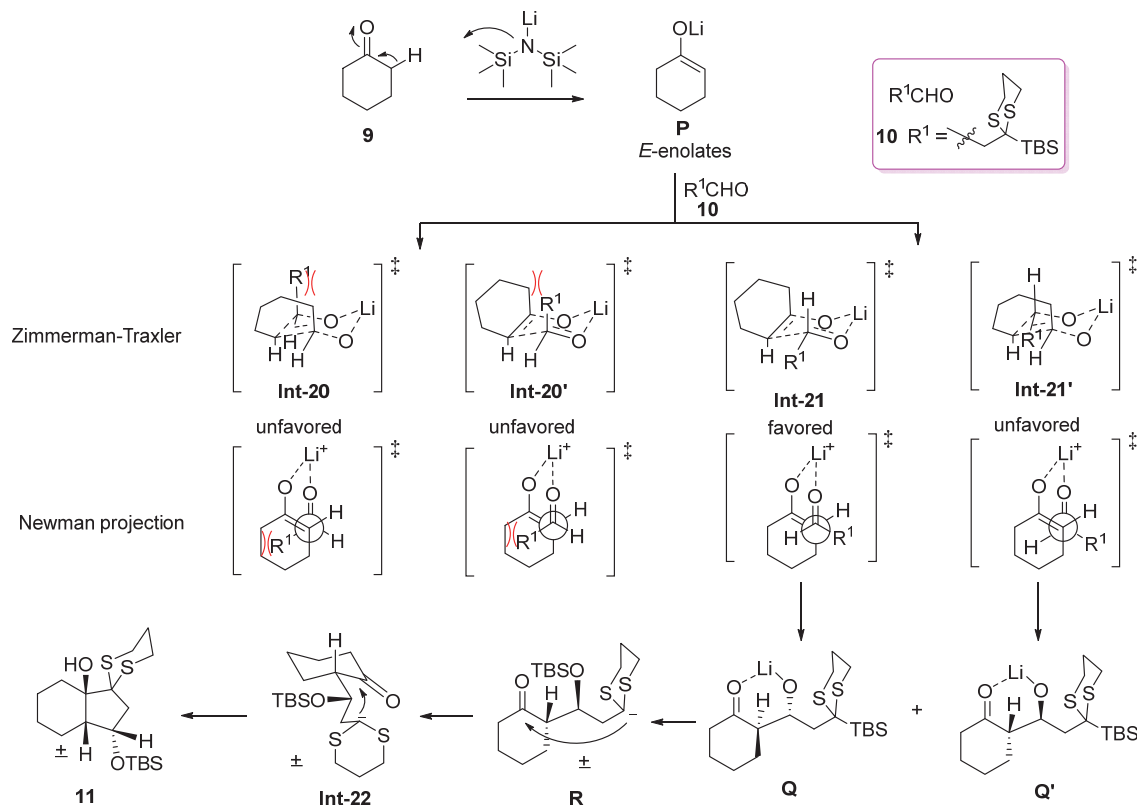
[10-4-2]解析:

Int-22的碳负离子与环己酮羰基发生亲核加成时,从同侧下方进攻得到产物,根据机理则可以给出11的立体结构中主产物为T。

[10-5]解析:

考察对立体结构中几个概念的理解。对于含有多个手性中心的立体异构体中,所有手性中心的绝对构型都是对应相反的异构体即为对映异构体,反之则为非对映异构体。差向异构体则是一种特殊的非对映异构体,对于两个含有多个手性中心的立体异构体中,有且仅有一个对应位置的手性中心是不同的。S与T结构中,碳骨架排列方式相同,有三个手性中心,两个结构中羟基指向相同,氢

指向相同，而硅氧基指向不相同。三个手性中心不完全对应相反，所以为非对映异构体。三个手性中心只有一个对应相反，所以也为差向异构体。



2.3 第10考题评析

作为试题的压轴，本题沿用以往风格，给出反应模板，供考生学习、思考反应规律，之后进行模仿、迁移应用。题目素材源自目前就职于宾夕法尼亚大学Amos B. Smith教授开发的二噻烷偶联试剂参与的一系列反应^[13,14]，[10-1]是对反应模板的概括，反应机理的推导涉及环氧化物开环反应及Brook重排^[15]，考查学生有机化学机理推导能力，M和O的结构推出不难，N的结构推断需要较高有机化学知识储备。[10-2]和[10-3]都属于是[10-1]的迁移应用，分子结构中的手性中心具有一定的干扰性，即便[10-1]中中间体没有推理出来，也可以通过分析、推理、类比方式得到结果，难度不大。[10-4]是将ARC与羟醛缩合结合起来^[16]，反应产物有3个手性中心，需要对各步反应机理进行推测，进而推理出优势立体结构(Zimmerman-Traxler椅式过渡态)^[17]，本题反应过程涉及的中间体较多，推导过程略为复杂，难度较大。[10-5]是对立体异构体的基本概念进行考查^[18]，属于基本知识点。

3 结语

第37届中国化学奥林匹克(初赛)有机化学模块的题目难度与往届相比基本持平，都可以通过分析已知结构和反应条件，推测出反应中间体和产物，但是由于结构中官能团较多，又包含立体结构，给推理带来一定的困难。解题时，可以采用分步推理，先不考虑手性中心推理得到中间体，再进一步分析每一步中间体中手性中心的影响和变化，确定立体构型。除此之外，题目素材源自自己发表的文章，这就要求学生不仅仅要掌握基础知识，还要多了解化学发展的前沿，学习化学家的思想方法和工作方法，提升分析推理能力。

致谢: 该论文是依托化学名师工作室, 对非师范毕业的化学教师学科培训后的成果。感谢化学名师工作室的支持。

参 考 文 献

- [1] 第35届中国化学奥林匹克(初赛)试题公布. [2023-09-03]. <https://www.chemsoc.org.cn/notice/a5452.html>
- [2] 李俊, 杨明岸, 陈晓丽. 化学教育(中英文), **2021**, 42 (9), 107.
- [3] 汤义涵, 徐嘉伟, 王佳鑫, 王钰如, 薛冰, 张致慧. 大学化学, **2021**, 36 (4), 2005042.
- [4] 杨明岸, 李俊, 吴敏懿, 张喜庭. 大学化学, **2023**, 38 (8), 341.
- [5] 宋正华. 化学教育(中英文), **2022**, 43 (23), 123.
- [6] 宋正华. 化学教育(中英文), **2023**, 44 (11), 117.
- [7] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋. 基础有机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 42–45.
- [8] Bäckvall, J. E.; Juntunen, S. K. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2398.
- [9] Marshall, J. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1503.
- [10] Hutchison, J. M.; Hong, S.-P.; McIntosh, M. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4185.
- [11] Mizukami, M.; Wada, K.; Sato, G.; Ishii, Y.; Kawahara, N.; Nagumo, S. *Tetrahedron* **2013**, 69, 4120.
- [12] 何广武, 张振琴, 刘蔚, 姜慧君. 大学化学, **2011**, 26 (2), 80
- [13] Smith, A. B.; Pitram, S. M.; Boldi, A. M.; Gaunt, M. J.; Sfougataki, C.; Moser, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14435.
- [14] Smith, A. B.; Boldi, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6925.
- [15] Brook, A. G. *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 77.
- [16] Han, H.; Smith, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14102.
- [17] Zimmerman, H. E.; Traxler, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1920.
- [18] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋. 基础有机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 122–123.