

第13届全国大学生化学实验竞赛总决赛有机化学实验试题解析

刘刚, 张永强, 李晓苗, 李庆爽, 孙继超, 徐政虎*, 李晓燕*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 卟啉类化合物作为天然氮杂环功能分子, 在自然界和生命科学中具有重要地位。第13届全国大学生化学实验竞赛总决赛有机化学实验试题的设计特别关注了5-苯基-二吡咯甲烷的合成, 这种化合物是构建多样化卟啉类化合物的基本结构单元。本实验让学生使用三氯化铟作为催化剂, 利用苯甲醛和吡咯溶剂一步缩合合成目标分子。竞赛结果显示, 学生在简单蒸馏、仪器组装和薄层层析(TLC)追踪等基本操作方面表现良好, 但仍有部分学生的基本操作技能有待提升。另外, 大多数学生对三氯化铟催化剂作用机制的理解还不够深入。这提示我们在今后的实验教学中, 在注重基本操作技能训练的同时, 仍需加强理论知识与实验操作的结合。

关键词: 化学实验竞赛; 有机化学实验; 试题解析; 5-苯基二吡咯甲烷; 三氯化铟

中图分类号: G64; O6

Analysis of Organic Chemistry Experiment Questions in the 13th National Undergraduate Chemistry Experiment Competition Finals

Gang Liu, Yongqiang Zhang, Xiaomiao Li, Qingshuang Li, Jichao Sun, Zhenghu Xu*, Xiaoyan Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Porphyrin compounds, as naturally occurring nitrogen-containing heterocyclic functional molecules, hold significant importance in both natural systems and life sciences. The organic chemistry experiment designed for the 13th National Undergraduate Chemistry Experiment Competition Finals specifically focused on the synthesis of 5-phenyl-dipyrromethane, a fundamental structural unit for constructing diverse porphyrin compounds. In this experiment, students were required to synthesize the target molecule through a one-step condensation reaction of benzaldehyde and pyrrole solvent, using indium trichloride as the catalyst. The competition results revealed that while students demonstrated proficiency in basic laboratory techniques such as simple distillation, instrument assembly, and thin layer chromatography (TLC) monitoring, certain aspects of their fundamental experimental skills still require improvement. Furthermore, the majority of participants exhibited limited understanding of the catalytic mechanism of indium trichloride. These findings underscore the necessity of emphasizing both basic experimental skill development and the integration of theoretical knowledge with practical operations in future experimental instruction.

Key Words: Chemistry experiment competition; Organic chemistry experiment; Exam question analysis; 5-Phenyldipyrromethane; Indium trichloride

“第13届全国大学生化学实验竞赛总决赛”于2024年8月15-18日在山东大学举行。该赛事由教育部高等学校化学教育研究中心和教育部国家级(化学)实验教学示范中心联席会共同主办, 山东大

收稿: 2024-12-30; 录用: 2025-04-17; 网络发表: 2025-07-18

*通讯作者, Emails: xli63@sdu.edu.cn (李晓燕); xuzh@sdu.edu.cn (徐政虎)

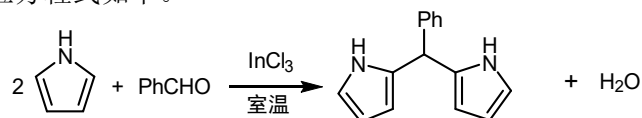
基金资助: 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2019ZD46); 山东大学实验室建设与管理研究项目(sy20232204); 山东大学仪器设备育人项目(yr20240204); 山东大学公共技术平台仪器设备能力提升项目(ts20230208); 山东大学本科教育教学改革研究一般项目(2024Y119); 山东大学实验室建设与管理研究重大项目(sy20221201); 山东省本科教学改革研究项目(Z2024043, M2024007)

学承办。来自全国129所高校的173名化学类专业学生和300余名化学实验教学教师参加了本次活动。竞赛旨在创建一个全国性化学实验教学改革成果展示和交流平台，检验全国高等学校本科化学实验教学改革成效，为学生提供展示实验知识、实验技能、实践能力以及相互交流学习的机会，促进教师交流和分享实验教学改革实践和经验，促进高等学校化学实验教学体系、教学内容、教学方法改革，提高本科化学实验教学水平和教学质量。赛事的举办对提高我国高校本科化学实验教学总体水平、推进大学化学实验教学改革起到了良好的促进作用(有机化学实验试题及评分标准请详见“补充材料”)。

1 命题思路

此次全国大学生化学实验竞赛总决赛有机化学实验试题的设计，以吡啶化合物的合成为背景，力求在化学教育和科研的结合上做出一些有益的探索。吡啶类化合物作为天然氮杂环功能分子，在自然界和生命科学中具有重要地位。本次有机实验特别关注“5-苯基-二吡咯甲烷”的合成^[1-4]，因为这种化合物在吡啶及其相关化合物合成中发挥了重要的作用。实验在文献基础上设计而成^[3]，通过一个相对简单但不失挑战性的实验，让学生使用三氯化铟作为路易斯酸，催化苯甲醛与吡咯发生Friedel-Crafts反应，合成5-苯基-二吡咯甲烷。本实验方法简单高效，在温和的实验条件下即可以实现目标产物的快速合成，最后通过柱层析分离提纯目标产物，并采用核磁共振波谱法测定产品纯度。

反应方程式如下。



实验操作步骤：

(1) 5-苯基-二吡咯甲烷的合成

将升降台、磁力搅拌器、100 mL三口瓶、球形冷凝管等反应装置组装完成(图1)，打开氮气吹扫5 min。关小氮气阀门，在氮气保护下，向100 mL三口圆底烧瓶内依次加入0.11 g (0.5 mmol) InCl₃，0.5 g (5 mmol)苯甲醛和30 mL吡咯，安装好液封后，停止通氮气。磁力搅拌下室温反应，反应期间用TLC监测反应进程。



图1 反应装置图

按以下要求提交相应的TLC板:

① 反应15 min后用TLC第一次监测反应进程, 在实验报告纸上以1:1比例画出观察到的TLC现象, 分别标出目标产物和苯甲醛所在位置, 并列式计算目标产物的比移值(R_f 值)。将TLC板标上考生编号、时间, 及时交给监考教师。

② 反应约30 min后进行第二次TLC监测, 判断反应是否完成。之后每隔15 min做一次TLC追踪, 判断反应是否完成。将显示反应已完成的TLC板上标注反应时间, 标上考生编号及时交给监考教师。

反应完成后, 在反应液中加入0.6 g (0.015 mol) NaOH, 继续搅拌45 min, 将反应物料用布氏漏斗抽滤, 以总量5 mL的吡咯多次洗涤反应瓶、滤渣, 最后将抽滤瓶中滤液转移至100 mL圆底烧瓶, 用总量5 mL的吡咯洗涤抽滤瓶。用旋转蒸发仪减压蒸馏(水浴温度70 °C), 将溶液浓缩至1–2 mL。

(2) 柱层析提纯目标产物

15 g硅胶(100–200目), 用洗脱剂湿法装柱(色谱柱内径2.0 cm, 柱长20 cm), 将上述浓缩液湿法上样, 用柱层析法纯化目标产物。

收集含目标产物的洗脱液(相应TLC板上考生编号、时间, 及时交给监考教师), 常压蒸馏浓缩, 除去沸点低于90 °C的溶剂, 然后转移至已称重的50 mL茄形烧瓶中(转移过程中可用总量不超过5 mL的二氯甲烷洗涤圆底烧瓶; 50 mL茄形烧瓶已称重, 并标有选手编号, 届时由监考教师发放), 旋蒸除去溶剂(旋蒸时可先在室温下旋蒸, 等压力稳定且低沸点溶剂完全蒸除后再将茄形瓶浸入70 °C的水浴中加热旋蒸), 上交装有最终产品的茄形烧瓶, 由监考老师称重并反馈结果给学生。在监考老师指导下完成 $^1\text{H NMR}$ (核磁共振氢谱)制样。

实验要求: (1) 依据提供的实验方法, 通过TLC追踪实验进程, 完成5-苯基-二吡咯甲烷的制备; (2) 能够利用柱色谱层析法、薄层色谱分析法实现目标产物的分离鉴定; (3) 能够利用常压蒸馏、旋转蒸发等实验操作分离纯化目标产物; (4) 了解核磁共振波谱分析表征有机化合物的方法。

实验设计过程涵盖了有机化学实验的多个基本操作, 通过考查反应仪器的组装与操作、薄层色谱和柱色谱的分离纯化、常压蒸馏、减压浓缩等基本实验技能, 全面考查学生对有机化学实验技术的掌握情况, 检查他们对复杂反应过程的理解能力。另外, 本实验还重点考查了学生对现代实验设备的使用, 如旋转蒸发仪、惰性气体保护装置、紫外灯和循环水式真空泵等。希望通过这样的设计, 在考查学生实验操作能力的同时, 引导他们更深入地理解现代有机合成的关键技术。这种设计意图在于让学生在掌握具体实验方法的同时, 提升对化学反应机制的理解能力和应用意识, 期望为他们未来的科研工作打下良好的基础。

2 试题分析

试题中合成的目标产物“5-苯基-二吡咯甲烷”是近年来发展的一种非 β -取代二吡咯甲烷结构单元。在强路易斯酸的催化作用下, 苯甲醛与吡咯发生连续傅克反应(Friedel-Crafts)反应制备5-苯基-二吡咯甲烷。试题主要包括5-苯基-二吡咯甲烷合成制备、柱色谱分离纯化两项内容。其中涉及的实验基本操作包括: 惰性气体保护、TLC分析、抽滤、旋转蒸发、柱色谱分离、蒸馏等。利用 $^1\text{H NMR}$ 波谱技术对目标产物进行纯度测定。

试题要求学生充分理解TLC分析的原理及应用, 充分掌握TLC在反应进程追踪及柱色谱分离鉴定中的应用。实验过程中涉及的很多步骤都需要学生仔细思考, 并结合观察到的实验现象进行正确的操作。该试题主要考查学生对实验基本操作技能的掌握和利用所学理论知识解决实际问题的能力。为考查考生对实验机理及核磁基础知识的掌握及应用情况, 试题最后提出了三道涉及催化机理、副产物及标准谱图中不同氢原子归属的思考题。

3 成绩分析

有机化学实验试题总分100分，其中实验操作30分，产品质量25分，实验报告10分，产品纯度20分，思考题15分。涉及的基本操作部分单独设置扣分项，直接从实验总分中扣除。学生实验考试成绩最高分97，最低分30，平均分70.54，80分以上19人，占比22%，60–80分55人，占比64%，低于60分12人，占比14%。实验失败未拿到最终产品或产品纯度为0者7人。表1列出了有机化学实验试题各部分得分情况。

表1 有机化学实验试题各部分的得分情况(总分100分)

考查项目	得分	所占比例	考查项目	得分	所占比例
实验操作(30分)	≥ 24	59%	产品纯度(20分)	≥ 16	81%
	18–23	39%		12–15	9%
	13–17	2%		8–11	2%
实验报告(10分)	≥ 8	42%	思考题(15分)	0	8%
	6–7	37%		≥ 12	19%
	≤ 5	21%		9–11	44%
产品质量(25分)	≥ 20	27%	2–8	35%	
	15–19	29%	0	2%	
	1–14	41%			
	0	3%			

实验内容包括目标产物的合成及分离提纯两部分。实验操作部分总分30分，包括仪器组装及投料(2分)、TLC追踪(6分)、抽滤(4分)、旋蒸(3分)、柱色谱及TLC鉴定(11分)、简单蒸馏(4分)六个部分，其中涉及的实验操作包括仪器组装、惰性气体保护、TLC分析、抽滤、旋转蒸发仪的使用、柱色谱分离、蒸馏等基本操作。从评卷结果来看，最高30分两人，最低13分1人，平均分24.40，低于18分2人占比2%(表1)。考虑到一些学生在实验操作中存在打碎玻璃仪器、实验重做等导致额外扣分的情况，得分情况基本满意。在包括着装、个人防护、废液和废固的处理、桌面卫生等安全规范、环保意识方面，学生整体表现良好。

当然，实验操作部分也暴露出了一些问题，实验操作扣分主要集中于TLC追踪、抽滤、旋蒸和柱色谱分离几个环节。如图2所示，抽滤中的洗涤操作、旋转蒸发仪的使用、柱色谱中的湿法装柱等基本操作的错误率都超过了30%。下面结合实验操作的主要扣分项，详细分析学生在TLC追踪、抽滤、旋蒸和柱色谱等几个实验操作环节的综合表现。

在TLC追踪环节，主要通过监测反应体系中苯甲醛是否全部消失来判断反应是否达到终点。大部分同学都能正常完成实验操作。操作问题主要集中在两个方面：(1) 有15%左右的同学点样过多导致严重拖尾；(2) 有20%左右的同学在紫外灯下观察薄层板时未及时用铅笔圈出各组分的轮廓。当薄层板暴露在空气中时，苯甲醛样品点会逐渐消失。第(2)条不规范操作会导致计算的苯甲醛 R_f 值出现较大的偏差。虽然大部分学生在TLC追踪环节的操作得分还算理想，但通过考场记录及实验报告可以发现，只有7%左右的学生在反应进行到30–45分钟时正确判断出了反应终点，接近90%的学生即使在薄层色谱板上看到苯甲醛已经完全消失仍然将合成反应的时间延长到了2小时。另外，在进行TLC追踪时，为达到良好的分离效果，溶剂前沿通常要在薄层板上展开90%左右，但50%以上的同学在展开剂前沿到达薄层板一半位置时就结束了展开工作，反应体系中各组分的分离效果比较差，苯甲醛及产物点判断失败。通过学生的实际表现可以发现，虽然TLC操作大部分同学都能掌握，但是对TLC的理解仍不够充分，实际应用TLC方法进行反应追踪的能力仍然需要进一步加强。

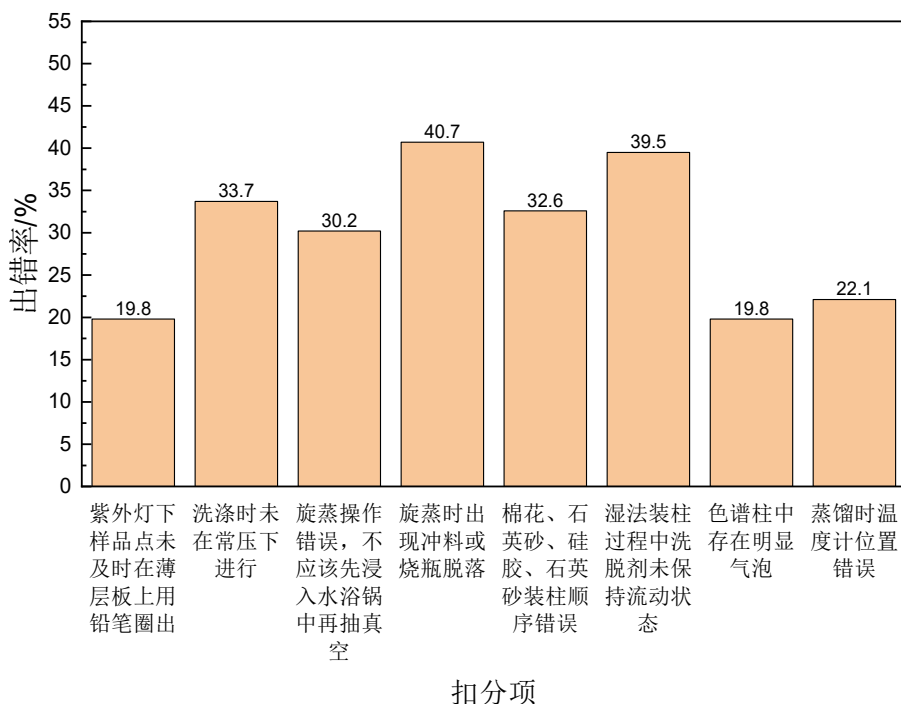


图2 实验操作部分主要扣分项

在抽滤环节, 滤纸的裁剪、布氏漏斗的朝向、透滤等操作的错误率都小于14%, 但在滤渣洗涤操作上的扣分较为集中, 约34%的同学洗涤滤渣时忘记关掉真空系统。虽然大部分同学都是第一次在真空线上进行减压过滤, 但如此高的扣分率说明同学们的抽滤操作技能仍需要加强。

在旋蒸操作环节, 主要考查了学生对旋转蒸发仪的使用操作, 其核心考点是减压蒸馏。很多学生对减压蒸馏中先减压后加热的操作流程理解不够深刻, 约30%的学生在操作旋转蒸发仪时先将圆底烧瓶浸入水浴锅中再打开的真空泵, 约41%的学生在旋蒸过程中出现了爆沸冲料的现象。学生在旋转蒸发仪操作上出现的问题比较集中, 这说明学生们平时旋转蒸发仪的使用训练不够, 减压蒸馏操作的训练有所欠缺。

在柱色谱分离环节, 主要考查了湿法装柱和湿法上样操作。约40%的学生湿法装柱时洗脱剂未保持流动状态, 33%的同学在装柱时将棉花、硅胶、石英砂的装柱顺序弄错。有的学生在重复装柱两次后才意识到需要在色谱柱中放入棉花, 有的学生在填装时将棉花挤压过甚, 导致洗脱剂在色谱柱中流速过慢严重影响后期的分离提纯。从总体扣分情况来看, 30%–40%的学生没有完全理解并掌握湿法装柱操作。

实验报告部分总分10分, 主要包括实验操作、实验现象记录和结果分析, 因考虑到学生实验考试过程时间紧张, 实验报告部分并未要求学生按照实验报告的格式进行书写, 只要求学生记录好关键操作、实验现象, 并完成数据处理。满分5人, 0分1人, 平均分6.87, 6分及以上学生占比79% (表1)。从评卷结果来看, 大部分学生的实验记录及数据处理都比较规范, 都能详细记录实验操作及实验现象。

产品质量部分总分25, 满分8人, 0分3人, 平均分13.96, 15分及以上学生占比56% (表1)。此实验中5-苯基-二吡咯甲烷的理论产量是1.11 g, 我们结合前期实验探索的情况, 在评分细则中将产量在0.60–1.11 g的学生评定为满分, 产量为0的学生评定为0分, 产量在0和0.60 g之间的同学按照1分/0.024 g计算得分。

产品纯度部分总分20, 满分13人, 0分7人, 平均分16.53。产品纯度部分主要考查学生柱色谱的

分离效果,同时兼顾吡咯、洗脱剂等脱除效果。实验考试中学生在监考教师指导下完成核磁制样,然后由阅卷教师利用400 MHz核磁共振波谱仪进行氢谱分析。本实验中有两个主要的副产物,两种副产物的结构式见图3,副产物1的特征峰 H^a 的化学位移为 δ 6.5,副产物2的2个 H^b 的化学位移为 δ 5.7。将5-苯基-二吡咯甲烷中甲烷上的1个氢(δ 5.4)的积分面积定义为1,则可以利用 δ 6.5 (副产物1)和5.7 (副产物2)的峰面积 S_1 、 S_2 ,计算出副产物与目标产物的物质的量之比 $S = S_1 + S_2/2$,从而实现最终产品中副产物的定量分析。另外,吡咯(特征峰 δ 6.2或6.7)和乙酸乙酯也有可能在产品中出现从而影响最终产品的纯度,因此当在核磁谱图中检测到吡咯和乙酸乙酯时,也要按照评分细则的要求扣掉相应的纯度分值。如图4所示的核磁谱图, $S = 0.08$,按照评分标准,只考虑两种主要副产物,此同学纯度得分19.53,考虑到产品中仍含有吡咯,吡咯特征峰面积为0.43,需要再扣除1分,因此该学生产品纯度部分的最终得分为18.53。



图3 本实验中两种主要副产物的分子结构式

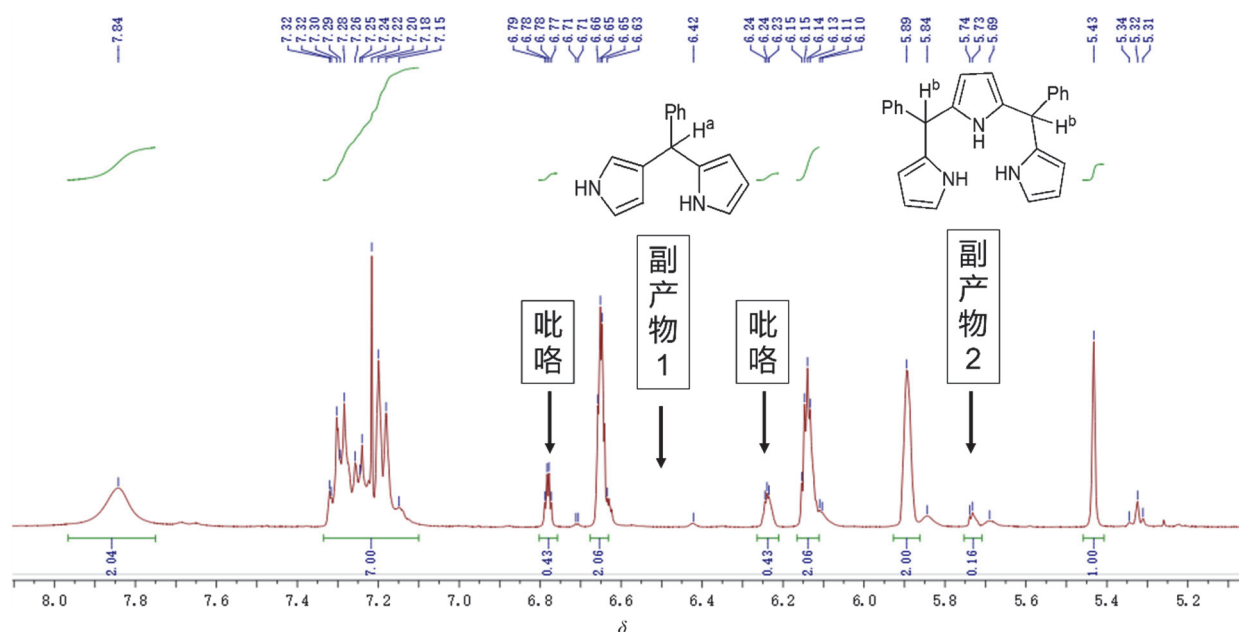


图4 利用核磁氢谱中副产物氢谱积分面积判断产品纯度

思考题部分总分15,满分2人,0分2人,平均分8.78,9分及以上学生占比63%(表1)。思考题前两个题考查反应机理,第三题考查核磁氢谱解析。从评卷结果来看,机理内容的得分较低,第一题考查三氯化铟的催化机理,出错率约为71%;第二题考查可能的副产物,出错学生占比68%。在给定反应方程式的情况下,大部分学生没能理解本实验为路易斯酸催化的吡咯连续傅克(Friedel-Crafts)反应的本质,只有极少同学全部答对。第三题考查学生的核磁知识,让学生归属目标产物中不同氢原子的核磁谱峰。此题正确率较高,出错学生相对较少,出错占比28%。

另外,由于实验操作分值占比较小,实验结果(产量和纯度)分值占比较大,对实验操作中如仪器

损坏、实验重做、实验安全事故等可能对实验结果产生较大影响的事项设置了单独扣分项，直接从实验总分中扣除。

实验总得分综合考虑了各部分的成绩以及单独扣分项，最终有机化学实验考试总成绩最高分97，最低分30，平均分70.54。如图5所示，有机实验考试总成绩分布合理，80分以上19人，占比22%，60–80分55人，占比64%，低于60分12人，占比14%。有机实验试题既考查了学生有机化学实验基本知识、基本操作和基本技能的掌握情况，又通过探究性实验内容的设计兼顾了实验竞赛的选拔功能。

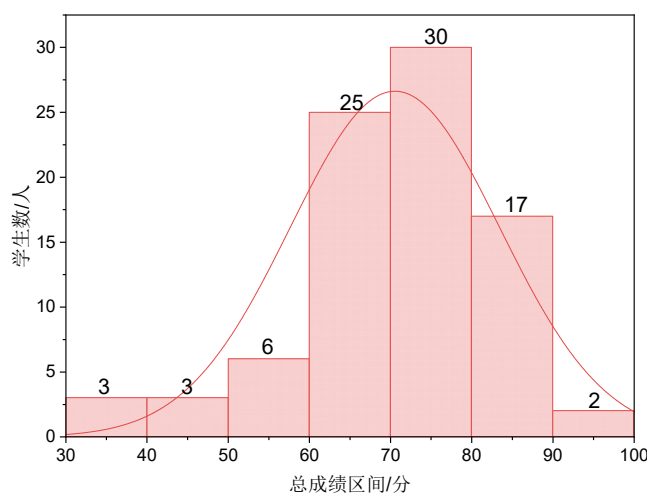


图5 有机实验总成绩分布图

4 实验总结

第13届全国大学生化学实验竞赛总决赛已圆满结束。本次总决赛有机化学实验试题考查的核心内容是有机化合物的分离、提纯，这也是有机实验操作中最重要的一部分。所涉及的操作均为基本实验操作技能，整体实验设计能够充分考查学生对基本操作的掌握情况，检验学生分析问题和解决实验问题的能力。竞赛结果显示，学生在仪器组装、柱色谱分离、简单蒸馏等基本操作方面表现良好，表明他们具备了扎实的基础实验技能。通过本次竞赛，我们也发现了学生存在的一些共性问题，主要包括：

(1) 部分学生对基础知识的掌握不扎实，理解不够透彻，实验过程中无法做到灵活应用。例如抽滤、柱色谱填装、旋转蒸发仪的使用等，学生的理解不到位，实验环境的改变导致出现不规范操作，无法做到灵活应用。

(2) 实验过程中缺乏思考，应用理论知识解决实际问题的能力有待提高。本实验合成阶段一般在30分钟内就可以结束，但90%以上的同学不相信自己TLC的检测结果，将合成时间拖延到2小时以上。这说明大部分学生对TLC分析的原理理解不够透彻，应用TLC追踪反应进程的实验训练不够充分。

(3) 部分学生发现问题、分析问题和解决问题的能力弱。在柱色谱分离阶段，有部分学生样品浓缩过甚，湿法上样后合成产物在硅胶表面析出，导致洗脱剂无法正常流动。此时，部分学生直接选择重做，而不是考虑继续加入洗脱剂或者用吸耳球暂时加压洗脱。

针对发现的问题，建议各高校进一步加强基础性实验教学，加深学生对基础操作、基本技能的理解和思考。让学生真正做到融会贯通、灵活应用。虽然大多数学生在核磁氢谱归属分析中表现不错，但对反应机制，尤其是三氯化铟催化机制的理解不够深入，这说明在教学中仍需加强理论知识与实验操作的结合，实验教学中适当增加开放型、探究型实验教学内容，强化学生独立思考的能力，

让学生在实验中思考，在思考中实验，培养学生良好的科研素养。

总之希望此次总决赛不仅能检验学生的实验操作能力，还能为未来的实验教学提供一定的参考和启发。力求在化学教育和科学研究的结合上做出一些有益的探索。

补充材料：可通过链接 <https://www.dxhx.pku.edu.cn> 免费下载。

参 考 文 献

- [1] Volz, H.; Holzbecher, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1442.
- [2] Lin, V. S.-Y.; Iovine, P. M.; DiMugno, S. G.; Therien, M. J. *Inorg. Synth.* **2002**, 33, 55.
- [3] Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 799.
- [4] Faugeras, P.-A.; Boens, B.; Elchinger, P.-H.; Vergnaud, J.; Teste, K.; Zerrouki, R. *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 4630.