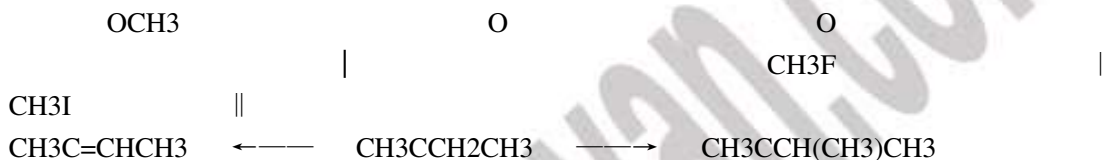


一、以下若干个短句是关于消除反应按照 E2 机理进行的一些描述，请仔细判断这些说法是否符合事实。（用×√表示）（20 分）

1. 位置处在离去基团同一侧的原子比较容易被消除。 (×)
2. 反应物结构中推电子基团存在时能明显加速反应。 (×)
3. 以卤代烷作为反应物所得产物中末端烯烃占多数。 (×)
4. 使用结构简单的伯卤代烷能提高反应收率。 (×)
5. 反应物的立体构型在反应中发生反转。 (×)
6. 保证原料的纯度也不能得到很纯的产品。 (√)
7. 试剂的位阻大对反应速度影响不大。 (×)
8. 使用-OTs 做离去基团与使用-Br 反应速度差不多。 (×)
9. 使用强碱性试剂有可能增加取代产物的比例。 (×)
10. 反应在弱极性溶剂里进行会顺利些。 (√)

二、试用有机酸碱理论解释以下反应现象。（20 分）



进攻试剂  $\text{CH}_3$  的软硬度受 X 的影响会有所变化。

在  $\text{CH}_3\text{F}$  中 F 是硬碱， $\text{CH}_3$  作为配对的酸相应要硬一些，根据软硬酸碱反应规律，它更多地选择烯醇式反应物中作为硬碱的氧原子进行反应，所以主要得到如题目所示的烯醇式产物；

在  $\text{CH}_3\text{I}$  中 I 是软碱， $\text{CH}_3$  作为配对酸相应要软一些，根据软硬酸碱反应规律，它更多地选择酮式反应物中作为软碱的  $\alpha$ -活泼氢原子进行反应，所以主要得到如题目所示的酮式产物。

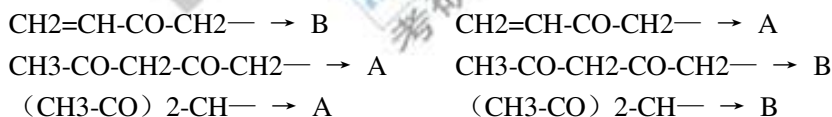
反应式：

三、丁烯-3-酮与 2, 4-戊二酮在碱的催化下可以发生加成反应，请运用一般的反应机理预言可能产生哪些产物？哪一个是主要产物？理由是什么？用文字和反应式加以论述。（20 分）

丁烯-3-酮（简称 A）与 2, 4-戊二酮（简称 B）都有羰基，可以作为亲核反应中心，同时又有  $\alpha$ -活泼氢，可以形成如下亲核试剂：



这样，A 与 B 既可以发生交叉缩合，又可以发生自身缩合，反应方式包括：



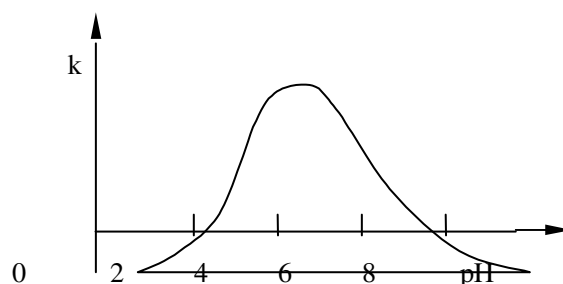
其中亲核试剂  $(\text{CH}_3-\text{CO})_2-\text{CH}-$  最容易形成，因为活泼氢夹在两个羰基中间，活泼性特别高。所以  $(\text{CH}_3-\text{CO})_2-\text{CH}- \rightarrow \text{A}$  和  $(\text{CH}_3-\text{CO})_2-\text{CH}- \rightarrow \text{B}$  是主要反应，相应的产物是主要产物。

反应式：

四、丙酮与羟胺反应得到一个加成化合物，然后这个化合物慢慢发生酸催化生成肟：

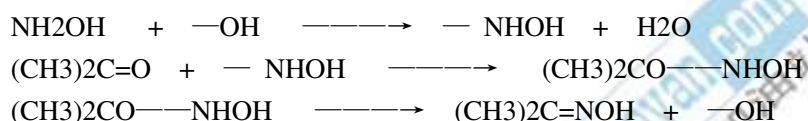


反应速度随 pH 的变化见图。请写出可能的反应机理,并解释图示的曲线。

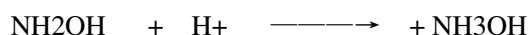


从图示的曲线看,反应适宜在 pH4-5 之间的弱酸性环境中进行。

这是一个羰基加成反应,羟胺作为试剂先加成到丙酮的羰基上,然后发生消除,得到如题目所示的产物。可能的反应机理如下:



根据上述可能的反应机理, pH 值是一个敏感因素。在强酸环境中,  $\text{H}^+$  优先与羟胺作用生成铵盐, 消耗了反应试剂, 使主反应的速率下降。

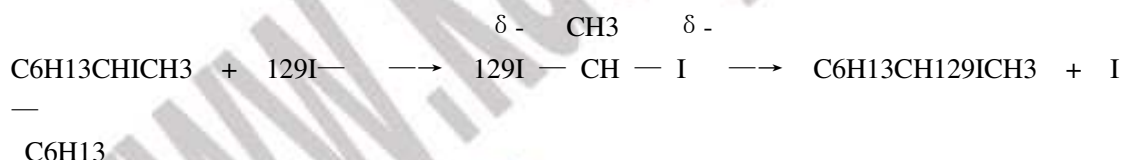


而在强碱性环境中, 强碱作为比羟胺更强的亲核试剂, 优先进攻到羰基上生成其他产物, 同样使主反应的速率下降。



五、(+)-2-碘辛烷是一种旋光性物质, 在溶液中与含同位素的碘化钠 ( $\text{Na}^{129}\text{I}$ ) 进行反应时可以发生同位素交换反应。当反应进行到一半时反应物的旋光性就完全消失了。请拟出一个可能的反应历程。(20 分)

根据“反应进行到一半时反应物的旋光性就完全消失”的反应现象, 可以推测反应按照  $\text{S}_\text{N}2$  机理来进行:



反应过程中发生了瓦尔登构型反转, 产物的旋光性由 (+) 变为 (-)。当反应进行到一半时, 旋光性为 (+) 的碘辛烷与旋光性为 (-) 的碘辛烷数量相等, 发生外消旋现象, 反应物的旋光性就完全消失了。