

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

二、在羧酸酯的水解反应过程中，为了提高反应的效率通常都使用碱性较强的试剂，例如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  或  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  等。但是在以下反应中使用  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  时反应速度却非常慢，反而用  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  比较快。试用有机酸碱理论解释此反常现象？（20 分）

反应物为叔丁基 2-萘基羧酸酯，其位阻非常大，对水解反应很不利。使用  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  水解时，进攻试剂  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$  属于硬碱，按照有机酸碱理论，它的反应位置应该在属于硬酸的羰基碳原子上，发生酰氧键断裂。问题是羰基碳原子紧临体积庞大的 R 基，极大的位阻使反应难以进行。改用  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  水解时，进攻试剂  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  属于软碱，按照有机酸碱理论，它的反应位置应该在属于软酸的烷氧基碳原子上，发生烷氧键断裂。该位置离体积庞大的 R 基远一些，位阻相对减弱，反应相对容易进行。

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 α-活泼氢，可以形成如下亲核试剂：

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2^-$        $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2^-$        $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{CH}^-$   
 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：  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2^- \rightarrow \text{A}$        $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2^- \rightarrow \text{B}$   
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2^- \rightarrow \text{A}$        $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2^- \rightarrow \text{B}$   
 $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{CH}^- \rightarrow \text{A}$        $(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{CH}^- \rightarrow \text{B}$

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。

四、某人在实验过程中测定得出几种取代吡啶在不同溶剂中的 pKa 值如下表：

	20% 甲醇/水	20% 乙醇/水	20% 丙酮/水
吡啶	5.12	5.06	4.96

2-叔丁基吡啶	5.65	5.61	5.56
2,6-二叔丁基吡啶	5.06	4.81	4.61

请总结这些数据所显示的规律

用有机结构理论对规律作出解释 (20 分)

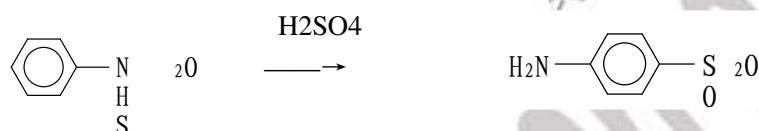
规律一：随着溶剂极性减弱，几种取代吡啶的酸性增强而碱性减弱。

解释：取代吡啶的碱性来自 N 原子上的孤对电子，溶剂极性减弱，取代吡啶的偶极矩相对变小，N 原子给出孤对电子的能力相对减弱，碱性跟着下降。

规律二：在同一种溶剂里，随着取代吡啶的烷基数目增加，碱性先是增强然后又下降。

解释：烷基在此起到双重作用。烷基有+IS 效应，是推电子基团，使取代吡啶 N 原子上电子云密度增加，有利于在反应中给出电子，增强碱性；但另一方面，烷基数目增加，位阻也增大，使取代吡啶难以接近其他反应物，不利于在反应中给出电子，碱性下降。在烷基数目少时+IS 效应占主导，令碱性增强；在烷基数目多时位阻作用占主导，令碱性减弱。

五、在硫酸存在下苯胺基磺酸发生重排反应生成对胺基苯磺酸：



如果改用等摩尔的  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  进行反应，产物里有 50% 的对胺基苯磺酸含  $^{35}\text{S}$ ，另 50% 的对胺基苯磺酸不含  $^{35}\text{S}$ 。请拟出一个可能的反应历程。(20 分)

根据反应结果可以断定，反应过程出现过正离子中间体， $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2^{32}\text{SO}_4$  有同等机会与正离子中间体反应，得到的产物各占一半。

可能的反应历程如下：

