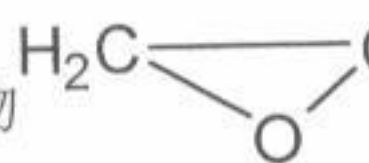


考试科目: “(616) 药学综合 I”

共 6 页

★★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★★

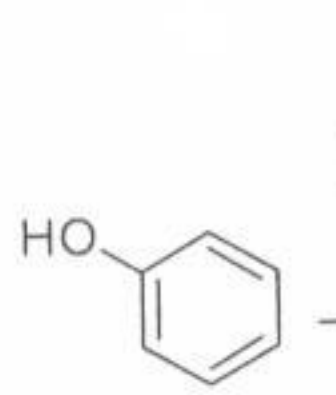
一、填空题 (每空 4 分, 共 36 分)

1、化合物  的系统命名为 \_\_\_\_\_

2、请写出 (Z)-对氯苯基苯基酮肟 的结构式 \_\_\_\_\_

3、  $\xrightarrow{\text{CrO}_3, \text{吡啶}}$  \_\_\_\_\_  $\xrightarrow{2 \text{ Br}_2 / \text{Fe}}$  \_\_\_\_\_

4、  $\xrightarrow[\triangle]{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$  \_\_\_\_\_  $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{NH}_3 / \text{toluene}}$  \_\_\_\_\_

5、  $\xrightarrow[\triangle]{\text{AlCl}_3}$  \_\_\_\_\_  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  \_\_\_\_\_  $\xrightarrow{\text{Zn / Hg, 浓盐酸}}$  \_\_\_\_\_  
 $\xrightarrow{\text{PPA}}$  \_\_\_\_\_

二、选择题 (只有一个正确答案, 共 80 分 (有机化学 40 分; 分析化学 40 分))

第一部分: 有机化学, 每空 4 分, 共 40 分

1. 下列化合物的酸性从强到弱排列, 正确的顺序为 ( )

a:  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$       b:  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$

c:  $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$       d:  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$

A:  $b > d > a > c$ ; B:  $c > a > d > b$ ; C:  $d > c > a > b$ ; D:  $c > a > b > d$



2. 下列化合物沸点或熔点排列顺序错误的应为 ( )

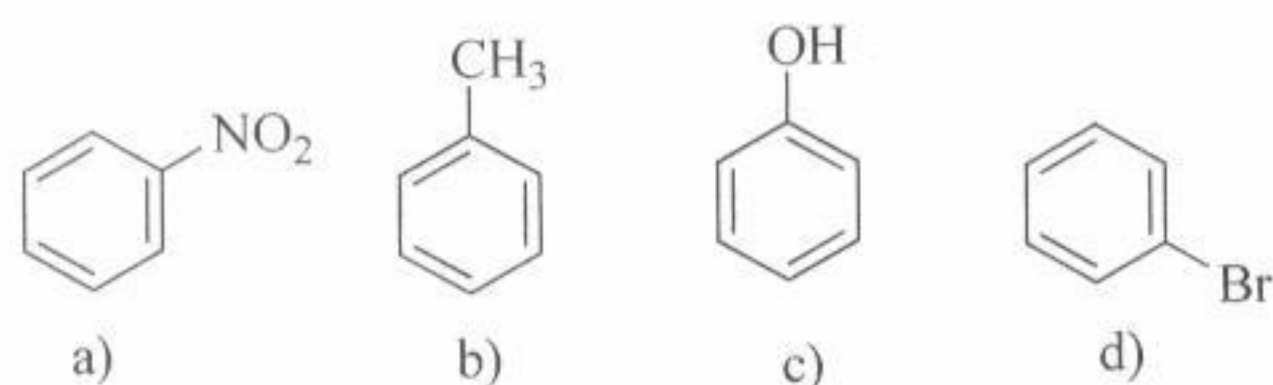
A: 沸点: 正丁醇 > 丁酮 > 乙醚

B: 熔点:  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} > \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} > \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

C: 沸点:  $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOEt} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

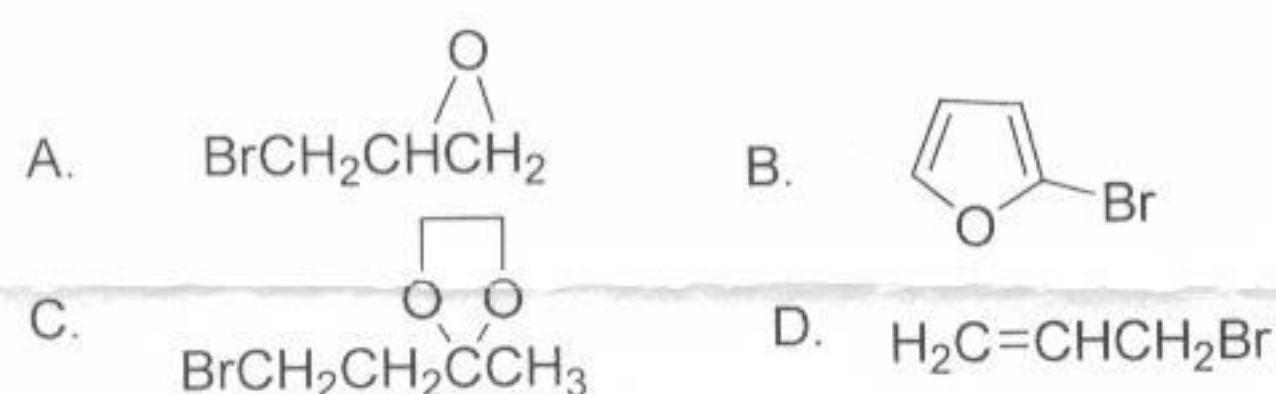
D: 沸点: 顺-2-丁烯 > 反-2-丁烯 > 1-丁烯

3. 下列化合物发生硝代反应的速率从快至慢的顺序排列为 ( )



A: a > b > c > d B: b > d > a > c > a C: c > b > d > a D: c > d > b > a

4. 下列化合物中, 不可以直接制备格式试剂的是 ( )



5. 下列中有关亲核性或碱性说法不正确的是 ( )

A. 亲核性  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > \text{OH}^-$  B. 碱性  $\text{CH}_3\text{O}^- < (\text{CH}_3)_2\text{CO}^- < (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$

C. 碱性  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^- > \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  D. 亲核性  $\text{OH}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH}$

6. 下面卤化物中, 那个不是路易斯酸 ( )

A.  $\text{ZnCl}_2$  B.  $\text{BF}_3$  C.  $\text{SiF}_4$  D.  $\text{SnCl}_4$

7. 下列有关 E2 反应和 E1 反应说法不正确的是 ( )

A. 仲卤和叔卤发生消除时一般是 E2 机理;

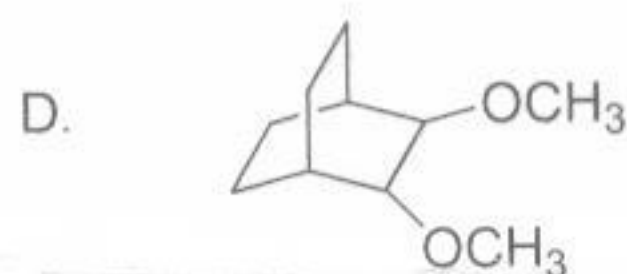
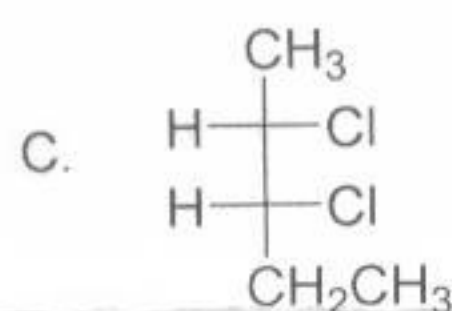
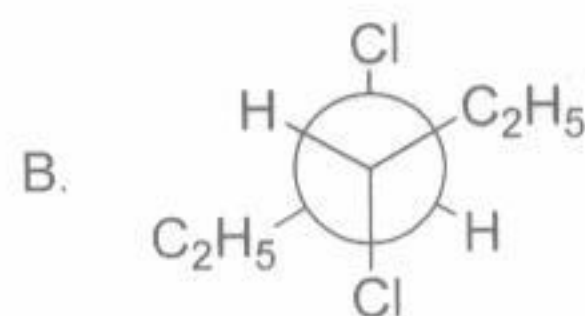
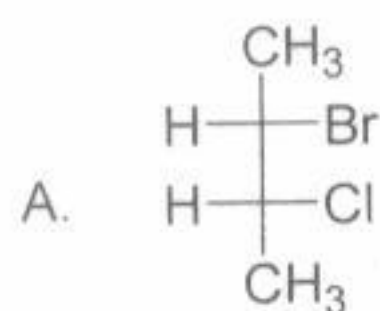
B. 伯醇和仲醇都只发生 E1 反应而不发生 E2 反应

C. E1 反应过程中会先形成中间体碳正离子, 所以碳正离子稳定的中间体得到的是主要产物。

D. E2 反应过程中会先形成过渡态, 所以为了便于亲核试剂的进攻, 采取反位消去的规则, 反应产物不一定遵循扎依采夫规则。



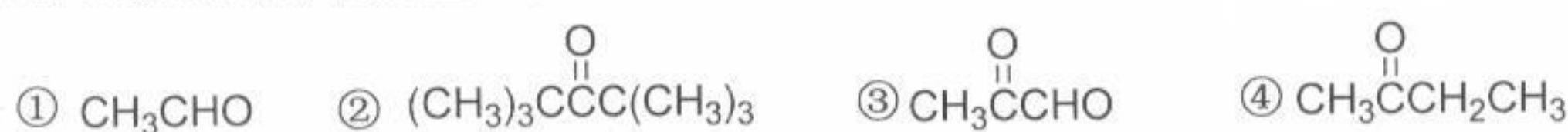
8. 下列化合物中没有光学活性的是 ( )



9. 下列化合物或离子不具有芳香性的是 ( )

A. 吡啶过氧化物 B. 环庚三烯正离子 C. 吡喃 D. 环戊二烯负离子

10. 下列化合物中的羰基的亲核加成反应活性排列顺序为 ( )



A: ①②③④    B: ①③④②    C: ③④①②    D: ③①④②

第二部分：分析化学，每空 4 分，共 40 分

1. 某试样中  $\text{MgO}$  的含量测定值 (%) 为 22.35、22.30、22.15、22.10、22.07。则平均值的标准偏差为：

A. 0.049; B. 0.038; C. 0.035 ; D. 0.031

2.  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  溶液中质子条件正确的是：

A.  $[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] + [\text{Na}^+]$ ; B.  $[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$ ;

C.  $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] - C_{\text{NaAc}} + [\text{OH}^-]$ ; D.  $[\text{H}^+] + [\text{HAc}] + C_{\text{HAc}} = [\text{OH}^-]$

3. 下列说法中正确的是：

A.  $\text{NaHCO}_3$  中含有氢，故其水溶液呈酸性；

B. 浓  $\text{HAc}$  ( $17\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的酸度大于  $17\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的酸度；

C. 浓度 (单位  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相等的一元酸和一元碱反应后，其溶液呈中性；

D. 当  $[\text{H}^+]$  大于  $[\text{OH}^-]$  时，溶液呈酸性

4. 某酸碱指示剂的  $\text{KHIn} = 1.0 \times 10^{-5}$ 。从理论上推断，其 pH 变色范围是：

A. 4~5; B. 4~6; C. 5~6 ; D. 5~7

5. 在强酸性介质中，以二甲酚橙为指示剂，测定  $\text{Zn}-\text{EDTA}$  配合物中 EDTA 组分。需使用的标准溶液是：

A.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液; B.  $\text{CdSO}_4$  溶液; C.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液; D.  $\text{CaCl}_2$  溶液

6. 用  $\text{KMnO}_4$  法滴定  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度时，溶液中不能有以下哪个共存：



A.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; B.  $\text{Ac}^-$ ; C.  $\text{Cl}^-$ ; D.  $\text{NO}_3^-$

7、佛尔哈德法测定  $\text{Cl}^-$  时, 溶液应为:

A. 酸性; B. 弱酸性; C. 中性; D. 碱性

8、用玻璃电极测量溶液的 pH 时, 采用的定量分析方法为:

A. 工作曲线法; B. 直接比较法; C. 一次加入标准法; D. 连续加入标准法

9、关于原子吸收分光光度计的单色器位置, 正确的说法是:

A. 光源辐射在原子吸收之前, 先进入单色器;

B. 光源辐射在原子吸收之后, 再进入单色器;

C. 光源辐射在检测之后, 再进入检测器; D. 可任意放置

10、气相色谱分析中, 理论塔板高度与载气线速  $\mu$  间的关系为:

A. 随  $\mu$  的增加而增大; B. 随  $\mu$  的增加而减小;

C. 随  $\mu$  的增加而出现一个最大值; D. 随  $\mu$  的增加而出现一个最小值

三、是非题, (对的打  $\checkmark$  错的打  $\times$ , 每题 4 分, 共计 40 分)

1、用佛尔哈德法测定  $\text{Br}^-$  时, 生成的  $\text{AgBr}$  沉淀不分离除去或加以隔离即可直接滴定。

2、在原子吸收分析中, 为了消除喷雾系统和火焰系统带来的干扰, 宜采用标准加入法进行定量分析。

3、描述色谱柱效能的指标是分离度。

4、系统误差的减免是采用标准方法与所用方法进行比较、校正仪器以及做对照试验和空白试验等方法减免的。

5、活度可以认为是离子在化学反应中起作用的有效浓度。

6、玻璃电极在使用前, 需在去离子水中浸泡 24h 以上, 目的是使不对称电位处于稳定值。

7、平均值置信区间的出发点是把正态分布曲线下所包围的面积作为 100%, 计算出  $\pm \sigma$  为 68.3%。

8、用  $\text{HCl}$  标准溶液滴定  $\text{NaOH}$  溶液, 以甲基橙作指示剂, 使结果产生正误差。

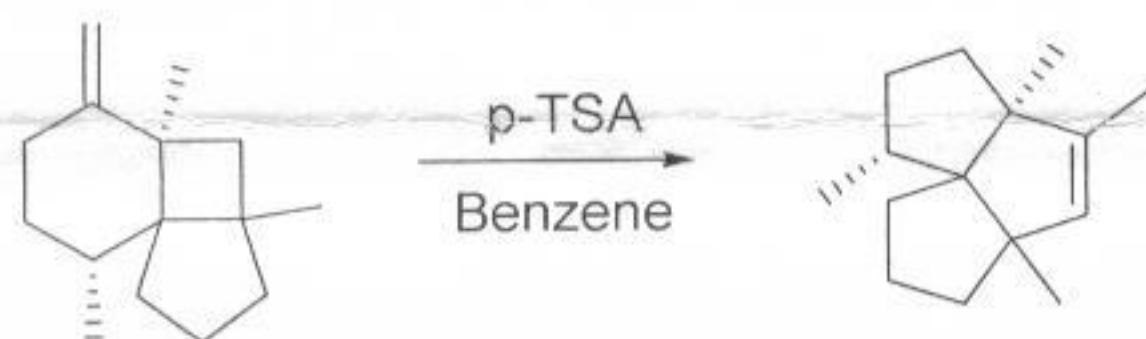
9、测定金属钴中的微量锰时, 是在酸性条件下将锰氧化为  $\text{MnO}_4^-$  以标准曲线法进行光度测定,  $\text{KMnO}_4$  标准系列浓度范围内应服从比尔定律。

10、与缓冲溶液的缓冲容量大小有关的因素之一是缓冲溶液的 pH 范围。

四、简答题 (共 90 分 (有机化学 60 分; 分析化学 30 分))

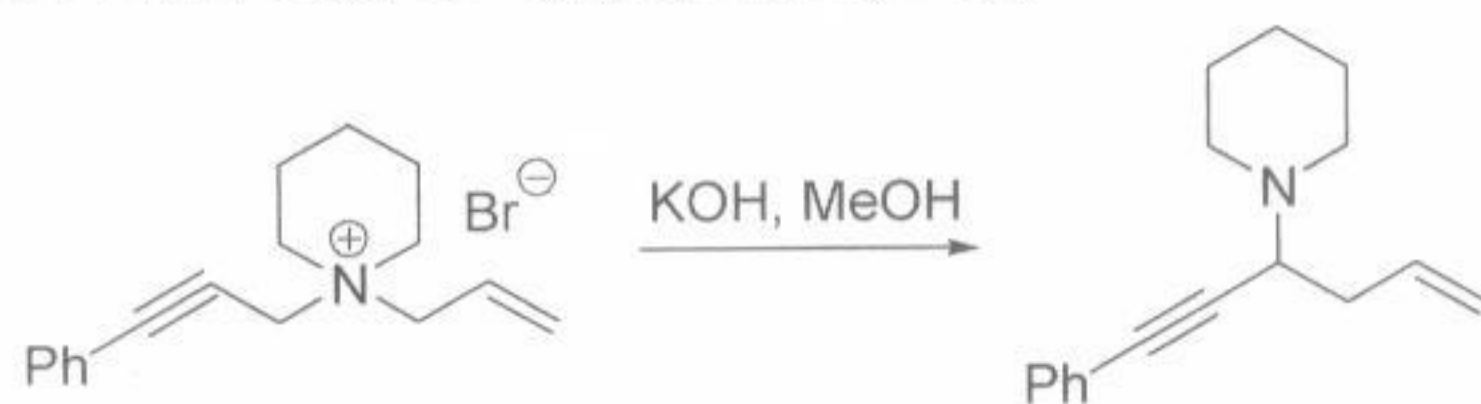
第一部分: 有机化学, 共 60 分。

1、已知下列反应, 写出反应机理 (12 分)。

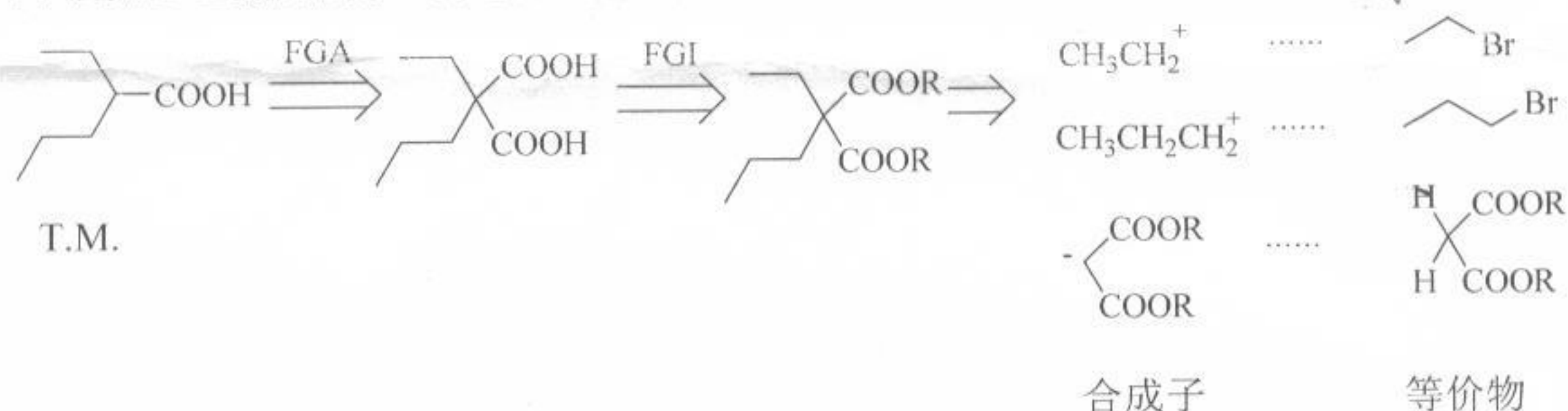




2、已知下列反应，写出反应机理(12分)。



3、已知 2-乙基戊酸的一种逆合成分析如下；



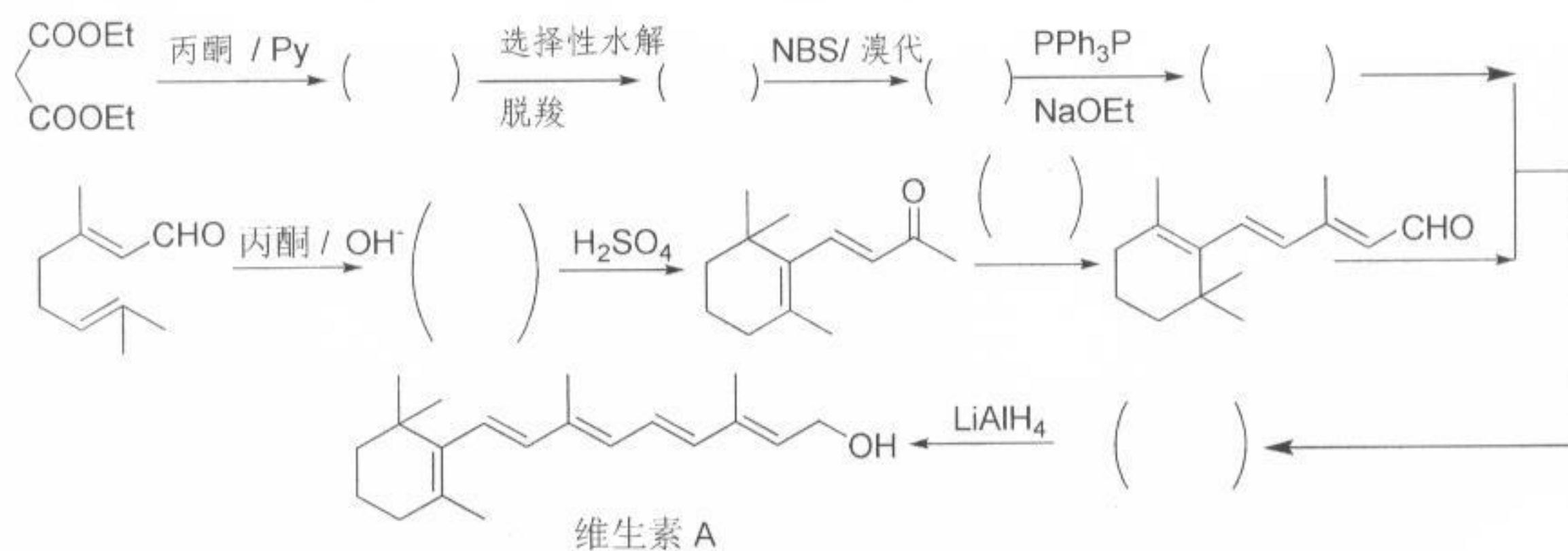
在逆合成时需用的几个重要方法：

FGI (Functional Group Interconversion) 官能团变换；FGA (Functional Group Addition) 官能团增加；FGR (Functional Group Removal) 官能团去除

请参考以上逆合成分析方法，写出由丁醛合成 2-乙基戊酸的逆合成分析。(16 分)



4、维生素 A 的一条合成路线如下，请按照该路线写出详细的合成步骤。(20 分)



第二部分：分析化学，每题 15 分，共 30 分

5、简述分析化学的基本定义，容量分析包括哪些内容？

6、简述范第姆特方程式的物理意义，并解释担体颗粒直径及填充均匀性对柱效的影响。

五、推测化合物的结构（每小题 7 分，共 14 分）



1. 化合物 A, 分子式为  $C_9H_{11}NO$ , 能溶于盐酸, 能与  $Ag(NH_3)_2^+$  反应; 其红外光谱  $1695\text{cm}^{-1}$  处有一强吸收峰, 在  $2720\text{cm}^{-1}$  有一弱吸收峰, 但在  $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$  范围内没有吸收峰。A 的  $^1\text{H}$  NMR 数据为  $\delta$ : 7.68(d, 2H), 6.64(d, 2H), 3.01(s, 6H), 9.07(s, 1H)。试推测 A 的机构, 并指出各吸收峰的归属。
2. 化合物 B, 分子式为  $C_{11}H_{14}O_3$  其红外谱图显示在  $1740\text{cm}^{-1}$  处有强吸收,  $^1\text{H}$  NMR 谱图数据如下:  $\delta$ : 1.35 (d,  $J=6.4\text{ Hz}$ , 6H), 3.85 (s, 3H), 5.23 (hept,  $J=6.4\text{ Hz}$ , 1H), 7.40 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 2H), 7.79 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.9, 55.3, 67.9, 113.4, 123.3, 131.4, 163.1, 165.8。试推测化合物 B 的结构, 并根据数据说明理由。

#### 六、计算题 (每题 20 分, 共计 40 分)

- 1、现有一含磷样品, 称取样品 1.000 克, 经过处理后, 以钼酸铵沉淀磷为磷钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ , 用水洗去过量的钼酸铵后, 用  $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 50.00 mL 溶解沉淀。过量的 NaOH 用  $0.2000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  滴定, 以酚酞作指示剂, 用去  $\text{HNO}_3$  10.27 mL, 计算试样中的磷和五氧化二磷的百分含量。(已知: 磷的摩尔质量为 30.97, 五氧化二磷的摩尔质量为 141.9)
- 2、称取含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的试样 0.2015 g, 试样溶解后, 在 pH 2 以磺基水杨酸为指示剂, 加热至  $50^\circ\text{C}$  左右, 以  $0.02008\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 EDTA 滴定至红色消失, 消耗 EDTA 15.20 mL。然后加入上述 EDTA 标液 25.00 mL, 加热煮沸, 调 pH4.5, 以 PAN 为指示剂, 趁热用  $0.02112\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液返滴, 用去 8.16 mL。求试样中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  百分含量。(已知:  $\lg K_{\text{FeY}}=25.1$ ,  $\lg K_{\text{AlY}}=16.1$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的摩尔质量为 159.7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔质量为 102.0)