

## 江苏大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

科目代码： 622 科目名称： 药学综合三

考生注意： 答案必须写在答题纸上， 写在试卷、 草稿纸上无效！

### 第一部分：天然药物化学

#### 一、写出下列各化合物的结构类型及主要生理活性（每题 4 分，共 20 分）

- 1、TanshinoneII-a 2、oleanolic acid 3、槲皮素 4、大黄酸 5、小檗碱

#### 二、按题目要求简要回答问题(每题 8 分，共 32 分)

1、黄酮类化合物的分离通常采用聚酰胺柱色谱或葡聚糖凝胶柱色谱，试简述黄酮类化合物采用聚酰胺层析分离的洗脱规律？

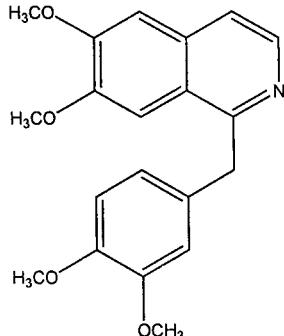
2、简述硅胶吸附层析的主要特点。

3、游离蒽醌类化合物经常根据其酸性不同进行分离，请写出 PH 梯度萃取的具体分离流程。

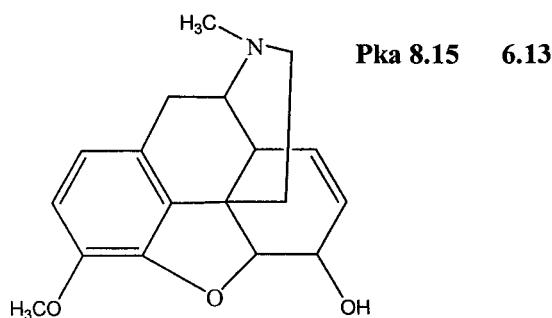
4、如何用  $^1\text{H-NMR}$  法区别葡萄糖苷的  $\alpha$ -苷键和  $\beta$ -苷键？请简要说明。

#### 三、按题目要求比较或鉴别各组化合物（每题 5 分，共 20 分）

1、比较下列化合物的碱性大小，指出各  $pK_a$  值属于哪个化合物，并简述理由。

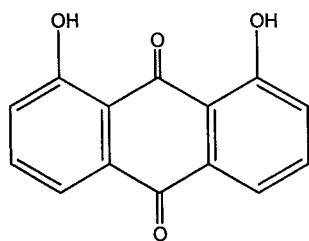


和

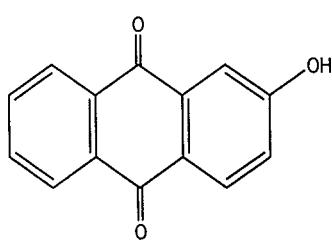


Pka 8.15 6.13

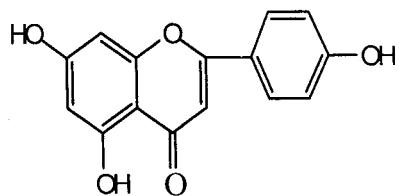
2、比较下列化合物的酸性大小，并简述理由。



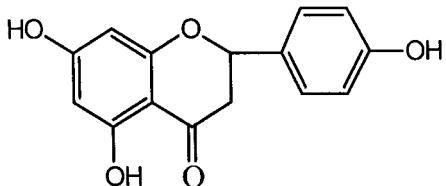
和



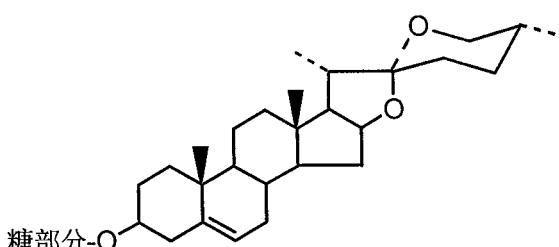
3、用化学方法或波谱方法分别鉴别下列化合物



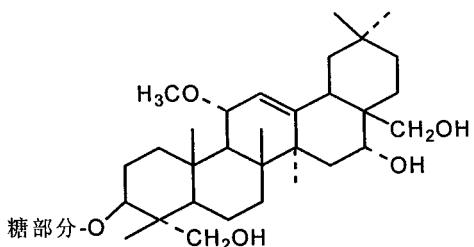
和



4、用化学方法鉴别下列化合物

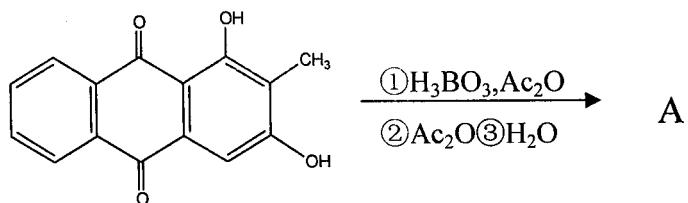


和

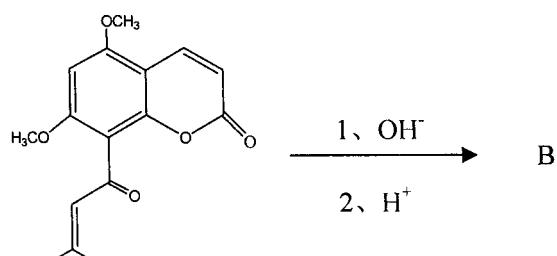


四、写出下列各反应产物的结构式(A、B、E)或各反应条件(C、D、F)(每题6分,共30分)

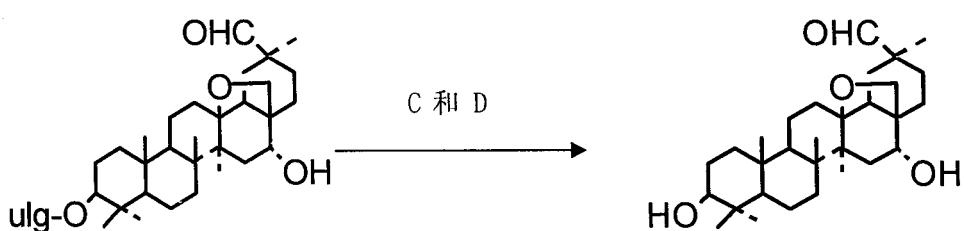
1、



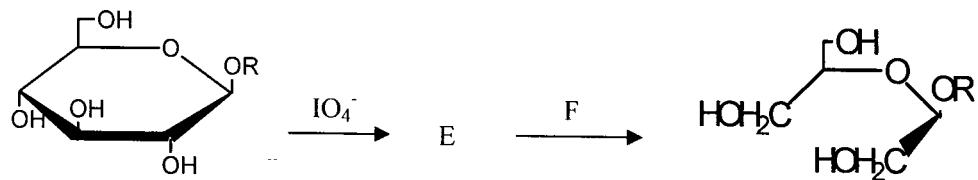
2、



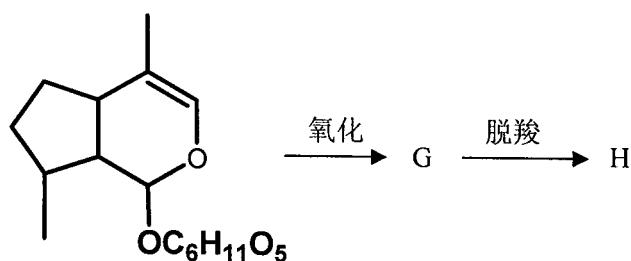
3、



4、

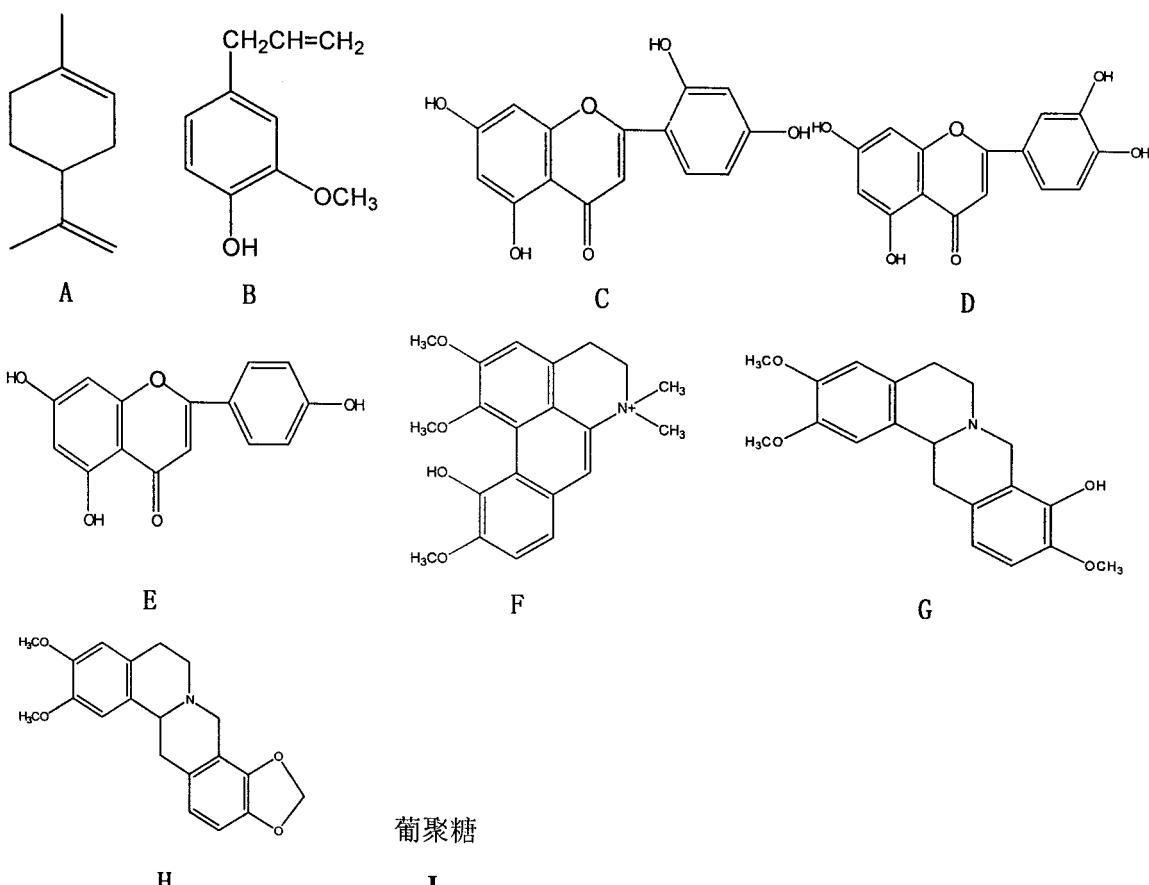


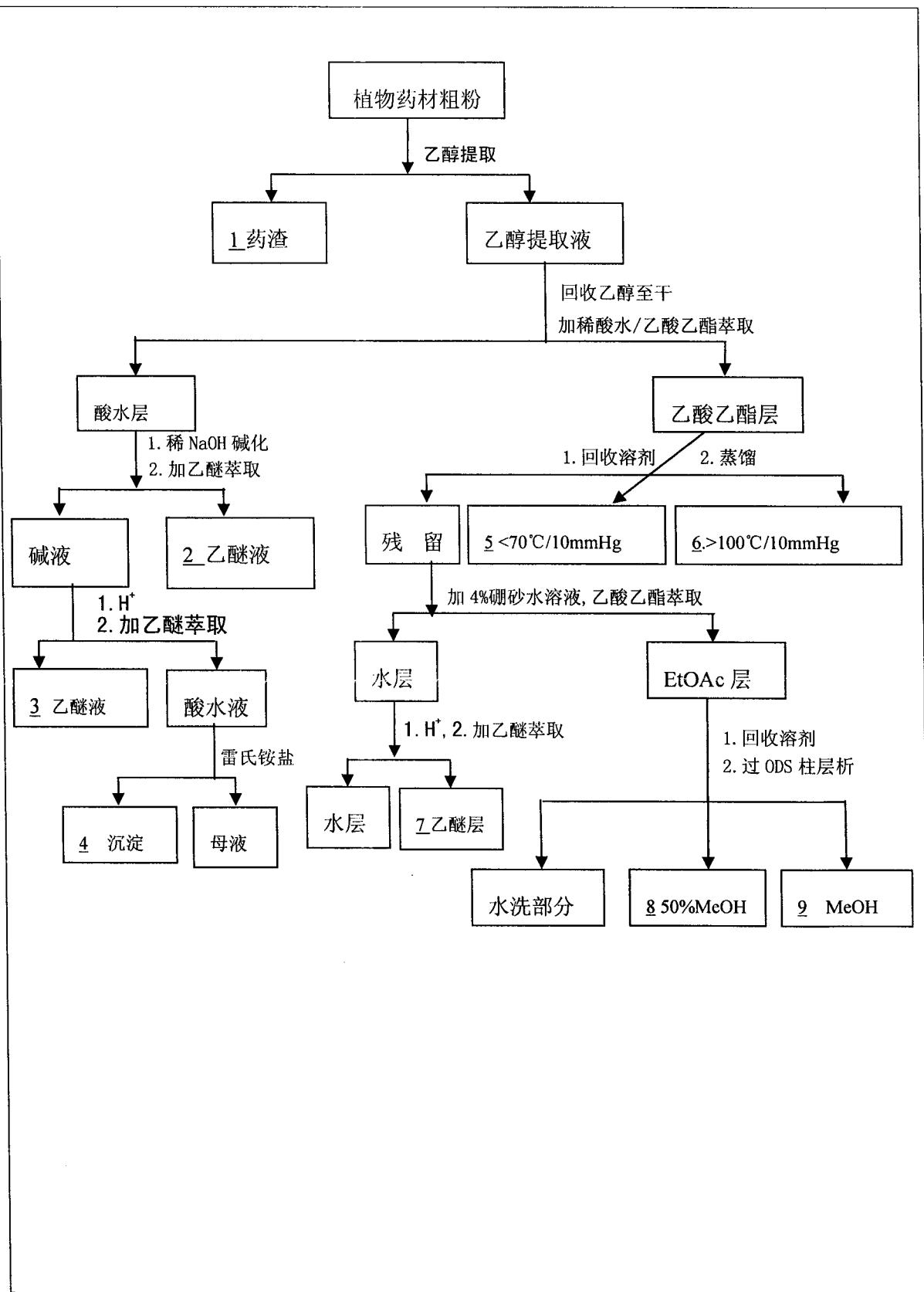
5、



五、某植物药材含有以下化合物，用分离流程示意图示提取、分离过程，请判断各化合物在分离流程图中的位置（即将每化合物的英文字母代号与分离流程示意图上的阿拉伯数字代号配对）

(18分)





第二部分 有机化学

一、选择题 (18 分):

1、下列烃的系统命名中正确的是: ( )

- A、2-乙基丙烷      B、2-甲基-3-乙基丁烷  
C、2,2-二甲基-4-异丙基庚烷      D、3-甲基-2-丁烯

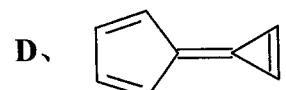
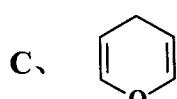
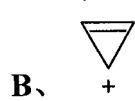
2、下列化合物中酸性最强的是: ( )

- A、HOCH2CH2COOH      B、CH3CH2COOH  
C、HOOCC2CHClCOOH      D、HOOCC(OH)CHClCOOH

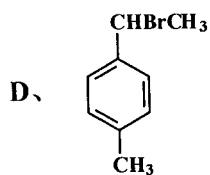
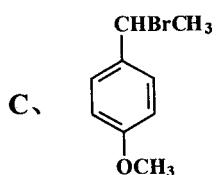
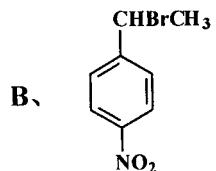
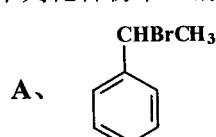
3、区分邻苯二甲酸与水杨酸的方法是: ( )

- A、加 Na 放出 H<sub>2</sub>      B、FeCl<sub>3</sub> 显色反应  
C、加热放出 CO<sub>2</sub>      D、用 LiAlH<sub>4</sub> 还原

4、下列化合物中，具有芳香性的是: ( )

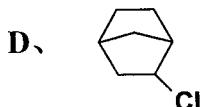
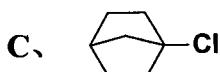


5、下列化合物中，消除 HBr 的速度最快的是: ( )

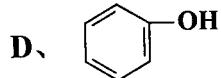
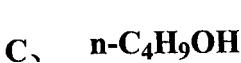
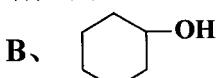
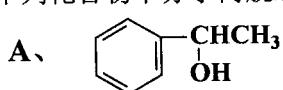


6、下列化合物中 E<sub>2</sub> 消除反应速率最慢的是: ( )

- A、 CH3CH2CH2CH2Cl      B、 CH2=CHCH2CH2Cl

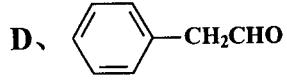
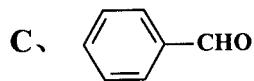
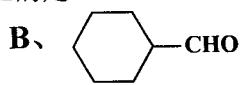


7、下列化合物中分子内脱水反应的相对活性最强的是: ( )



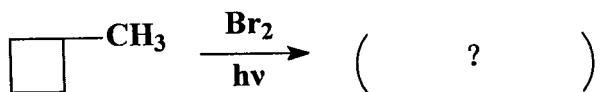
- 8、下列化合物碱性最强的是：( )  
 A、二乙胺                      B、苯胺  
 C、对甲基苯胺                D、对硝基苯胺

- 9、下列化合物中，不发生羟醛缩合反应的是：( )

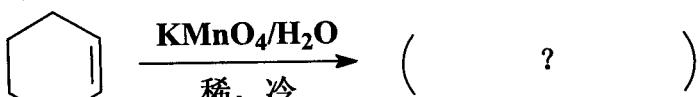


二、写出下列反应的主要产物 (32分)。

1、



2、

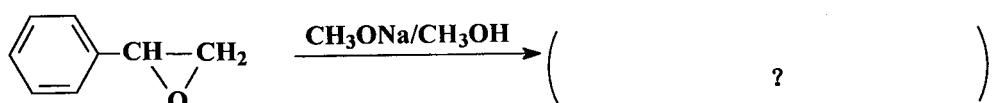


写出稳定构象

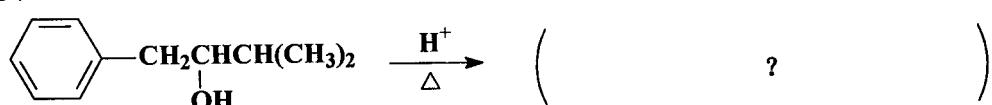
3、



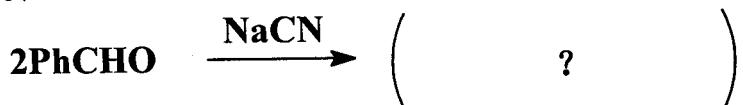
4、



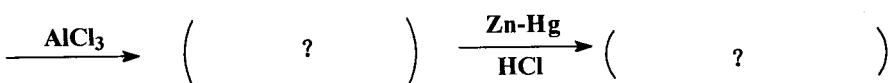
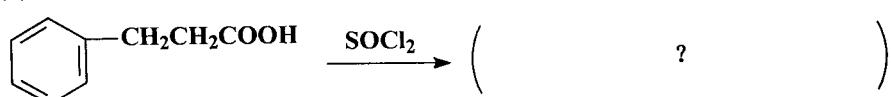
5、



6、



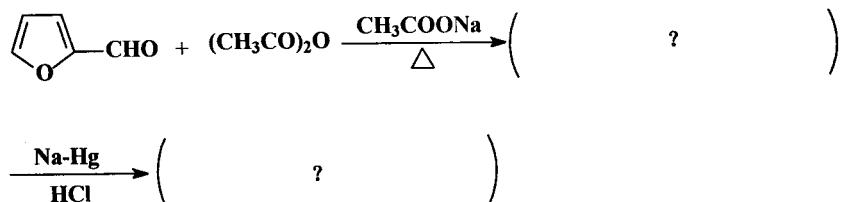
7、



8、



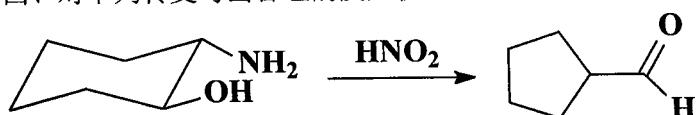
9、



## 三、推断题 (10 分):

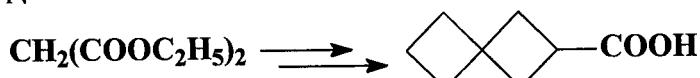
化合物 A 的分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , 能溶于  $\text{NaOH}$  水溶液, 可以和  $\text{NH}_2\text{OH}$  加成, 但不和 Tollens 试剂反应, A 经  $\text{NaBH}_4$  还原生成 B ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ )。A 和 B 均能发生碘仿反应, A 用  $\text{Zn-Hg}/\text{HCl}$  还原生成 C ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ), C 与  $\text{NaOH}$  溶液反应, 再和  $\text{CH}_3\text{I}$  反应得 D, 用  $\text{KMnO}_4$  氧化 D 生成对甲氧基苯甲酸, 试写出 A、B、C、D 的结构式及主要推导过程。

## 四、对下列转变写出合理的反应机理 (10 分):

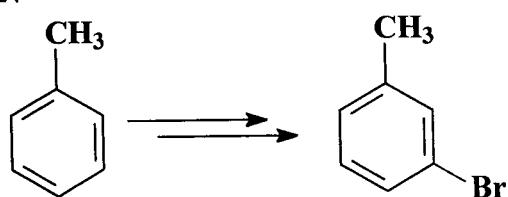


## 五、由指定原料出发, 选择其他不大于四个碳原子的有机试剂和无机试剂合成目标产物 (20 分):

1、



2、



### 第三部分 分析化学

#### 一、选择题（每题 2 分）

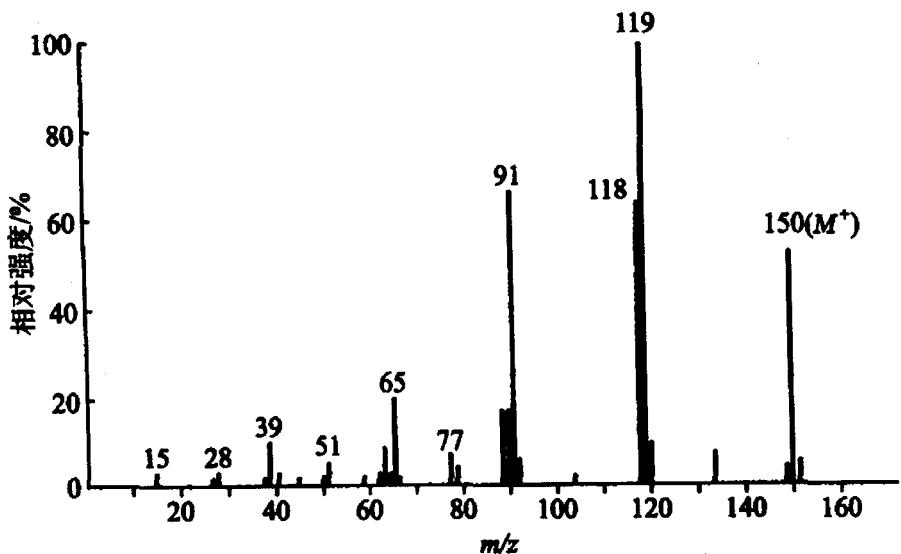
1. 共轭酸碱对的  $K_a$  与  $K_b$  的关系是 ( )  
A.  $K_a \cdot K_b = 1$     B.  $K_a \cdot K_b = K_w$     C.  $K_a/K_b = K_w$     D.  $K_b/K_a = K_w$
2.  $H_2PO_4^-$  的共轭碱是 ( )  
A.  $H_3PO_4$     B.  $HPO_4^{2-}$     C.  $PO_4^{3-}$     D.  $OH^-$
3. 以 EDTA 为滴定剂，以铬黑 T 为指示剂，合适的 pH 范围是 ( )  
A. 1~5    B. 5~7    C. 7~10    D. 10~12
4. 用 EDTA 滴定  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  时，可用下列掩蔽剂掩蔽  $Fe^{3+}$  ( )  
A. KCN 或抗坏血酸    B. 乙酰丙酮或三乙醇胺  
C. 三乙醇胺或 KCN    D. 乙酰丙酮或抗坏血酸
5. 草酸钠在酸性溶液中，还原  $1/5 mol$  的  $KMnO_4$  时所需质量为其摩尔质量的 ( ) 倍  
A.  $1/5$     B.  $1/2$     C. 2    D. 5
6. 可测定微量水分的氧化还原滴定法为 ( )  
A. 亚硝酸钠法    B. 钼量法    C. 高锰酸钾法    D. 碘量法
7. 测定溶液 pH 时，用标准缓冲溶液进行校正的主要目的是消除 ( )。  
A. 不对称电位    B. 液接电位  
C. 不对称电位和液接电位    D. 温度
8. 玻璃电极在使用前必须在水中浸泡，其主要目的是 ( )  
A. 清洗电极    B. 活化电极    C. 校正电极    D. 清楚吸附杂质
9. 原子吸收光谱线的多普勒变宽是由于下述哪种原因产生的？( )  
A. 原子在激发态所停留的时间    B. 原子的热运动  
C. 外部电场对原子的影响    D. 原子与其它原子或分子的碰撞
10. 一个酯 ( $M=116$ )，在质谱中出现下列碎片离子峰， $m/z 57$  (100%)， $m/z 29$  (57%)， $m/z 43$  (27%)，试问是下列化合物 A, B, C 中的哪一个？( )  
A.  $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$     B.  $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$     C.  $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$
11. 某化合物在质谱图上出现  $m/z$  为 29, 43, 57 的系列峰，在红外光谱的官能团区出现如下吸收峰：小于  $3000\text{cm}^{-1}$ ,  $1460\text{cm}^{-1}$ ,  $1380\text{cm}^{-1}$ ,  $1720\text{cm}^{-1}$ ，则该化合物可能是 ( )  
A. 烷烃    B. 醛    C. 酮    D. 醚或酮
12. 用 ODS 柱分析有机弱酸混合物样品，以某一比例甲醇—水为流动相时，样品容量因子较小，若想使容量因子适当增加，较好的办法是 ( )  
A. 增加流动相中甲醇的比例，    B. 增加流动相中水的比例，  
C. 流动相中加入少量 HAc，    D. 流动相中加入少量氨水。
13. 柱色谱法中直接表示组分在固定相中停滞时间长短的保留参数是 ( )  
A: 调整保留时间    B: 保留时间    C: 相对保留值    D: 保留指数
14. 下列物质在正相色谱中的洗脱顺序(按先后排列)正确的是 ( )  
A: 正己烷，正己醇、苯；    B: 正己烷、苯、正己醇  
C: 苯、正己醇、正己烷；    D: 正己醇、正己烷、苯

二、填空题（每题 3 分）

1. 原子吸收光谱仪中锐线光源的作用是\_\_\_\_\_
2. 质谱中，一个离子经过断裂可能生成奇电子离子或（或）偶电子离子，通常奇电子离子可能生成\_\_\_\_\_而偶电子离子可能生成\_\_\_\_\_
3. 一维氢谱通常可以提供的信息有\_\_\_\_\_
4. 预测 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH 在红外光谱官能团区有哪些特征吸收。\_\_\_\_\_

三、计算及分析题（1, 2, 3 题必做，每题 12 分。4、5 两题选一，每题 14 分）

1. 有一含 NaHCO<sub>3</sub>（分子量 84.01）和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（分子量 105.99）试样 0.3010g，用 HCl 液（0.1060mol/L）20.20mL 滴到酚酞变色，继用甲基橙为指示剂，继续用 HCl 滴定，共用去 47.80mL，求各组分的含量？
2. 2-硝基-4-氯苯酚在 427nm 处有最大吸收，其在 0.01mol/L HCl 中 测得未离解苯酚的吸光度为 0.062，而在 0.01mol/L NaOH 中 测得全电离苯酚的吸光度为 0.855，在 pH 等于 6.22 的缓冲液中，吸光度为 0.356，求其在该缓冲液中的 pKa 值为多少？
3. 在 30.0cm<sup>2</sup> 柱上分离 A、B 混合物，A 物质保留时间 16.40min，峰宽 1.11min，B 物质保留时间 17.63min，峰宽 1.21min，不保留物 1.30min 流出色谱柱，计算
  - (1) A、B 两峰的分离度
  - (2) 以 B 成分计算的理论塔板数及理论塔板高度
  - (3) 达到 1.5 分离度所需柱长
  - (4) 在长柱上洗脱 B 物质所需时间
4. 某化合物分子式 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>，质谱见下图，请推测其结构。



5 Deducethe structure of compound B ( $C_8H_{10}O_2$ , alcohol ether) from the 300MHz proton spectra and assign all  $^1H$  signals . The top spectrum is  $^{13}C$  spectrum . All spectra were taken in  $CDCl_3$  . The peaks are designated as follows : s=singlet , d=doublet, t=triplet , q=quartet , quint = quintet , sext = sextet , sept = septet , m=multiplet . (氢核数自低场至高场分别为 2, 2, 2, 3, 1。下列谱图上方的碳谱仅供参考, 非解谱所必须)

