

第一章 总论

一、选择题（选择一个最确切的答案）

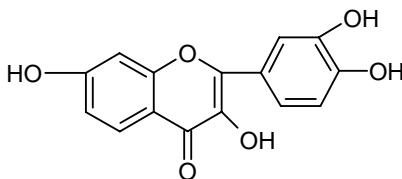
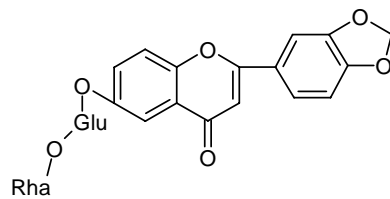
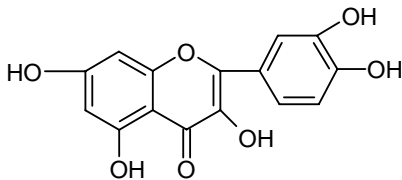
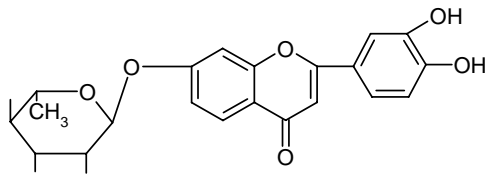
1. 高压液相层析分离效果最好一个主要原因是：**B**
A. 压力高 B. 吸附剂的颗粒小 C. 流速快 D. 有自动记录
2. 酸铅沉淀法分离混合物，要求溶解混合物的溶剂是：**A**
A. 水 B. 95%乙醇 C. 丙酮 D. 醋酸乙酯
3. 蛋白质高分子化合物在水中形成：**B**
A. 真溶液 B. 胶体溶液 C. 悬浊液 D. 乳浊液
4. 一般化合物的结构越对称：
A. 熔点越高 B. 熔点越低 C. 熔点高低无规律 D. 熔点差别不大
5. 纸上分配层析，固定相是：**B**
A. 纤维素 B. 滤纸所含的水 C. 展开剂中极性较大的溶剂 D. 羟基醛
6. Sephadex 是一种分子筛层析,若分离下列物质，最先流出的是 **A**
A. 黄酮叁糖苷 B. 黄酮单糖苷 C. 黄酮双糖苷 D. 黄酮苷元
7. 利用溶剂较少提取有效成分较完全的方法是：**A**
A. 连续回流法 B. 加热回流法 C. 透析法 D. 浸渍法
8. 硅胶对有机化合物表现最强吸附力是在（**D**）中
A. 水 B. 氯仿 C. 乙醇 D. 己烷
9. 某化合物用氯仿在缓冲纸层析上展开，其 R_f 值随 pH 增大而减小这说明它可能是 **A**
A. 酸性化合物 B. 碱性化合物 C. 中性化合物 D. 两性化合物
10. 硅胶层析分离原理是根据化合物：**A**
A. 极性不同 B. 碱性不同 C. 分子量大小 D. 挥发性
11. 离子交换色谱法，适应于下列（**B**）类化合物的分离
A. 萜类 B. 生物碱 C. 淀粉 D. 甾体类
12. 凝胶过滤层析法的原理是根据化合物：**C**
A. 极性 B. 氢键 C. 分子量大小 D. 酸性
13. 碱性氧化铝色谱通常用于（**B**）的分离，硅胶色谱一般不适用于分离（**B**）
A. 香豆素类化合物 B. 生物碱类化合物 C. 酸性化合物 D. 酯类化合物
14. 中药的水提取液中，有效成分是亲水性物质应选用的萃取剂是 **C**
A. 丙酮 B. 乙醇 C. 正丁醇 D. 氯仿

二、判断题：

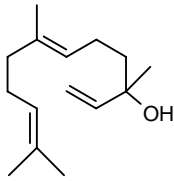
1. 不同的甾醇混合，熔点往往下降特别多。×
2. 蛋白质皆溶于水而不溶于乙醇。×
3. 天然的甾醇都有光学活性。√
4. 腊是指高级脂肪酸与甘油以外的醇所成的酯。
5. 香豆素 3、4-双键上氧化比侧链上的双键容易。×
6. 两个化合物的混合熔点一定低于这两个化合物本身各自的熔点。√
7. 糖、蛋白质、脂质、核酸等为植物机体生命不可缺少的物质，因此称之为一次代谢产物。√
8. 根据 ^{13}C -NMR的全氢去偶谱上出现的谱线数目可以确定分子中的碳原子数。√
9. 活性碳主要用于分离水溶性成分(如糖类、苷类成分)。活性碳在有机溶剂中吸附作用较弱，而在水中吸附作用最强。√
10. 凝胶层析的原理是根据被分离分子含羟基数目的不同达到分离，而不是根据分子量的差别。×

三、用适当的物理化学方法区别下列化合物。

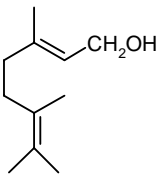
1. 用聚酰胺柱层析分离下述化合物，以稀甲醇—甲醇洗脱，其出柱先后顺序为 (C) → (A) → (D) → (B)



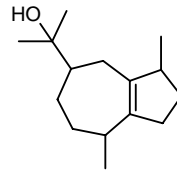
2. 用AgNO₃硅胶板, 以CH₂Cl₂-CHCl₃乙酸乙酯-正丙醇(45:45:45:45)展开, 其R_f值大小顺序为 (C) > (B) > (A)



(A)



(B)



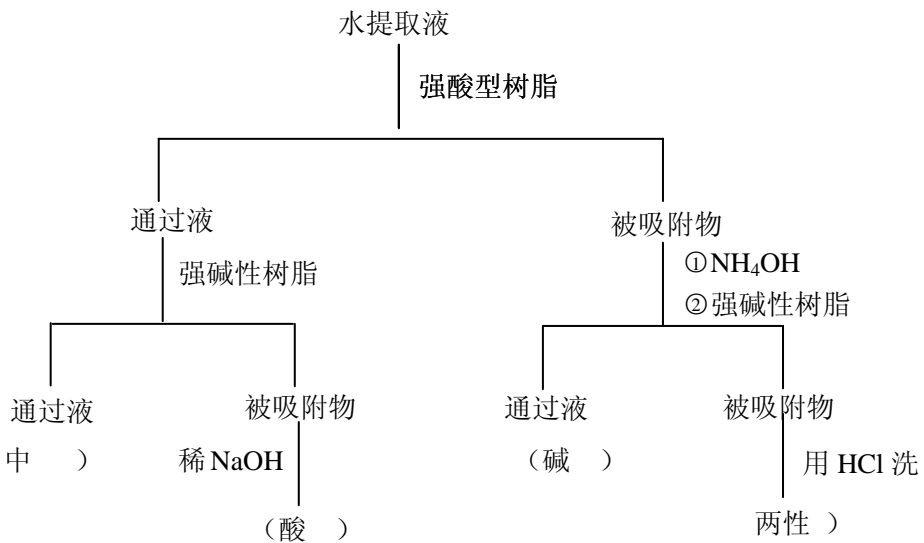
(C)

四、解释下列名词

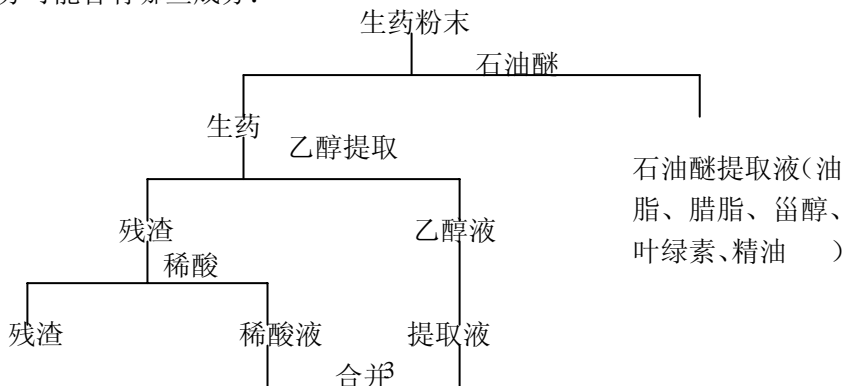
二次代谢产物、HPLC、DCCC、FAB-MS、2D-NMR、MVA 途径、RP-TLC

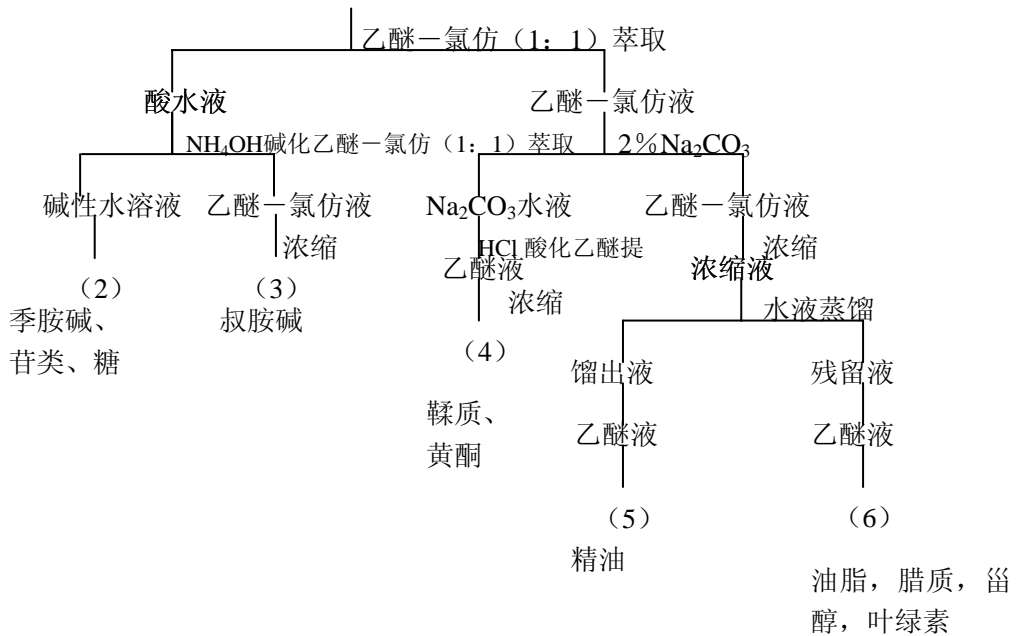
五、填空

1. 某植物水提液含中性、酸性、碱性、两性化合物若干, 通过离子交换树脂能基本分离:



2. 某一植物中含有油脂、蜡质、甾醇、叶绿素、糖、蛋白质、苷类、鞣质、无机物、季胺生物碱、叔胺生物碱、黄酮类、精油等, 指出下列分离图的各部分可能含有哪些成分:





六、回答问题

1. 将下列溶剂按亲水性的强弱顺序排列：**136542**

乙醇、环己烷、丙酮、氯仿、乙醚、乙酸乙酯

2. 下列溶剂是分层还是互溶：

戊醇-水、石油醚-含水甲醇、丙酮-水、吡啶-水、乙酸乙酯-环己烷、

DMSO-甲醇、苯-甲醇、苯酚-水（分层）

3. 简述聚酰胺吸附色谱的分离原理，聚酰胺对被分离的化合物的作用的强弱与哪些因素有关？**P29** 形成氢键的数目、强度

4. 请将下列溶剂在聚酰胺柱上的洗脱能力由弱到强进行排序。

A. 水 < B. 甲醇 < C. 氢氧化钠水溶液 < D. 甲酰胺

5. 将下列溶剂以沸点高低顺序排列：

甲醇(64)、丙酮(56)、乙酸乙酯(77)、乙酸、正丁醇(117)、甲苯(110)、苯(80)、吡啶、氯仿(61)、乙醚(34)、二氯甲烷、正戊醇(137)

6. 中药提取常用的方法有哪些？各有何特点？

7. 分离天然产物常用的吸附剂有哪些，各有何特点？

第二章 糖和苷类

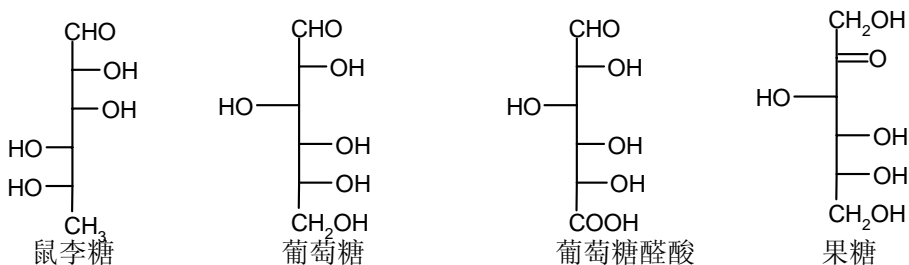
一、选择题

1. 苷元具有半缩醛结构的是 (D)
A. 黄酮苷类 B. 皂苷 C. 香豆素苷 D. 环烯醚萜苷
2. 采用 Smith 降解 C-苷时, 哪些糖构成的苷降解产物是丙三醇 (A)
A. 葡萄糖 B. 甘露醇 C. 半乳糖 D. 鼠李糖
3. 下列各种苷最易酸水解的是 (C)
A. O-苷键 B. S-苷键 C. N-苷键 D. C-苷键
E. 以上都不是
4. 糖的纸层析常用的显色剂为 (C)
A. 三氧化铝 B. 碘化铯钾 C. 邻苯二甲酸-苯胺
D. 醋酸镁乙醇液
5. 具有亲水性质的化合物是 (A)
A. 糖类 B. 苷元 C. 游离香豆素 D. 萜类 E. 蒽醌
6. 羟基化合物与苯甲醛或苯丙酮等形成的缩合物在下列那种条件下稳定 (C)
A. 碱性 B. 酸性 C. 中性 D. 酸碱性中均稳定
7. Smith 降解法所使用的试剂是 (C)
A. NaIO_4 B. NaBH_4 C. 均是 D. 均不是
8. 使 α -葡萄糖苷水解的酶是 (C)
A. β -果糖苷酶 B. 苦杏仁苷酶 C. 麦芽糖酶 D. 芥子苷酶
9. 下列吡喃糖苷最容易被水解的是 (B) P79
A. 七碳糖苷 B. 五碳糖苷 C. 六碳糖苷 D. 甲基五碳糖苷
10. 在天然产物中, 不同的糖和苷元所形成的苷中, 最难水解的苷是 (B)
A. 糖醛酸苷 B. 氨基糖苷 C. 羟基糖苷 D. 2,6-二去氧糖苷
11. 用 0.02-0.05N 盐酸水解时, 下列苷中最易水解的是 (A)
A. 2-去氧糖苷 B. 6-去氧糖苷 C. 葡萄糖苷 D. 葡萄糖醛酸苷

二、填空题

1. 苷是由糖分子中环状 (半缩醛) 上羟基与非糖化合物分子中的羟基失水缩合而成的衍生物。P54
2. Molish 反应的试剂是 (α -萘酚、浓硫酸), 用于鉴别 (还原糖), 反应现象是 (紫红色)。
3. 应用 PC 鉴定下列糖类, 展开剂为 B: A: W (4: 1: 5 上层),

Rf 值 () > () > () > ()



4. 凡水解后能生成 (糖) 和 (非糖) 化合物的物质, 都称为苷类。如芸香苷加酸水解生成 (葡萄糖)、(Rham) 和 (芸香苷元)。

三、简述下列各题

1. 解释名词: 苷元、原生苷、次生苷、低聚糖、多聚糖、苷键、苷化位移

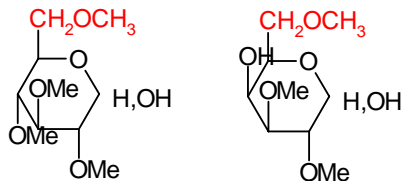
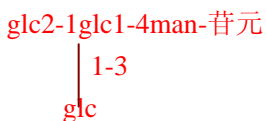
2. 如何判断某一中药中是否含有糖和苷类成分?

3. 什么是苷类化合物? 该类化合物有哪些共性?

4. 苷类化合物的水解方法有那几种类型? 各有何特点?

四、结构推断

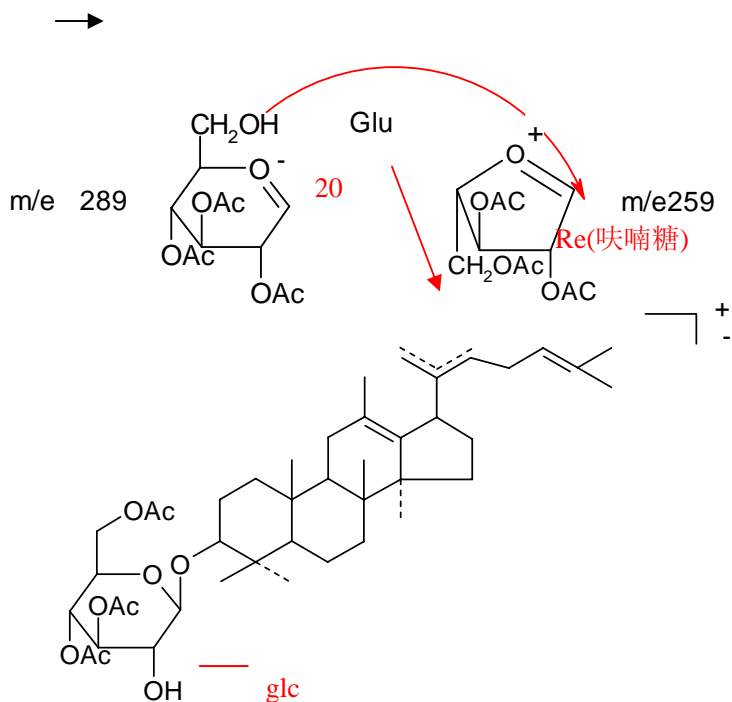
1. 化合物 I .mp.251—255°C, $[\alpha]_D^{25} -66^\circ$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 可见四个端基质子的双重峰 (J均大于 6Hz)。I 用 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{I}$ 反复甲基化后得 II。II 用 7% HCl 回流得苷元 (5 α H, 20 β H, 22 α F, 25 α F—螺旋甾烷 2- α -甲氧基 3 β 醇) 和甲基化糖的混和物, 经分离得几乎等量的四种糖:



2,3,4,6-O-四甲基-D-葡萄糖吡喃糖 (C) 和 4,6-O-二甲基-D-葡萄糖吡喃糖 (D) 将 I 用 1N $\text{HCl}/5\% \text{EtOH}$ 回流 1 小时。水不溶解部分经层析法分离除苷元外, 尚有 III, IV, V, 再分别用 2% HCl 回流。III 水解得苷元和 D-半乳糖。IV 水解得苷元及等量得 D-半乳糖和 D-葡萄糖。V 水解得苷元及相当于 2: 1 的 D-葡萄糖和 D-半乳糖。V 用 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{I}$ 反复甲基化后得再水解, 甲基化

糖部分经层析分得几乎等量的甲基糖B和C及 3,4,6-O-三甲基-D-葡萄糖吡喃糖。试推断化合物 I 的结构。

2. 从Panax ginseng C.A.Meyer的根中分离得白色结晶A, mp.198-200℃, 元素分析含C、H、O, Liebermann-Burchard反应(+), Molish反应(+), FD-MS给出 1101(基峰) $[M+Na]^+$, 562 $[M+2Na]^{++}$, 1117 $[M+K]^+$, 化学反应用 5% HCl 全水解, TLC法检查苷元为Panaxadiol, 糖Glu、Ara、双波长扫描法检出Glu: Ara=3: 1, 用 50% HAc 部分水解。用 n-BuOH 萃取, 剩余液体继续用 dil HCl 水解。检出Glu: Ara=1: 1。结晶A全乙酰化物的 $^{13}H-NMR$ 在 δ ppm 2.0~2.14 (42H, s, $14 \times OCOCH_3$), 其EI-MS出现下列Glu和Ara糖的碎片及苷元连糖的碎片离子。结晶A $^{13}C-NMR$ (在氘代吡啶中全去氢偶谱) $C_1 - C_{30}$ 各碳的化学位移及苷元各碳的化学位移如下表, 试推断其结构。



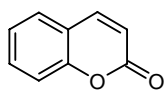
C	苷元	结晶 A	C	苷元	结晶 A	C	苷元	结晶 A
1	39.5	39.0	11	32.0	30.7	21	26.9	22.2
2	28.2	26.6	12	70.9	70.2	22	35.8	36.0
3	77.9	89.0	13	48.5	49.5	23	22.9	23.1
4	39.5	39.6	14	51.6	51.4	24	126.2	125.9

5	56.3	56.3	15	31.8	30.8	25	130.6	130.9
6	18.7	18.3	16	26.8	26.6	26	25.8	25.7
7	35.2	35.1	17	54.7	51.6	27	17.6	17.8
8	40.0	39.9	18	16.2	16.2	28	28.6	28.0
9	50.4	50.1	19	15.8	15.9	29	16.4	16.5
10	37.3	36.8	20	72.9	83.1	30	17.0	17.3

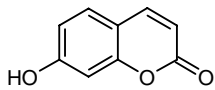
第三章 苯丙素类

一、选择题

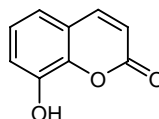
1. 下列化合物荧光最强的是 (B)



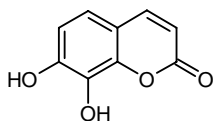
A.



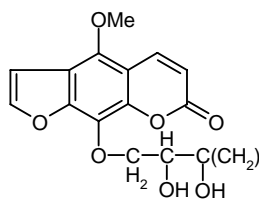
B.



C.

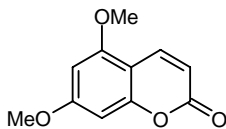


D.

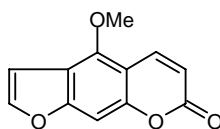


E.

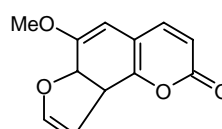
2. 那种化合物是属于 7, 8-呋喃香豆素 (C)



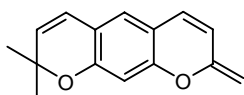
A



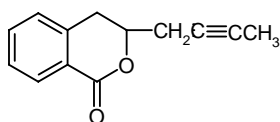
B



C



D



E

3. 加热时能溶于氢氧化钠水溶液的是 (A)

A. 香豆素 B. 萜类 C. 甾体皂苷 D. 强心苷

4. 紫外灯下常呈蓝色荧光, 能升华的化合物是 (D)

A. 黄酮酮 B. 酸性生物碱 C. 萜类 D. 香豆素

5. 没有挥发性也不能升华的是 (B)

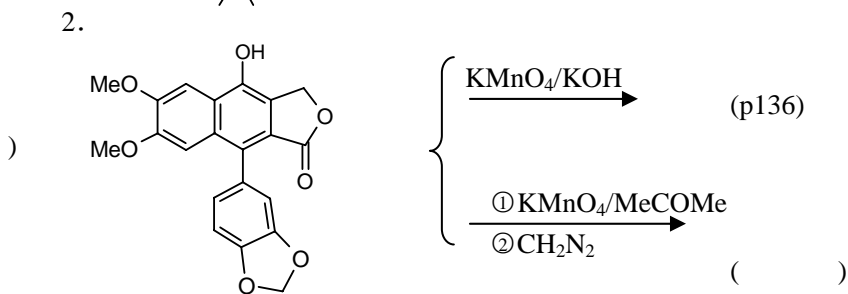
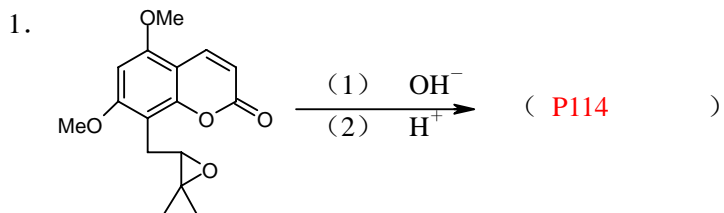
A. 咖啡因 B. 游离蒽醌类 C. 樟脑 D. 游离香豆素类 E. 香豆素苷类

二、填空题

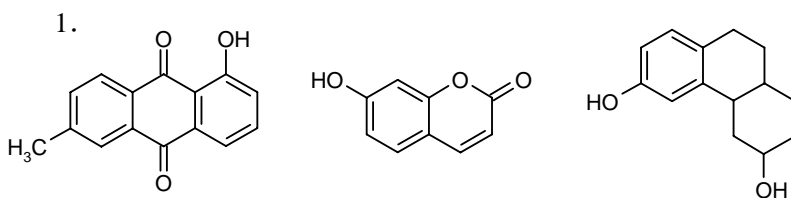
1. 香豆素类化合物的基本母核为 ()

2. 香豆素类化合物, 多具有蓝色或兰绿色 (荧光)

三、完成下列化学反应



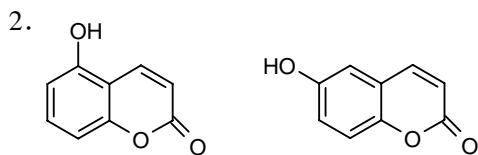
四、化学鉴别



A.

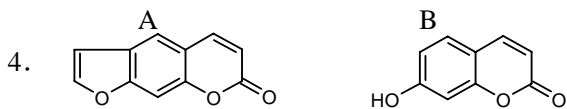
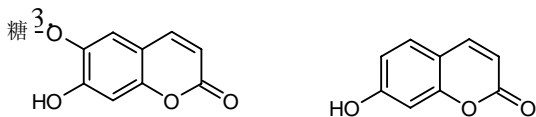
B

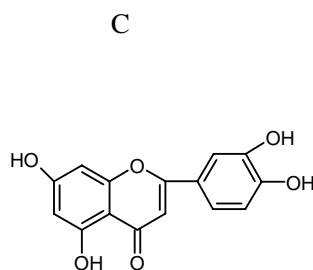
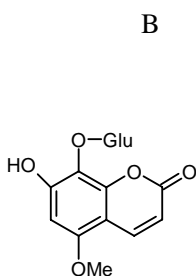
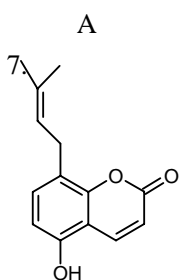
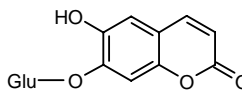
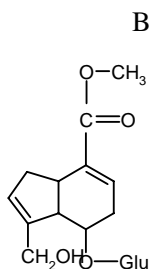
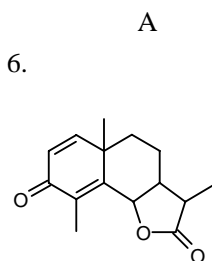
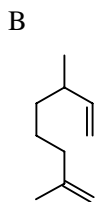
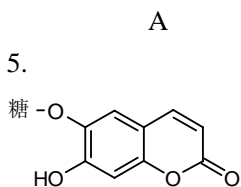
C



A

B





A

B

C

盐酸镁粉

五、推测结构

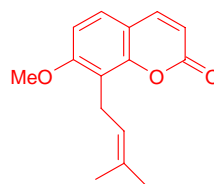
1. 某化合物为无色结晶。mp.82-83°C，紫外光谱显兰紫色荧光，异羟肟酸铁反应(+)，元素分析 $C_{15}H_{16}O_3$ 。UV λ^{MeOH}_{max} (nm): 321、257。
 $IR \nu^{KBr}_{max} cm^{-1}$: 1720、1605、1560。H-NMR($CDCl_3$) δ ppm: 1.66 (3H, s)、1.81 (3H, s)、3.52 (2H, d, J=7Hz)、3.92 (3H, s)、5.22 (1H, t, J=7Hz)、6.20 (1H, d, J=9Hz)、6.81 (1H, d, J=8Hz)、7.27 (1H, d, J=8Hz)、7.59 (1H, d, J=9Hz)。MS(m/z) M^+ 244(基峰)、299、213、211、201、189、186、159、131。

试回答：(1) 写出母核的结构式并进行归属

(2) 计算不饱和度

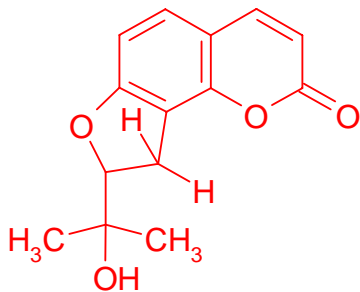
(3) 写出完整的结构式

(4) 将氢核的位置进行归属



2. 化合物A: $C_{14}H_{14}O_4$ ，无色棱晶。157~159°C有升华性，UV下显紫色荧光，异羟肟酸铁反应阳性。FeCl₃反应阳性。IR $\nu^{KBr}_{max} cm^{-1}$ 3485、1695

、1600。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\log \epsilon$) 219 (4.13)、251 (3.53)、261 (3.54)、327 (4.17)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 1.23 (3H, s)、1.36 (3H, s)、1.97 (1H, s)、3.32 (2H, d, $J=9\text{Hz}$)、4.79 (1H, t, $J=9\text{Hz}$)、6.16 (1H, d, $J=9\text{Hz}$)、6.72 (1H, d, $J=8\text{Hz}$)、7.24 (1H, d, $J=8\text{Hz}$)、7.61 (1H, d, $J=9\text{Hz}$)。试推断其结构。

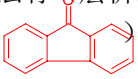
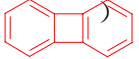


第四章 醌类化合物

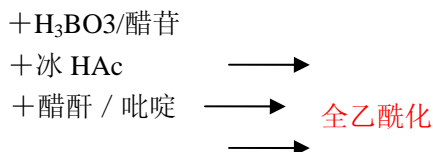
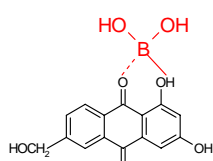
一、判断题（正确的在括号内划“√”，错的划“×”）

1. 蒽酚或蒽酮常存在于新鲜植物中。（√）
2. 未取代的蒽醌在IR谱上 1675~1653 有一个 $\nu_{C=O}$ 吸收峰，取代蒽醌（ α -OH）则在此区域内有两个吸收峰。（×）
3. 通常，在¹H-NMR中萘醌苯环的 α 质子较 β 质子位于高场。（×）P162
4. 用 Sephadex LH-20 凝胶柱分离蒽醌苷，化合物是以分子量由小到大的顺序流出柱外。（×）

二、填空

1. 天然醌类化合物主要类型有（苯）（萘）（菲）（蒽）。
2. 萘醌及蒽醌的苯环上 α -OH因与C=O基形成（氢键），而表现出更弱的酸性，须用（NaOH）溶液才能成盐。
3. 游离羟基蒽醌常用的分离方法有（层析法）、（碱提取酸沉淀）。
4. 蒽醌质谱中的主要碎片为（）、（）。
5. 完成下列反应：

冰醋酸

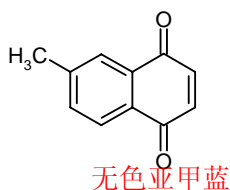
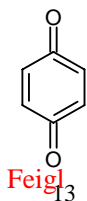
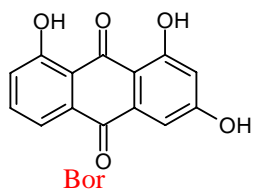


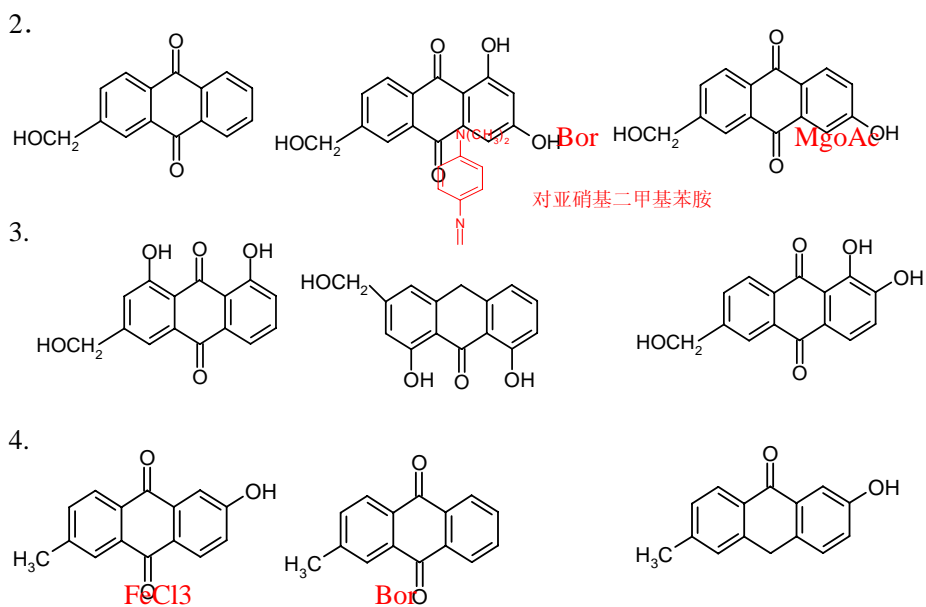
三、选择题

1. （D）化合物的生物合成途径为醋酸—丙二酸途径。脂肪酸类、酚、总黄酮
 A 甾体皂苷 B 三萜皂苷 C 生物碱类 D 蒽醌类
2. 一蒽醌的红外光谱 $\nu_{C=O}$ 为 1665, 1630cm⁻¹, 说明该化合物有（A）个 α -OH。
 A 一 B 二 C 三
3. 检查中草药中是否有羟基蒽醌成分，常用（C）试剂。
 A. 无色亚甲蓝 B 5%盐酸水溶液 C 5%NaOH水溶液 D 甲醛
4. 可用对亚硝基二甲基苯胺反应鉴别的化合物是（D）。
 A. 羟基蒽醌 B 萘醌 C 二蒽酮 D 羟基蒽酮

四、用化学方法区别下列各组化合物：

1.

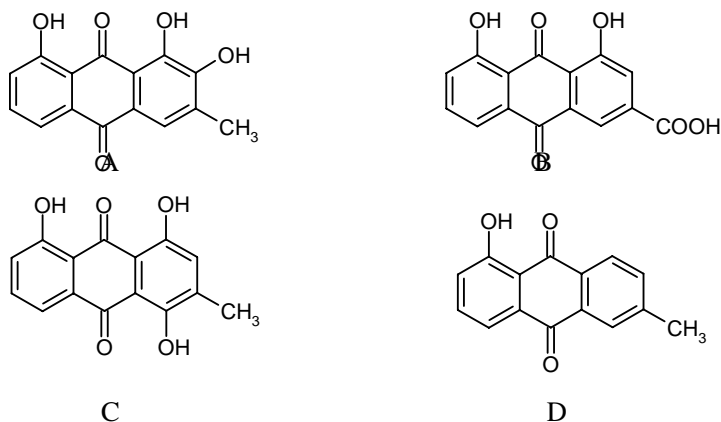




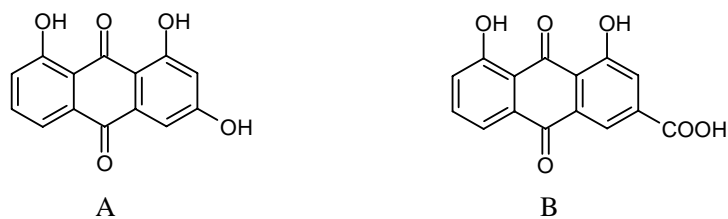
对亚硝基二甲基苯胺

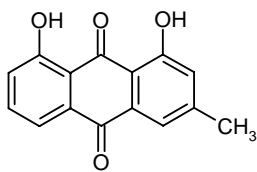
五、分析比较

1. 比较下列化合物的酸性强弱：(B) > (A) > (C) > (D)。

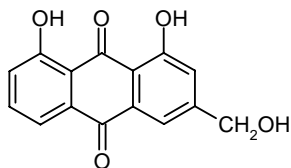


2. 比较下列化合物的酸性强弱：(B) > (A) > (D) > (C)，并比较它们在硅胶板上展开后 Rf 值的大小顺序：(C) > (D) > (A) > (B)。



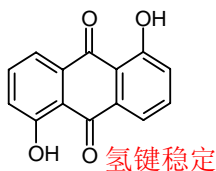


C

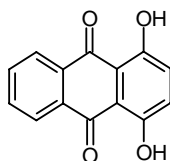


D

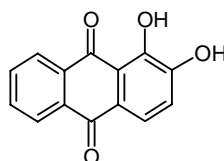
3. 比较下列化合物的酸性强弱：(F) > (E) > (D) > (B) > (A) > (C)。



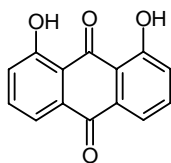
A



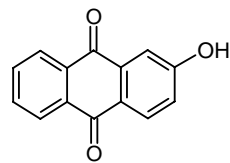
B



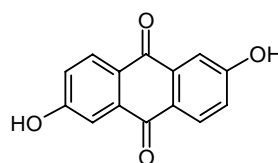
C



D



E

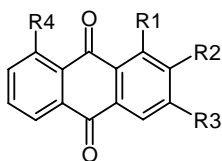


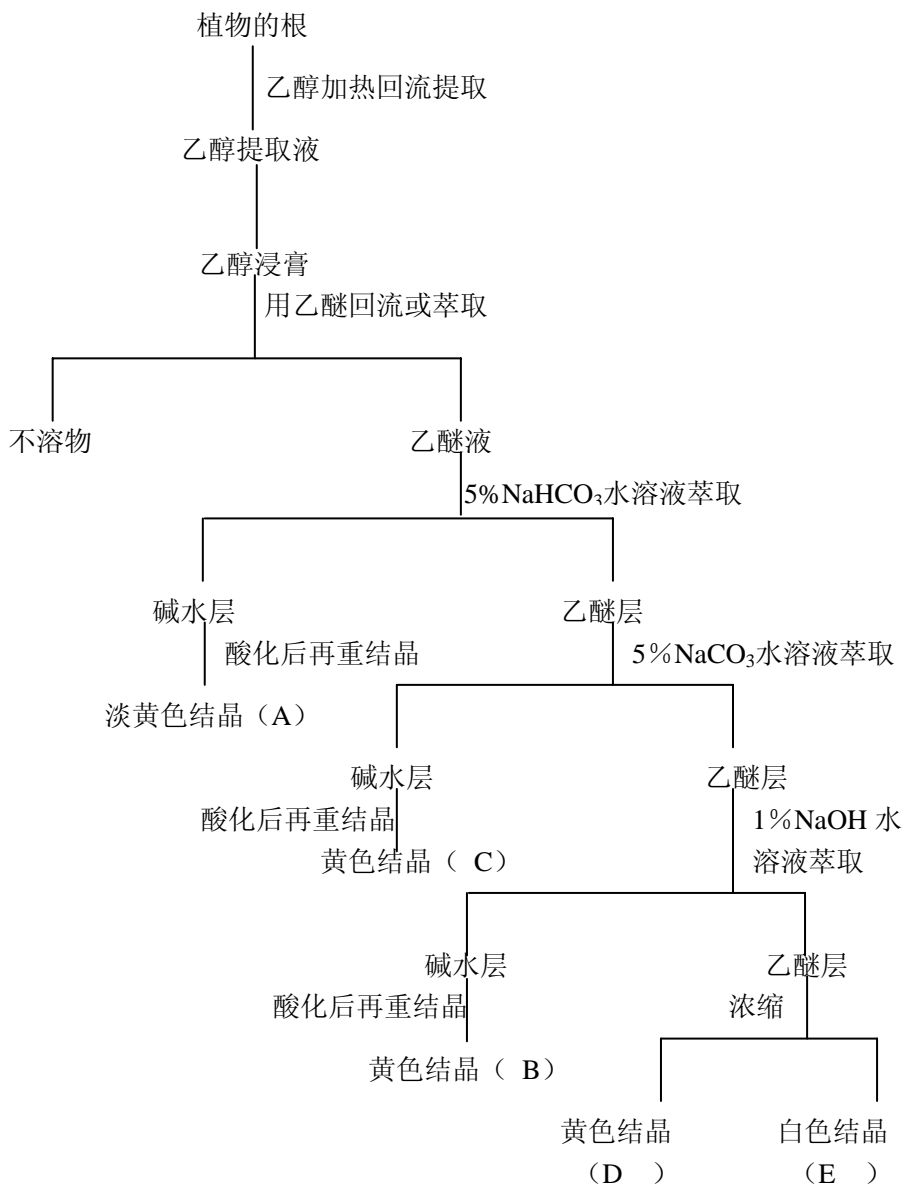
F

六、提取分离

从某一植物的根中利用 PH 梯度萃取法 (流程图见下页), 分离得到 A、B、C、D 及 β -谷甾醇五种化学成分。请在下面的分离流程图的括号内填入正确的化合物代码。

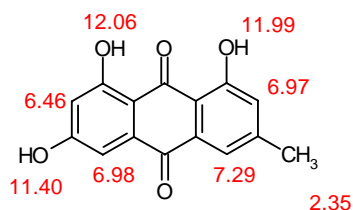
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
A	OH	H	COOH	OH
B	OH	H	CH ₃	OH
C	OCH ₃	OH	CH ₃	OH
D	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	OH
E	β -sitosterol			





七、结构鉴定

1. 归属下列化合物的质子信号。

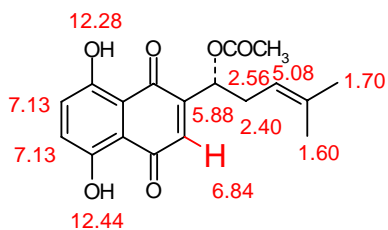


H-NMR(CD₃OD) δ :

12.06 (1H,s) ,11.99(1H,s),11.40(1H,s),

7.29(1H,d,J=2Hz),6.98(1H,d,J=3Hz),

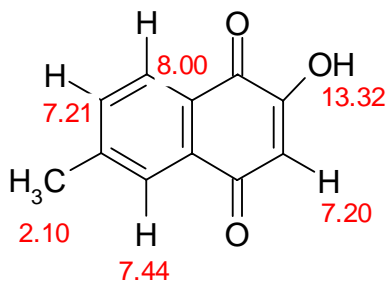
6.97(1H,d,J=2Hz),6.46(1H,d,J=3Hz)2.35(3H,s)



H-NMR(CCl₄) δ :

12.44 (1H,s) ,12.28(1H,s),7.13(2H,d),
6.84(1H,s),5.88(1H,br t), 5.08(1H, br t),
2.40,2.56(2H,m)2.11(3H,s)1.60,1.70
(各 3H,br s)

2. 从茜草中分得一橙色针状结晶，NaOH反应呈红色，醋酸镁反应呈橙红色。光谱数据如下：UV λ max(MeOH)nm:213, 277, 341, 424。IR ν max(KBr)cm⁻¹:3400, 1664, 1620, 1590, 1300。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :13.32(1H,s), 8.06(1H, d,J=8Hz),7.44(1H, d,J=3Hz), 7.21(1H, dd,J=8,3Hz), 7.20 (1H,s), 2.10 (3H,s)。请推导该化合物的结构。



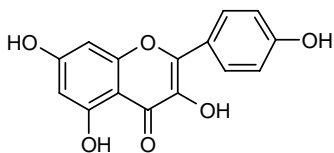
第五章 黄酮类化合物

一、判断题

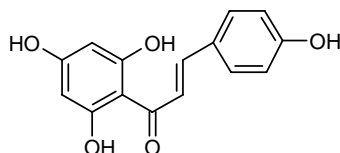
1. 多数黄酮苷元具有旋光活性，而黄酮苷则无。(×)
2. 黄酮类化合物加Zr-OCl₂溶液黄色加深，加枸橼酸后黄色不退，示3位无羟基。(×)
3. 所有的黄酮类化合物都不能用氧化铝层析分离。(×)
4. 一般常用聚酰胺来分离黄酮类化合物。(√)
5. 用葡聚糖凝胶柱层析分离游离黄酮(苷元)，主要靠分子筛作用，黄酮按分子量由大到小的顺序流出柱体。(×) p186
6. 黄酮化合物，存在3,7-二羟基，UV光谱：
 - (1) 其甲醇溶液中加入NaOMe时，仅峰带I位移，强度不减。(×)
 - (2) 其甲醇溶液中加入NaOAc时，峰带II红移5—20nm。(√)
7. 在¹³C-NMR谱上酚苷和醇苷的苷化位移规律是完全相同的。(×)

二、选择题

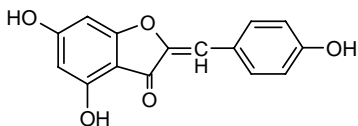
1. 聚酰胺对黄酮类化合物发生最强吸附作用时，应在(C)中。
A. 95%乙醇 B. 15%乙醇 C. 水 D. 酸水 E. 甲酰胺
2. 黄酮苷元糖苷化后，苷元的苷化位移规律是(B) P204
A. α-C向低场位移 B. α-C向高场位移 C. 邻位碳不发生位移
3. 盐酸镁粉反应(+)的为(A)。



A



B



C

4. 黄酮类化合物的¹³C-NMR中C₄的羰基化学位移一般在(C)
A. 190ppm B. 200ppm C. 170~180ppm D. 小于170ppm
5. 黄酮类化合物的紫外光谱中，MeOH中加入NaOMe诊断试剂峰带I向红移动40~60nm，强度不变或增强说明(C) P194
A. 无4'-OH B. 有3-OH C. 有4'-OH，无3-OH D. 有4'-OH和3-OH
随时间延长而消退

6. 黄酮类化合物的紫外光谱中, MeOH + AlCl₃ 光谱等于 MeOH + AlCl₃/HCl 光谱说明 (C).

- A. A 环无邻二-OH B. C 环无-OH C. A, B 环均无邻二-OH
D. B 无邻二-OH

7. 聚酰胺层析的原理是 (B)。

- A. 分配 B. 氢键缔合 C. 分子筛 D. 离子交换

8. (B) 因系非平面型分子, 水中溶解度较 (A) 大; (C) 虽也具有平面结构, 但因以离子形存在, 亲水性最强, 水溶液最大。

- A. 黄酮 B. 二氢黄酮 C. 花青素

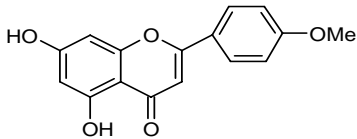
三、填空

1. 用柱色谱法分离黄酮化合物, 常用 (聚酰胺) (硅胶) (GEL) 吸附剂。

2. 某黄酮苷乙酰化后, 测定其氢谱, 在 1.8~2.1ppm 处示有 12 个质子, 2.3~2.5ppm 处有 18 个质子, 说明该化合物有 (6) 个酚羟基和 (1) 个糖 P201。

3. 确定黄酮化合物具有 5-OH 的方法有 (AlCl₃, HCl), (ZrOCl₂), (H₃BO₃)。

4. 写出反应产物: P207, P184



RDA 裂解 →

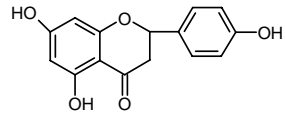
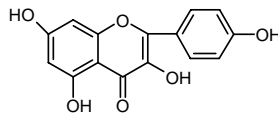
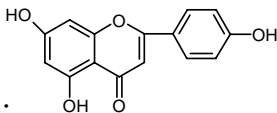
50% KOH →

5. 5,7-二羟基黄酮化合物, H-6 信号位于较 (高) 场区; C-6 及 C-8 信号应在 (5.7-6.9) 范围内出现。

6. 已知一黄酮 B 环只有 4'-取代, 取代基可能为 -OH 或 -OMe, 如何判断是 4'-OH 还是 4'-OMe, 写出三种方法判断。NMR、UV、(FeCl₃) MS

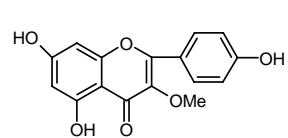
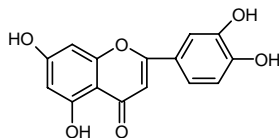
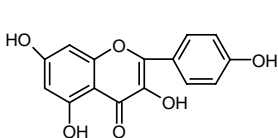
四、用化学方法区别下列化合物:

1.



2.

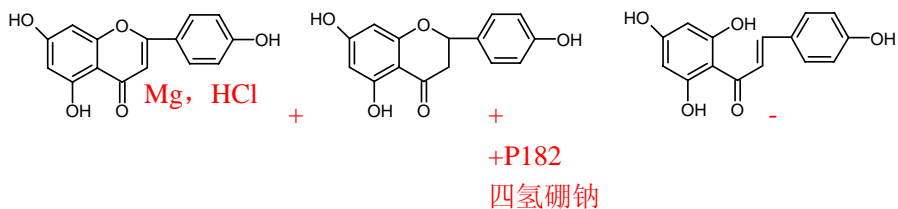
ZrOCl₂/HCl 加枸橼酸



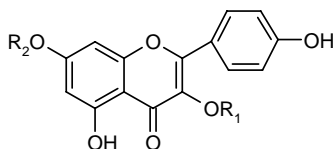
ZrOCl₂

AlCl₃

3.



五、分析比较



- A. $R_1=R_2=H$
- B. $R_1=H, R_2=Rham$
- C. $R_1=Glc, R_2=H$
- D. $R_1=Glc, R_2=Rham$

比较其酸性及极性的大小：

酸性 (A) > (C) > (B) > (D)；极性 (D) > (C) > (B) > (A)

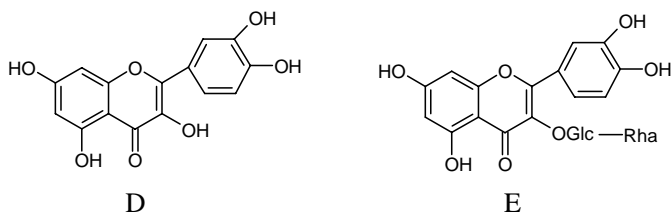
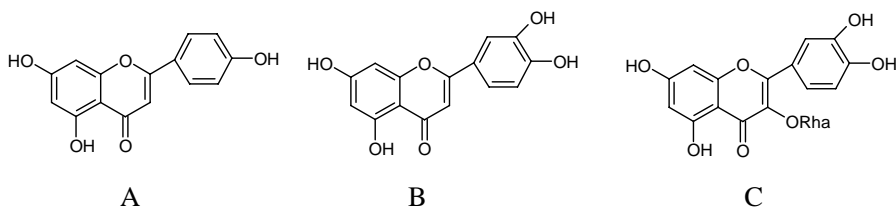
比较这四种化合物在如下三种色谱中 R_f 值大小顺序：

(1) 硅胶-TLC (条件 $CHCl_3-MeOH 4:1$ 展开), R_f 值 (A) > (B) > (C) > (D)

(2) 聚酰胺 TLC (条件 60% 甲醇-水展开), R_f 值 (D) > (B) > (C) > (A)

(3) 纸层析 (条件 8% 醋酸-水展开), R_f 值 (D) > (C) > (B) > (A) p190

2. 用 Sephadex LH-20 凝胶柱分离下列黄酮化合物，以甲醇-水洗脱，其出柱先后顺序为 (E) > (C) > (A) > (B) > (D) p186



六、结构鉴定:

1. 从某中药中分离得到一浅黄色结晶A, 盐酸镁粉反应显紫红色, Molish反应阳性, FeCl_3 反应阳性, ZrOCl_2 反应呈黄色, 但加入枸橼酸后黄色退去。A经酸水解所得苷元 ZrOCl_2 -枸橼酸反应黄色不退, 水解液检出葡萄糖和鼠李糖。

A 的 UV 光谱数据如下:

UV λ_{max} nm

MeOH	259,266sh,299sh,359
NaOMe	272,327,410
NaOAc	271,325,393
NaOAc/ H_3BO_3	262,298,387
AlCl_3	275,303sh,433
AlCl_3/HCl	271,300,364sh,402

化合物A的 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ,TMS) δ ppm: **P196**

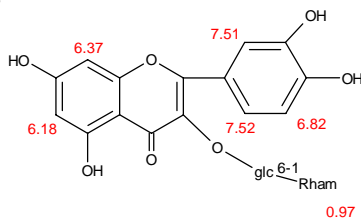
0.97(3H, d,J=6Hz), 6.18(1H, d,J=2.0Hz), 6.37(1H, d,J=2.0Hz), 6.82(1H, d,J=8.4Hz), 7.51(1H, d,J=1.5Hz), 7.52(1H, dd,J=8.4, 1.5Hz), 12.60(1H, s)其余略。

化合物A糖部分的 $^{13}\text{C-NMR}$ δ ppm:

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
A 的糖上碳	103.3	74.2	76.6	70.1	76.1	69.2
信号	100.9	70.5	70.7	72.0	68.4	17.9
β -D-Glc	96.5	74.8	76.4	70.3	76.5	61.7
α -L-Rha	95.0	71.9	71.1	73.3	69.4	18.0

试回答下列各问:

- (1). 该化合物 (A) 为 (黄酮醇) 类, 根据 (UV)。
- (2). A是否有邻二酚羟基 (有), 根据 (NaOAc/ H_3BO_3 +3O)。
- (3). 糖与苷元的连接位置 (3 位), 根据(水解后 ZrOCl_2 , 枸橼酸反应).
- (4).糖与糖的连接位置 (1-6), 根据 (苷化位移)。
- (5). 写出化合物 A 的结构式 (糖的结构式以 Haworth 式表示), 并在结构式上注明母核的质子信号的归属。



2. 有一黄色单体，分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ ， $FeCl_3$ 反应(+)， $HCl-Mg$ 反应(+)， $Molish$ 反应(-)， $ZrOCl_2$ 反应黄色，加枸橼酸黄色消退， $SrCl_2$ 反应(-)。

UV (λ_{max})

MeOH	267,296sh,336
NaOMe	275,324,392 (强度不降)
$AlCl_3$	276,301,348, 384
$AlCl_3/HCl$	276,299,340,381
NaOAc	274,301,376
NaOAc/ H_3BO_3	268,302 (sh) ,336

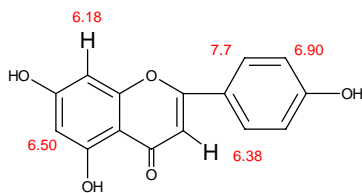
$^1H-NMR(CDCl_3)$ δ ppm:

6.18(1H, d, J=2Hz), 6.38(1H, s), 6.50(1H, d, J=2Hz), 6.90(2H, d, J=8Hz), 7.70(2H, d, J=8Hz)

该化合物乙酰化后 ^1H-NMR 测定乙酰基质子数为9H。

试回答下列问题:

- (1) 该化合物为 (黄酮) 类化合物，根据 ($FeCl_3$, HCl , Mg 粉)。
- (2) 是否有邻二羟基: (无)，根据 ($SrCl_2$ 反应)，(——)
- (3) 是否有 3-羟基: (无)，根据 ($ZrOCl_2$)，(加枸橼酸褪色)
- (4) 是否有 7-羟基: (有)，根据 (II, +7nm)
- (5) 是否有 4'-羟基: (有)，根据 (I, 56nm, 强度不降)
- (6) 写出结构式，并在结构式上注明质子归属信号。



第六章 萜类和挥发油

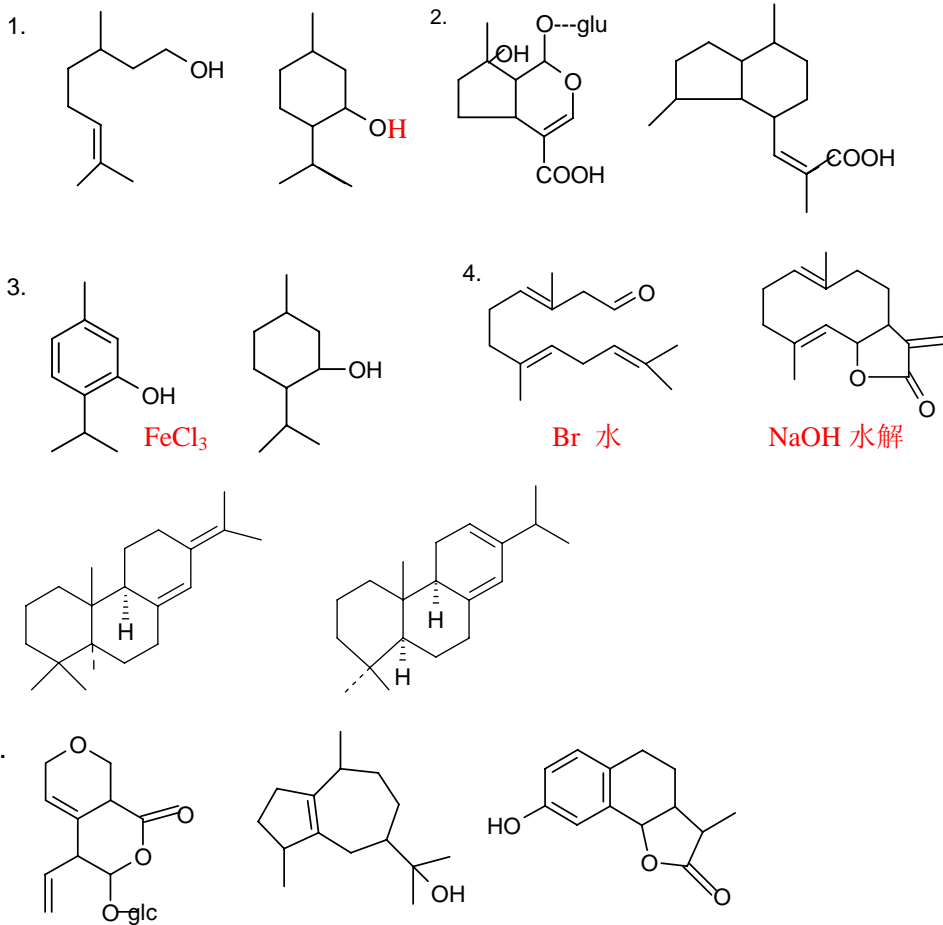
一、解释下列名词

- (1) 生源的异戊二烯定则 (2) 乙酰价 (3) 碘价(值) (4) Ehrlich 氏试剂
 (5) Wagner-Meemeyn重排 (6) AgNO₃络合色谱 (7) 挥发油

对二甲氨基苯甲醛

浓硫酸

二、试用简单的化学方法区别下列化合物

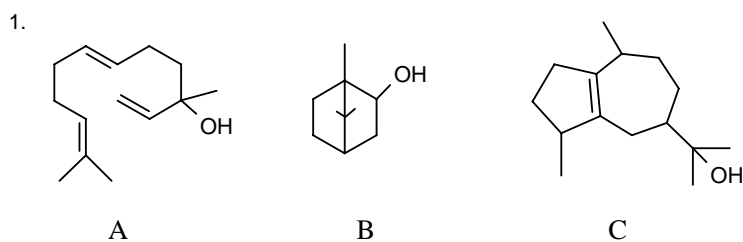


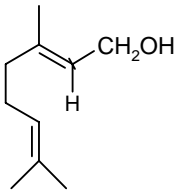
FeCl₃

Br 水

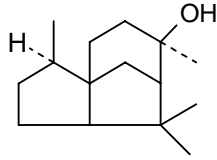
NaOH 水解

三、分析比较





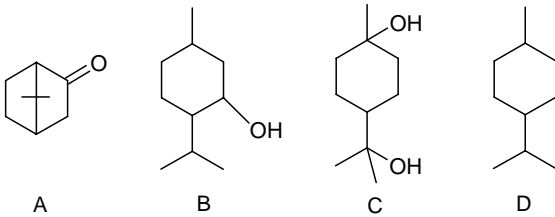
D



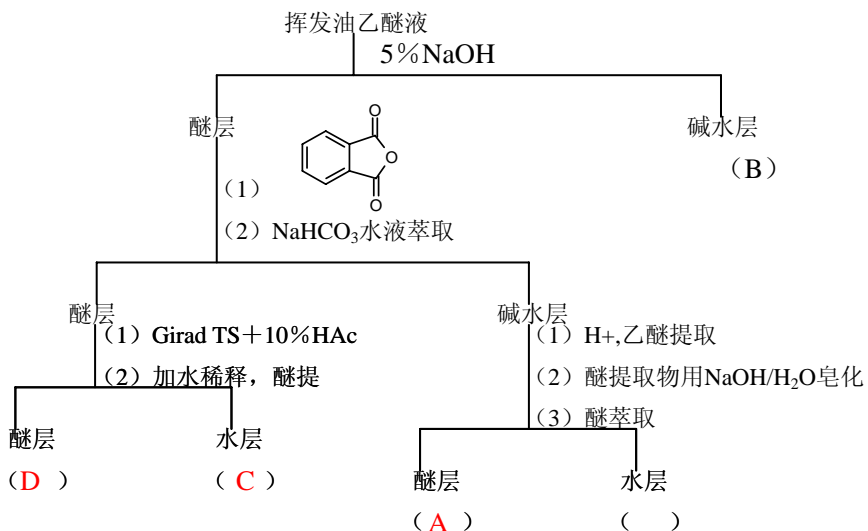
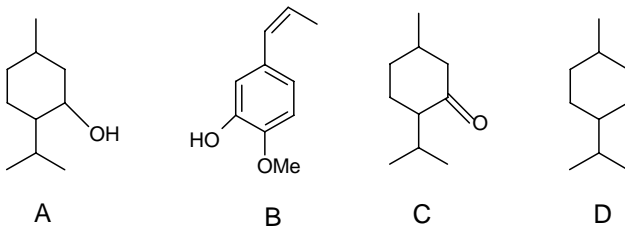
E

在 2.5% AgNO₃ 制的硅胶 TLC 上用 CH₂Cl₂-CHCl₃-EtOAc-n-BuOH(45:45:5:4) 展开, 其 R_f 值 (E) > (B) > (C) > (D) > (A);

2. 下列化合物以气相层析法进行分离 (聚乙二醇作固定相载体为 H₂) 时, 出峰先后顺序为 (D) > (A) > (B) > (C)



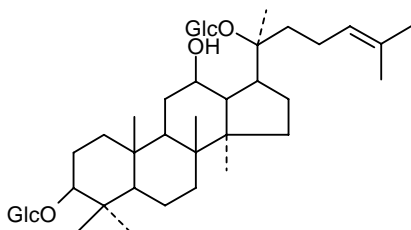
四、将下列四种化合物填入分离流程图中相应的位置。



第七章 三萜及其皂苷

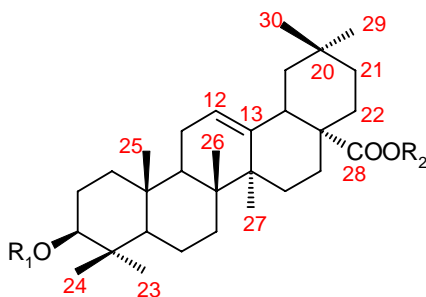
一、简单解释下列概念和回答问题

1. 单糖链皂苷和双糖链皂苷
2. 正相层析和反相层析
3. 在四环三萜中不同类型化合物的结构主要有何不同?
4. 在三萜皂苷中, 一般糖的端基碳原子的化学位移在多大范围内?
5. 写出四种确定苷键构型的方法并简要说明如何确定? **H-NMR、旋光、IR**
6. 写出一个 Liebermann-Burchard 反应呈阴性的三萜类化合物。
7. 某化合物的水溶液振荡后未产生持久性泡沫, 能否判断此化合物一定不是皂苷类成分?
8. 皂苷为何能溶血?
9. DCCC 法为何比较适合分离皂苷类成分?
10. 三萜皂苷易溶于下列那种溶剂 (氯仿、乙醚、正丁醇、醋酸乙酯)。
11. 三萜皂苷的分子量通常可由何种质谱来确定? 若用 EI-MS 测定需制成何种衍生物来测定。
12. 写出下列水解产物 **P276**



- (1) $2\text{NHCl} \rightarrow$ (R) 苷元, Glc
- (2) $50\% \text{HOAc} \rightarrow$ 20 位水解
- (3) **Smith 降解** \rightarrow 原苷元
- (4) **纤维素酶** \rightarrow 原苷元

13.



	R ₁	R ₂
A 3	-CH ₃	-Glu (2-1) Glu
B 4	-H	-Glu (2-1) Glu
C 5	-Glu	-Glu (2-1) Glu
D 2	-H	-H
E 1	-CH ₃	-H

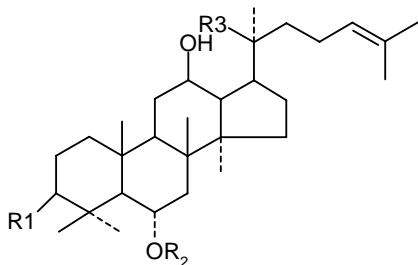
- (1) 请用虚线划分苷元的异戊二烯单位并给苷元的碳原子编号?
- (2) 比较这几个化合物在硅胶柱层析时出柱的先后顺序 (氯仿-甲醇梯度洗脱)?
- (3) 若使化合物只水解 28 位糖而不水解 3 位糖应采用何种水解方法? **碱**
- (4) 3 位和 28 位的苷化位移有何不同? **3 位+ , 28 位-**
- (5) 归属下列属于化合物D的C12,13,25 和 28 的¹³C-NMR信号

15.4 (25), 78.9 (3), 122.8 (12), 143.2 (13), 180.2ppm(28)。

二、提取与分离

1. 用大孔吸附树脂 D101 提取人参皂苷时, 将人参的水提取液通过树脂柱, 先用水洗脱, 再用 70% 乙醇洗脱, 请问各洗脱液的主要产物是什么?

2. 人参皂苷-Rg₁(1)和人参皂苷-Re(2)的结构如下



1. Ginsenoside-Rg₁

R₁=OH; R₂=OGlc; R₃=OGlc

2. Ginsenoside-Re

R₁=OH; R₂=OGlc²-Rham;

R₃=OGlc

(1) 已知二者在硅胶 TLC 用氯仿-甲醇 (10:3) 展开时 R_f 值分别为 0.1 和 0.3, 试问何者极性较大? **Re**

(2) 试用 Sephadex LH-20 柱分离, 用含水乙醇梯度洗脱, 请写出二者出柱顺序? **Re>Rg₁**

三、光谱解析

1. 从 *Panax ginseng* 的茎叶分得化合物 B, mp.250~252°C, 白色粉末状结晶, Liebermann-Burchard 反应紫红色, IR 3400cm⁻¹, 1640, 890 (δ CH₂, s β-吡喃糖苷), 用反应薄层法盐酸水解, 检出糖为 glucose, 苷元为人参三醇 (MV=476) 经 50% HOAc 部分水解未检出糖。FD-MS: M⁺(638)。C-NMR 数据如下:

20 (s) 原人参三醇	化合物 B 苷元部分	20 (s) 原人参三醇	化合物 B 苷元部分	化合物 B 糖部分
C ₁ 39.2	39.2	C ₁₆ 26.8	27.2	C _{1'} 105.8
2 28.0	27.7	17 54.6	54.6	2' 75.7
3 78.3	78.0	18 17.5	17.3	3' 80.0
4 40.1	40.2	19 17.4	17.4	4' 71.7
5 61.7	61.3	20 72.9	73.0	5' 79.4
6 67.6	78.6	21 26.9	26.8	6' 63.0
7 47.4	45.1	22 35.7	35.7	
8 41.1	41.0	23 22.9	23.0	
9 50.1	50.1	24 126.2	126.2	
10 39.3	39.6	25 130.6	130.5	
11 31.9	32.0	26 25.8	25.7	

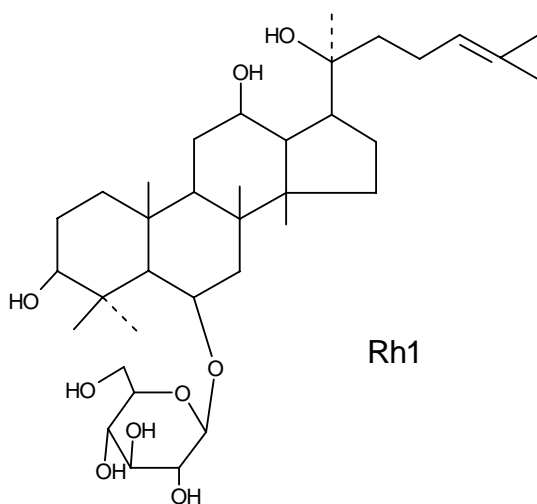
12	70.9	71.0	27	17.1	17.6	
13	48.1	48.1	28	31.6	31.6	
14	51.6	51.5	29	16.4	16.3	
15	31.3	31.1	30	17.0	16.7	

试回答：（1）糖与苷元的连接位置？

（2）写出苷元的结构式？

（3）写出苷的结构式（糖用 Haworth 式，已知糖的构型为 β -D-构型）？

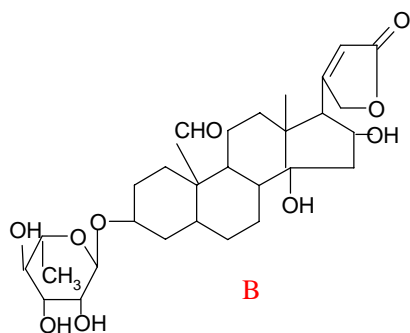
（4）写出盐酸水解产物？



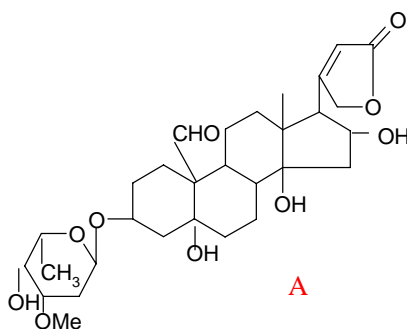
第八章 甾体及其苷类

一、回答问题

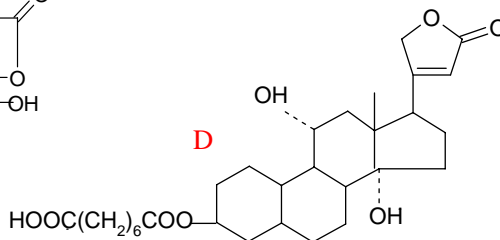
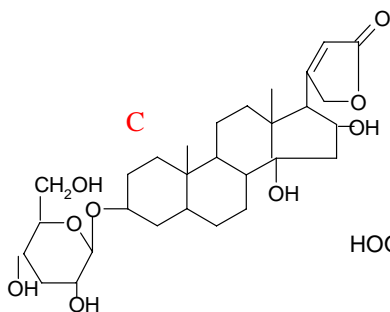
1. 什么是强心苷？它的基本化学结构怎样？
2. 强心苷中的那些结构对生理活性特别重要？举例说明在提取过程中如何防止这些结构的改变。
3. 比较下列化合物酸水解的难易程度，并说明原因。
 (1) 福寿草毒甙 (adonitoxin) (2) 春福毒草甙 (vemadigin)



(3) 吉托林 (gitorin)



(4) 沙门甙元-3-半辛二酸酯

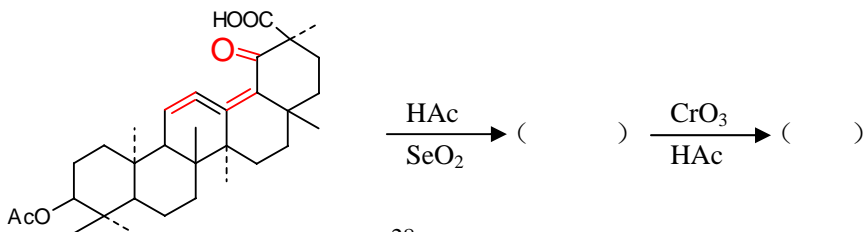


4. 为了从植物中提取原苷，应注意哪些方面？有哪些常用的抑制酶的方法？
5. 下列试剂或方法有什么用途？

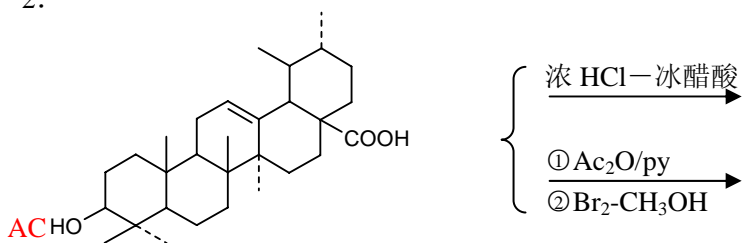
(1) Keller-Kiliani 试剂	(2) Liebermann-Burchard 试验
(3) 醋酐、吡啶水浴加热	(4) 过碘酸作用（暗处放置）
(5) 间硝基苯、KOH 反应	

二、完成化学反应

1.

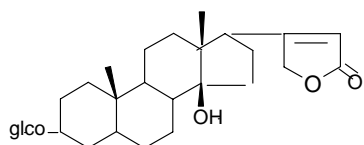


2.

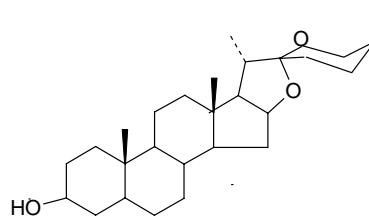


三、用化学方法区别下列化合物

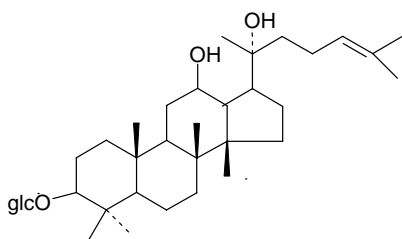
1.



A

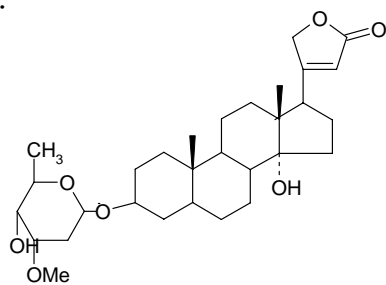


B

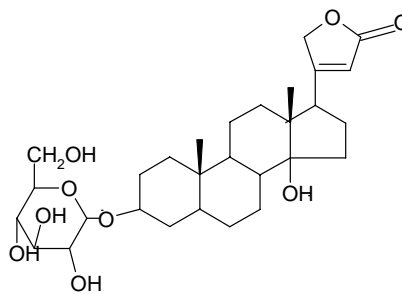


C

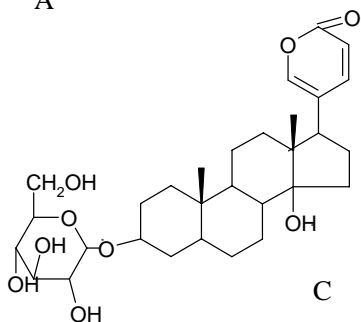
2.



A



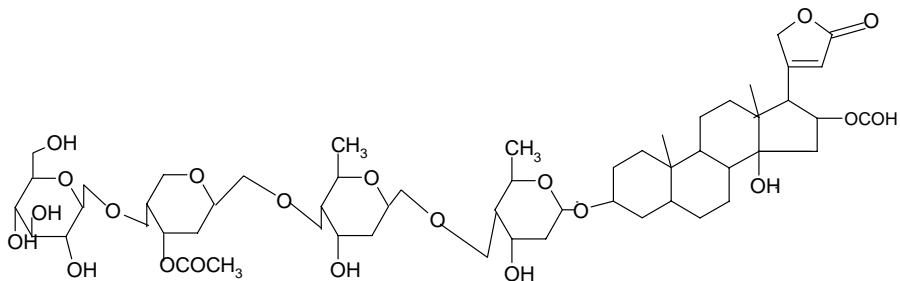
B



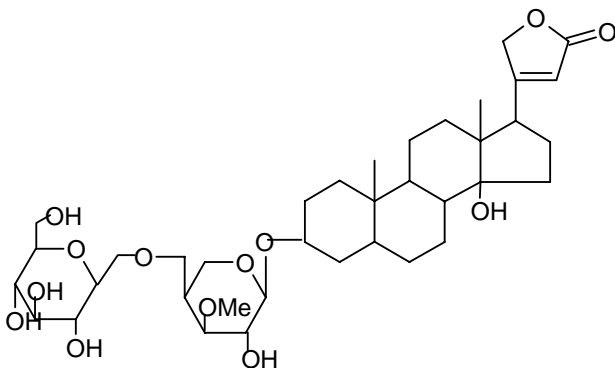
C

四、当用 (1) 0.05N HCl (2) β -葡萄糖苷酶 (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液和 (4) KOH甲醇溶液作用于下列苷，产物各是什么？

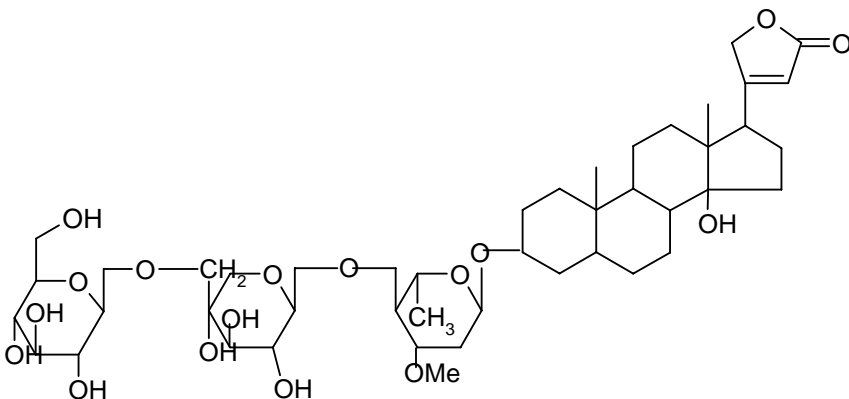
1 毛花毛地黄甙 E.lanatoside E.



2. 真地吉他林 (digitalinun venum)



3. 羊角抗毒毛旋子苷III (D-Strophanthin III)



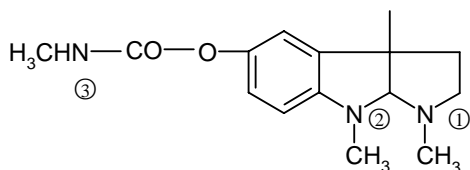
五、自紫花毛地黄种子中得一苷A-VI，易溶于甲醇、乙醇、可溶于水、丙酮，不溶于氯仿，乙醚。此苷苦味极微。Legal反应和Ragmond反应均阳性，Gregg Givsvotd反应阳性。Keller Kilian反应：冰醋酸层无色，酸层洋红色。

苷A-VI很难被酸水解。以3.5% HCl甲醇溶液回流加热水解，得一苷元，分子组成 $C_{23}H_{30}O_3$ ，UV $\lambda_{max} 337nm$ 。水解液中纸层析检出有D-毛地黄糖和D-葡萄糖。A-VI以醋酐-吡啶乙酰化物得六乙酰化物，纯化后得晶体，再以 $KHCO_3$ 甲醇液水解去乙酰基，不能恢复成A-VI，为A-VI的单乙酰化物。分子组成 $C_{38}H_{58}O_{15} \cdot 2H_2O$ 。此单乙酰化物毫无苦味，亦无强心生理活性($LD_{100} 32mg/kg$) A-VI的六乙酰化物经活性氧化铝柱层析，洗脱下的成分，再经 $KHCO_3$ 甲醇液水解，产物纯化后测UV光谱，UV $\lambda_{max} 270nm$ ($\log \epsilon 4.22$)，推测A-VI和各反应产物的结构式，简单叙述推测理由。

第九章 生物碱类

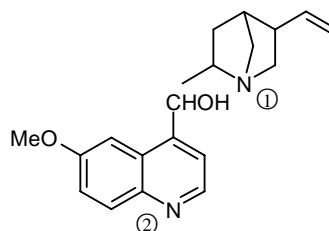
一、比较下列 N 原子的碱性

1.



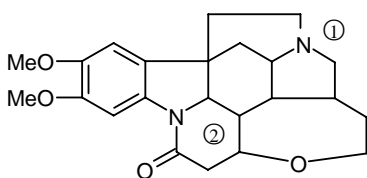
1>2>3

2.



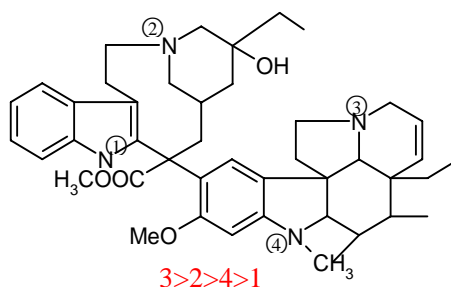
1>2

3.



1>2

4

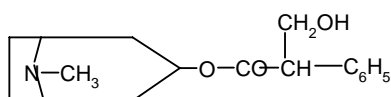


3>2>4>1

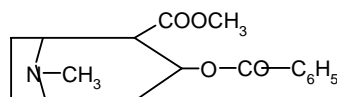
二、比较碱性大小

1.

与

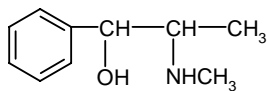


<

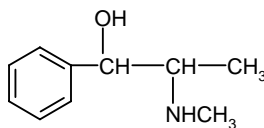


2.

与

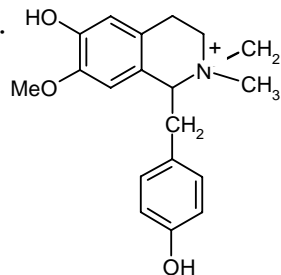


<

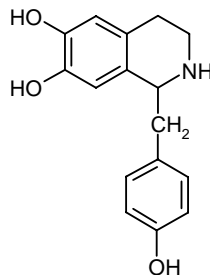


3.

与

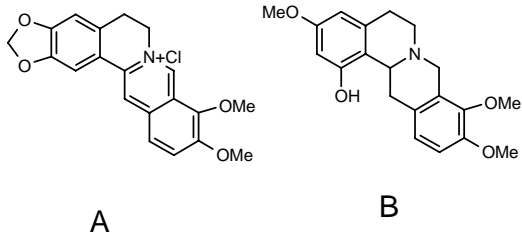


>

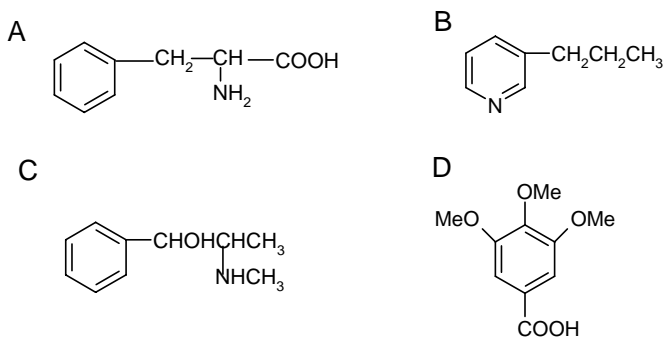


三、用适当的物理化学方法区别下列化合物

1

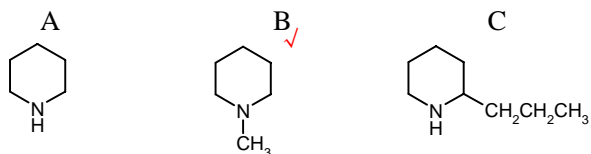


2



三、选择题

1. 进行Hoffmann反应时,消耗两分子 CH_3I ,产物 , 该化合物是()。



2. 生物碱沉淀反应宜在 (A) 中进行。

A. 酸性水溶液 B. 95%乙醇溶液 C. 氯仿 D. 碱性水溶液

3. 用雷氏铵盐溶液沉淀生物碱时,最佳条件是 (B) 弱酸性

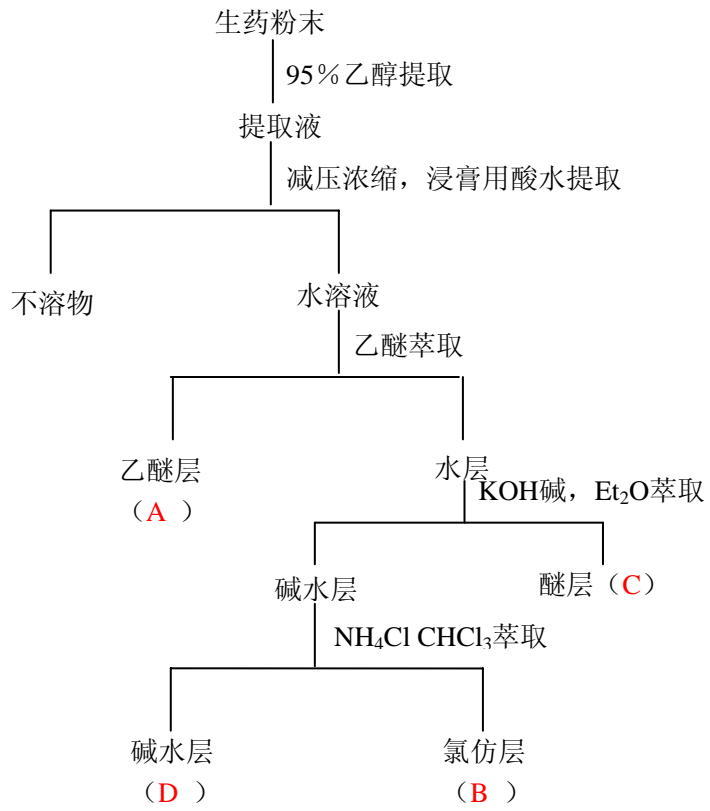
A. $\text{pH} - \text{pK}_a = 2$ B. $\text{pK}_a - \text{pH} = 2$ C. $\text{pH} = \text{pK}_a$

4. 由 C、H、N 三种元素组成的小分子生物碱多数为 ()。

A. 气态 B. 液态 C. 固态 D. 结晶

四、提取分离

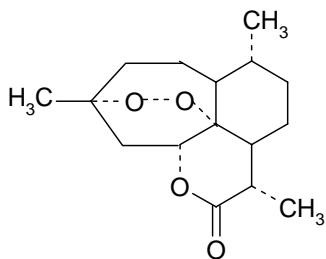
某生药中含有 A. 弱碱性生物碱 B. 酚性生物碱 C. 一般叔胺碱 D. 季胺型生物碱, 现设计下列分离程序, 写出各成分主要在何部分出现?



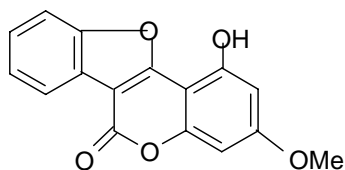
综合试题一

一、指出下列化合物结构类型的一、二级分类

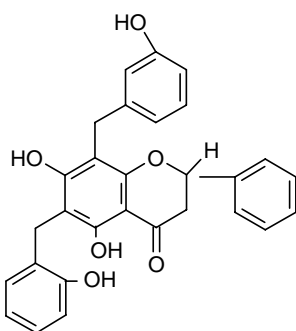
1.



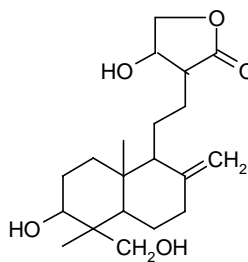
2.



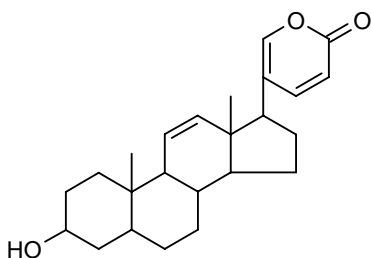
3.



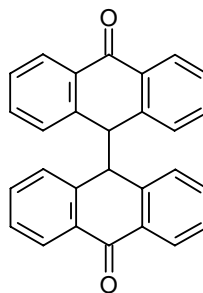
4.



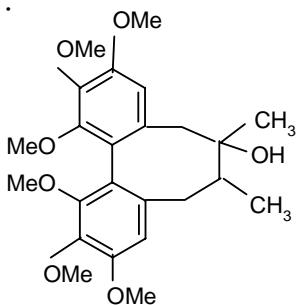
5.



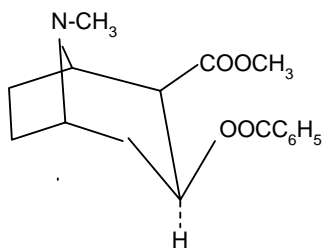
6.

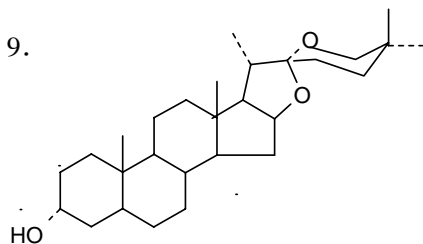


7.



8.





二、选择题

- 紫外灯下呈蓝色荧光的化合物是 ()。
 - 黄酮苷
 - 酚性生物碱
 - 萜类
 - 7-羟基香豆素
- 环烯醚萜属于 ()
 - 单萜
 - 倍半萜
 - 二萜
 - 奥类
- 中药的有效成分不适于煎煮法提取的是 ()
 - 酯类
 - 挥发油
 - 甾醇
 - 生物碱
 - 黄酮类
- 能与胆甾醇生成水不溶性分子复合物的是 ()
 - 甾体皂苷
 - 倍半萜
 - 三萜皂苷
 - 生物碱
- 能被碱催化水解的苷是 ()
 - 蒽醌苷
 - 蒽酚苷
 - 游离蒽酯
 - 香豆素苷
- 具有溶血作用的苷类化合物为 ()
 - 蒽醌苷
 - 黄酮苷
 - 三萜皂苷
 - 四环三萜皂苷
- 挥发油是一种 ()
 - 萜类
 - 芳香醇
 - 混和物
 - 油脂
- 用 Hofmann 降解反应鉴别生物碱基本母核时, 要求结构中 ()
 - α 位有氢
 - β 位有氢
 - α 、 β 均位有氢
 - α 、 β 均位无氢
- 一般说来, 不适宜用氧化铝为吸附剂进行分离的化合物是 ()
 - 生物碱
 - 碱性氨基酸
 - 黄酮类
 - 挥发油
- 糖的端基碳原子¹³C-NMR的化学位移 (δ) 一般为 ()。
 - <50
 - 60~90
 - 90~110
 - 120~160
- 下列化合物呈中性的是 ()
 - 叔胺生物碱
 - 羟基蒽醌
 - 甾体皂苷元
 - 7-OH 香豆素
- 含有 2,6-二去氧糖的苷为 ()
 - 黄酮苷
 - 环烯醚萜苷
 - 强心苷
 - 三萜皂苷
- 中药的水提液中有效成分是亲水性物质, 应选用的萃取溶剂是 ()
 - 丙酮
 - 乙醇
 - 正丁醇
 - 氯仿
- 苷键的构型有 α 、 β 两种, 水解 β 苷键应选用 ()
 - 0.5% 盐酸
 - 4% 氢氧化钠
 - 苦杏仁酶
 - 麦芽糖酶

14. 生物碱沉淀反应是利用大多数生物碱在（ ）条件下，与某些沉淀试剂反应生成不溶性复盐或络合物沉淀。

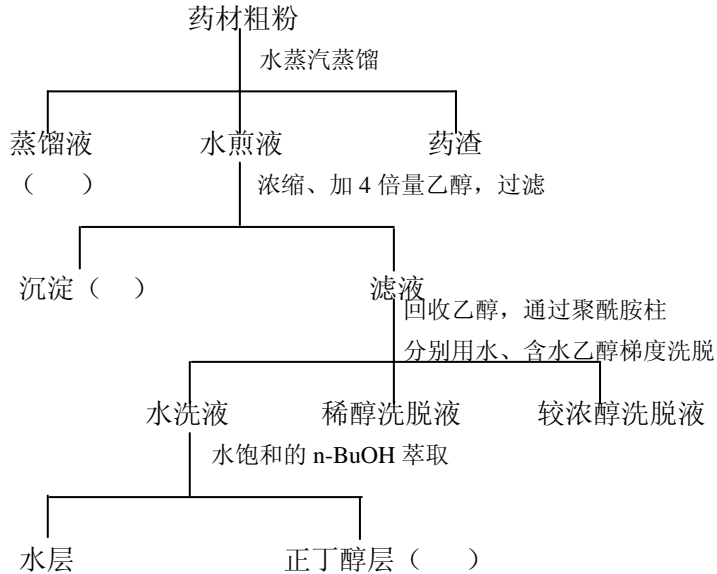
A. 酸性水溶液 B. 碱性水溶液 C. 中性水溶液 D. 亲脂性有机溶剂反应

15. （ ）化合物的生物合成途径为桂皮酸途径。

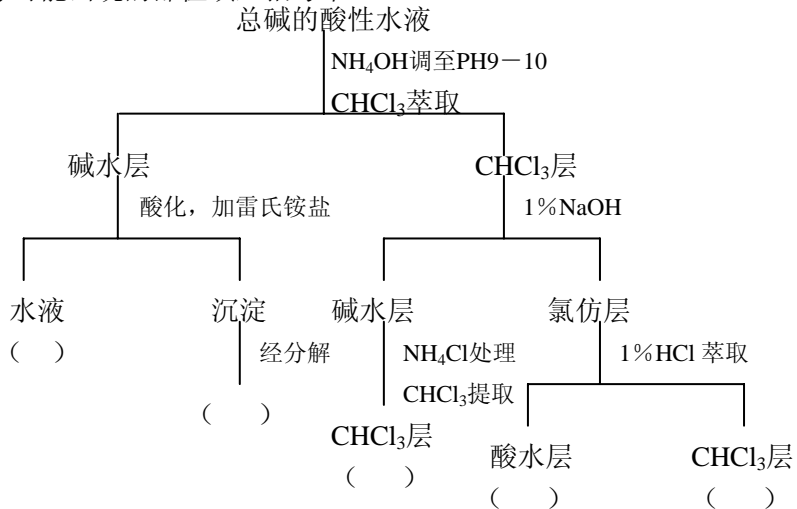
A. 香豆素类 B. 生物碱类 C. 三萜皂苷 D. 强心苷类

二、提取分离

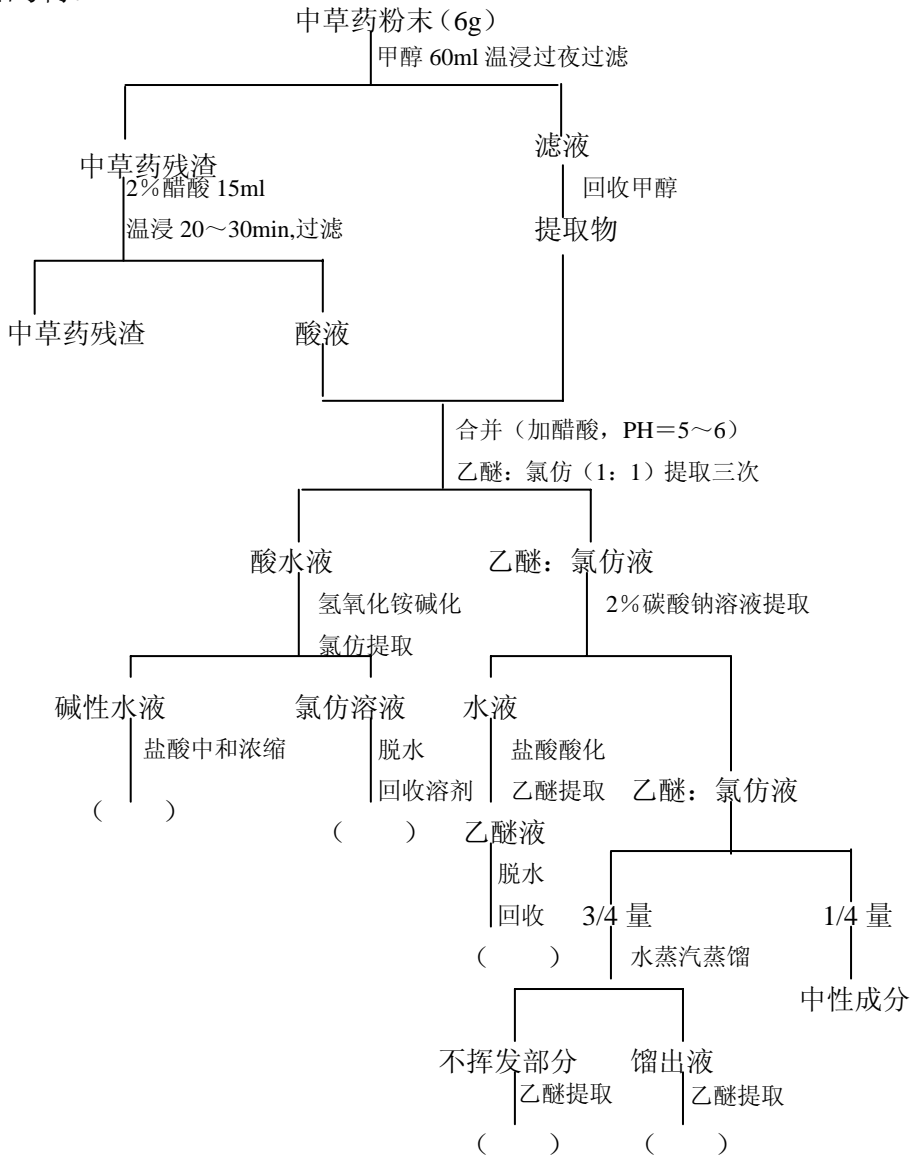
1. 挥发油 (A)、多糖 (B)、皂苷 (C)、芦丁 (D)、槲皮素 (E)，若采用下列流程进行分离，试将各成分填入适宜的括号内。



2. 某中药总生物碱中含有季胺碱 (A)、酚性叔胺碱 (B)、非酚性叔胺碱 (C) 及水溶性杂质 (D) 和脂溶性杂质 (E)，现有下列分离流程，试将每种成分可能出现的部位填入括号中。

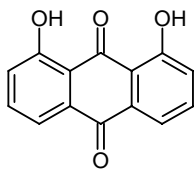


3. 某中药中含有糖 (A)、生物碱 (B)、有机酸成分 (C)、甾萜 (D)、挥发油 (E)，现有提取分离流程如下，请将各种上列成分出现的部位填入括号内。

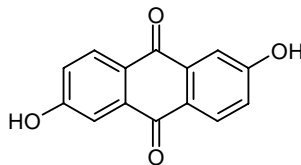


三、分析比较

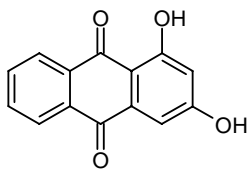
1. 比较下列化合物的酸性强弱：() > () > () > ()



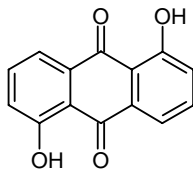
A



B

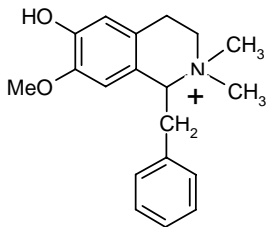


C

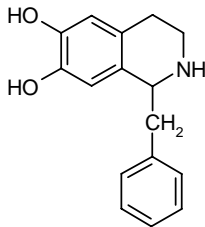


D

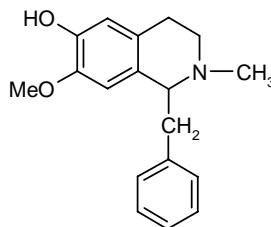
2. 比较下列化合物的碱性强弱：() > () > ()



A

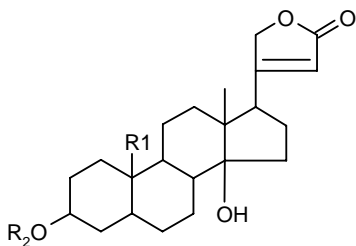


B



C

3. 比较下列化合物的极性大小 () > () > () > ()



R1

R2

A: CHO

黄夹糖 - (葡萄糖)₂

B: CH₃

黄夹糖 - (葡萄糖)₂

C: CHO

黄夹糖

D: CH₂OH

黄夹糖

四、结构鉴定

(一) 化合物(A)为黄色粉末状结晶, mp: 229~231°C, 分子式为C₂₁H₂₀O₁₂, HCl-Mg粉反应阳性, 2% ZrIOCl₂反应黄色, 加柠檬酸后黄色退去。酸水解检出葡萄糖。

该化合物紫外光谱数据如下: (UV λ)

MeOH	257,269sh,299sh,342
NaOMe	272,327,409
AlCl ₃	275,305sh,331sh, 348
AlCl ₃ /HCl	268,299sh,366sh,405
NaOAc	274,324,380
NaOAc/H ₃ BO ₃	262,298sh,397

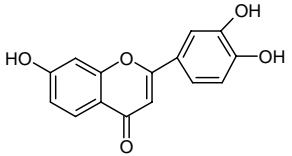
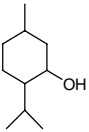
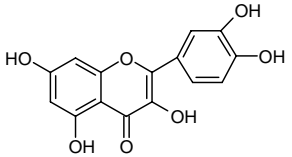
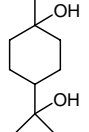
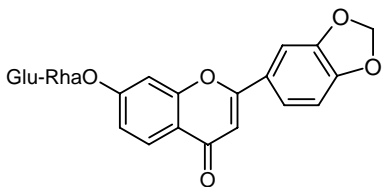
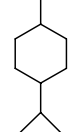
化合物的¹H-NMR(DMSO-d₆)如下所示: (δ ppm)

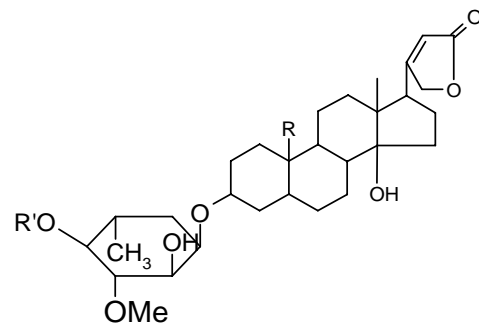
¹H-NMR: 5.34(1H,d,J=7Hz)
6.19(1H,d,J=2Hz)
6.93(1H,d,J=2Hz)
6.83(1H,d,J=9Hz)
7.56(1H,dd,J₁=9Hz,J₂=2Hz)
7.64(1H,d,J=2Hz)
9.55,10.00,10.07,12.56(各 1H,S)

1. 试写出该化合物的完整结构: 糖部分写出 Haworth 结构;
2. 写出苷键的构型;
3. 试归属氢信号

五、试将下列五种层析方法（条件如下）的每种化合物流出柱层析的先后顺序填入下表括号内

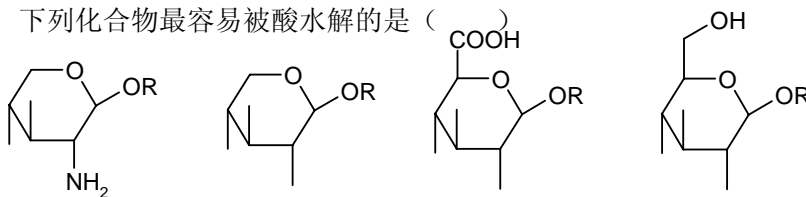
聚酰胺层析（以含水醇 → 醇洗脱）		硅胶层析（以 $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 洗脱）		中性 Al_2O_3 柱层析（以 $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 洗脱）			活性炭柱层析（以水 → 含水醇洗脱）		气相层析（以聚乙二醇-400 作固定相）		
化合物	顺序	化合物	顺序	化合物	R	R'	顺序	化合物	顺序	化合物	保留时间（顺序）
	()	同左	()	黄芩次苷 A	CHO	H	()	蔗糖	()		()
	()	同左	()	黄芩次苷 B	CH_3	H	()	D-Glu	()		()

	()	同左	()	黄芩次苷 C	CH ₂ OH	H	()	甘露三醇	()		()
	()	同左	()	黄芩次苷 D	COOH	H	()	水苏糖(四糖)	()		()
	()	同左	()	单乙酰黄芩次苷 B	CH ₃	CO CH ₃	()	L-Rha	()		()



综合试题二

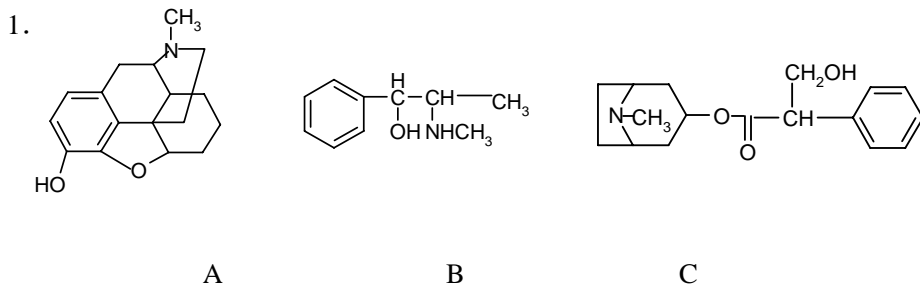
1. PH 梯度萃取法通常用于分离 ()
 A. 强心苷 B. 挥发油 C. 酸性化合物 D. 糖类化合物
2. 用 Hofmann 降解反应鉴别生物碱基本母核时, 要求结构中 ()
 A. α 位有氢 B. β 位有氢 C. α 、 β 均位有氢 D. α 、 β 均位无氢
3. 聚酰胺层析常用于分离 ()
 A. 生物碱 B. 皂苷 C. 黄酮类化合物 D. 萜类化合物
4. 能与胆甾醇生成水不溶性分子复合物的是 ()
 A. 甾体皂苷 B. 倍半萜 C. 三萜皂苷 D. 强心苷
5. 下列化合物最容易被酸水解的是 ()



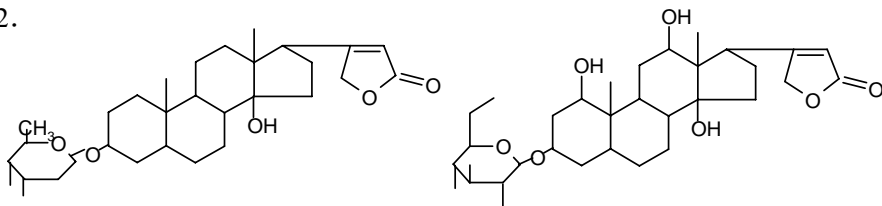
A B C D

6. 一般说来, 不适宜用氧化铝为吸附剂进行分离的化合物是 ()
 A. 生物碱 B. 碱性氨基酸 C. 黄酮类 D. 挥发油
7. α 羟基蒽醌类化合物的红外光谱在 $1675\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 区域内, 显示有 $\text{C}=\text{O}$ 基吸收峰 ()
 A. 四个 B. 三个 C. 两个 D. 一个
8. 活性炭柱层析通常用于分离 ()
 A. 蒽醌化合物 B. 三萜化合物 C. 生物碱 D. 糖类化合物
9. 聚酰胺对黄酮类化合物吸附力最强的溶剂是 ()
 A. 水 B. 乙醇 C. 1% NaOH 水溶液 D. 丙酮

二、用化学方法区别下列化合物

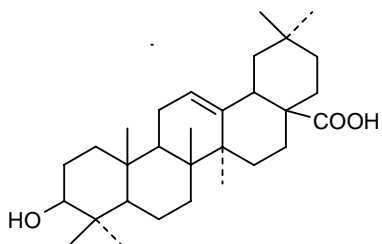


2.



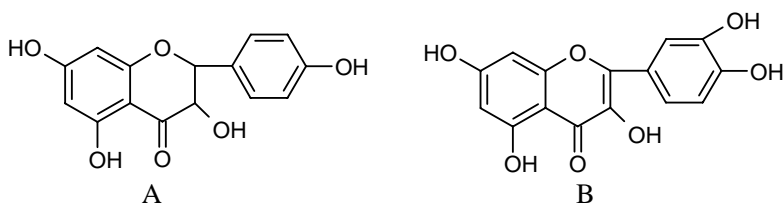
A

B



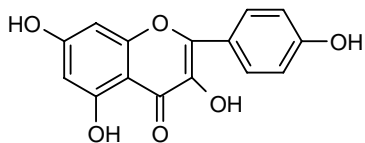
C

3.



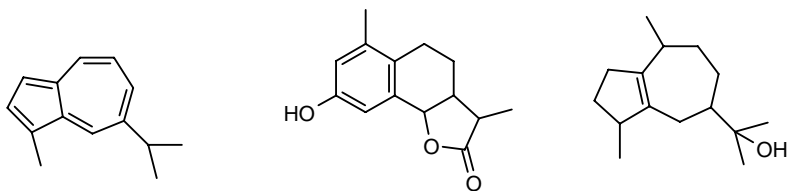
A

B



C

4.

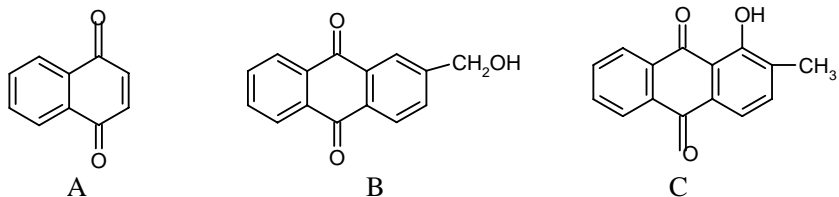


A

B

C

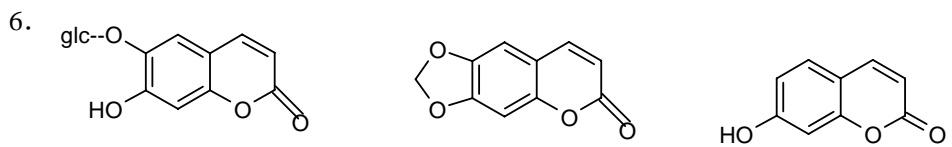
5.



A

B

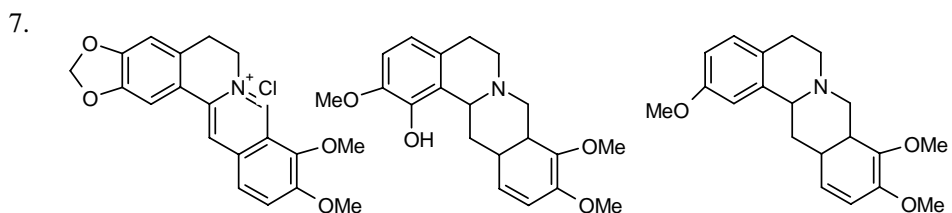
C



A

B

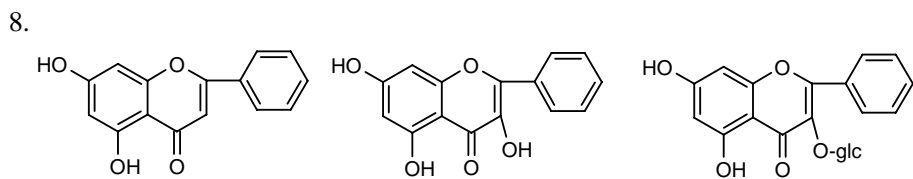
C



A

B

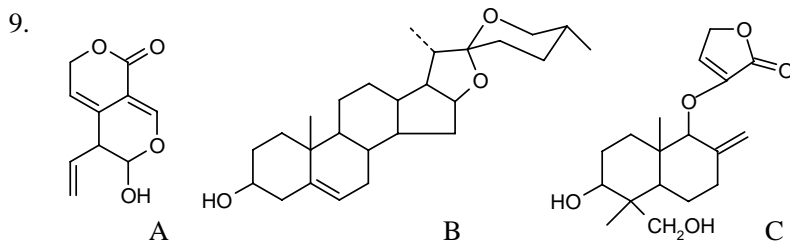
C



A

B

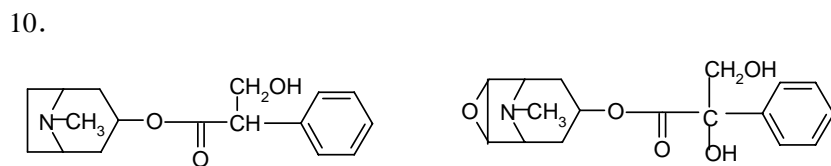
C



A

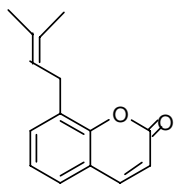
B

C



A

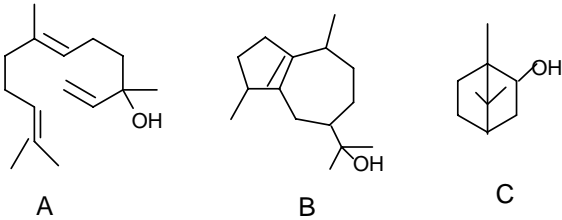
B



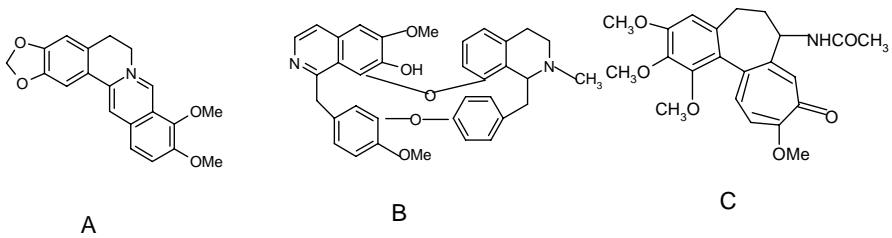
C

三、分析比较

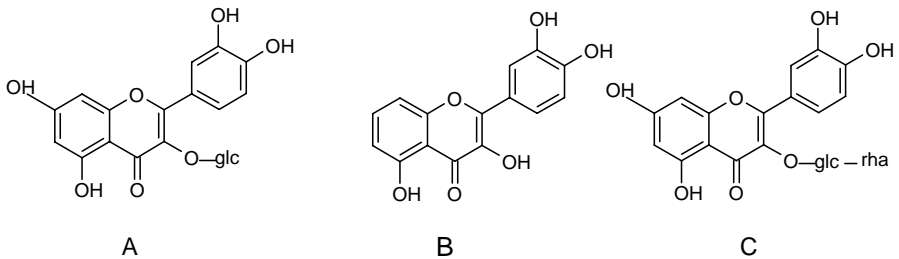
1. 在 2.5% AgNO₃ 制的硅胶TLC上用 CH₂Cl₂-CHCl₃-EtOAc-n-BuOH(45:45:5:4)展开, 其R_f值 () > () > ()



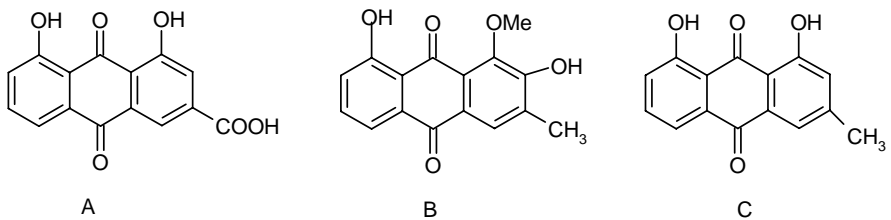
2. 碱性 () > () > ()



3. 用聚酰胺柱层析分离下列化合物, 以不同浓度含水乙醇梯度洗脱, 流出柱外的先后顺序为: () > () > ()

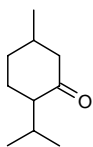


4.

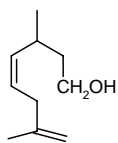


酸性: () > () > ()

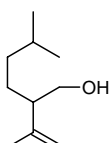
5. 沸点: () > () > ()



A

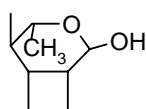


B

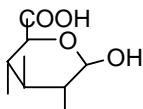


C

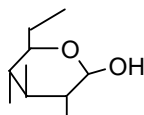
6. 纸层析鉴定下列化合物, 以n-BuOH-HAc-H₂O(4:1:5)上层展开, R_f值顺序为: () > () > ()



A



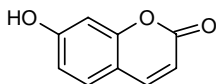
B



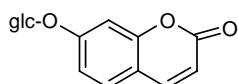
C

7. (A) 2,6-二去氧糖苷, (B) 葡萄糖苷, (C) 碳苷
其酸水解难易顺序为: 易 () > () > () 难

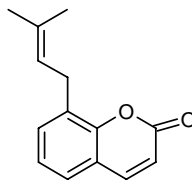
8. 用硅胶柱层析分离下列化合物, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 流出柱外的先后顺序为: () > () > ()



A

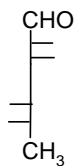


B

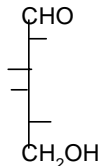


C

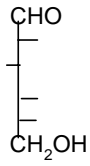
9. 写出下列三种糖的优势构象



A

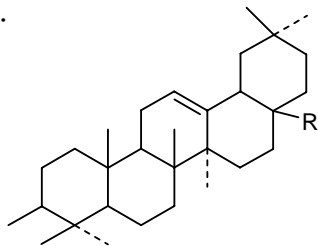


B



C

10.

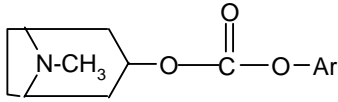


R=CHO, B=COOH, R=CH₂OH

其极性大小: () > () > ()

四、判断下列结构是否正确。

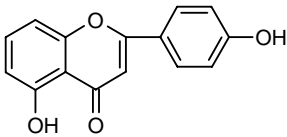
1. 生物碱 A 的碱性比 B 的碱性弱 ()



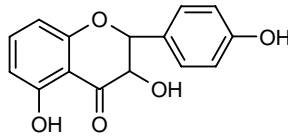
A R=COOHCH₃
B R=H

2. 某一中药的粗浸液，用生物碱沉淀试剂检查结果为阳性，可说明该中药中肯定含有生物碱。()

3. 化合物 C 的酸性比 D 的酸性强 ()



C

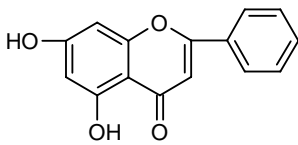


D

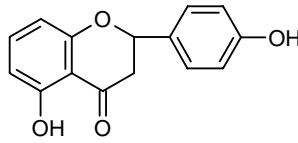
4. 黄酮苷类化合物比其苷元更易被聚酰胺吸附。()

5. 为了获得达玛烷型人参皂苷的真正皂苷元，常用 50%醋酸水解方法来实现 ()

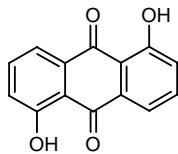
6. 黄酮类化合物 E 的 UV 光谱的峰带 I 比 F 的峰带 I 在长波处有吸收。()



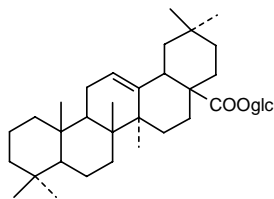
E

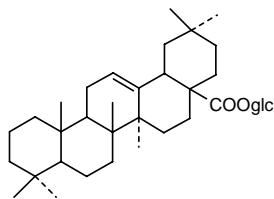


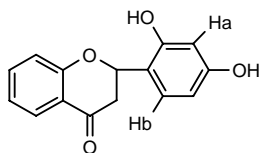
F

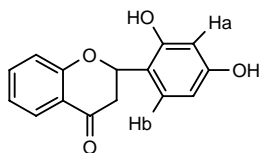


7. 化合物 ，其红外光谱图在 1650cm⁻¹ 附近处有两个羰基吸收峰 ()



8. 化合物  中羰基碳的化学位移因苷化位移的原因，比苷元羰基碳的化学位移值大，即 δ 值大 ()

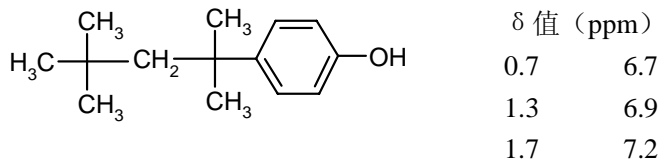


9. 化合物  中，质子 **Ha** 比 **Hb** 在较高场处有吸收 ()

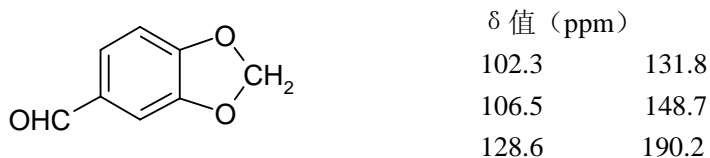
10. 所有含 N 的化合物其质谱上的分子离子峰的 m/z 皆为奇数 ()

五、简答题

1. 归属下列质子信号

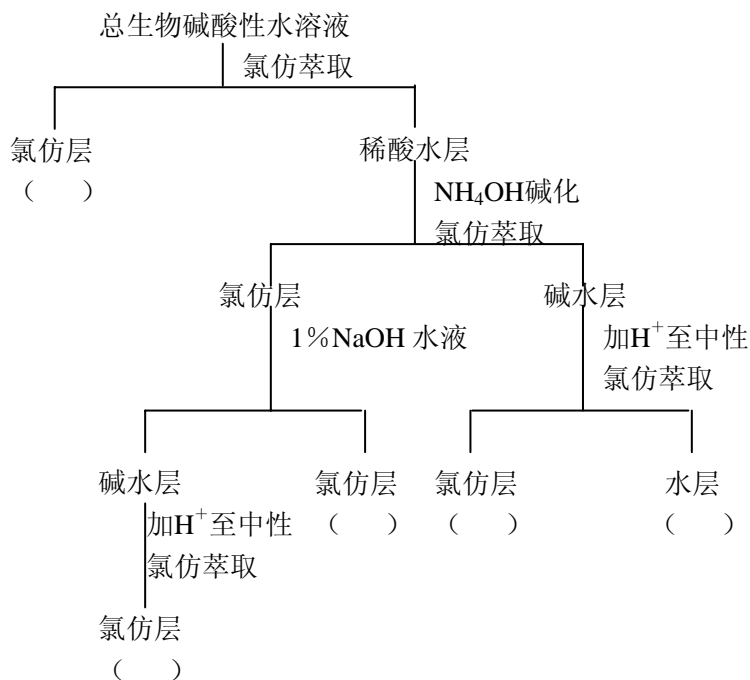


2. 归属下列碳信号

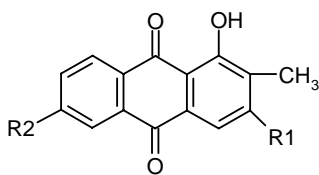


3. 确定苷键的构型有几种方法？并简要说明如何确定之

六、生物碱由于结构不同，对酸碱有机溶剂的溶解性能各异，可将其分为五类：1.弱碱性或近中性生物碱；2.酸性生物碱；3.酚性生物碱；4.非酚性生物碱；5.水溶性季胺碱。利用下法可将这五类生物碱相互分离，试将各类生物碱的代号填写在下列工艺中的适当位置

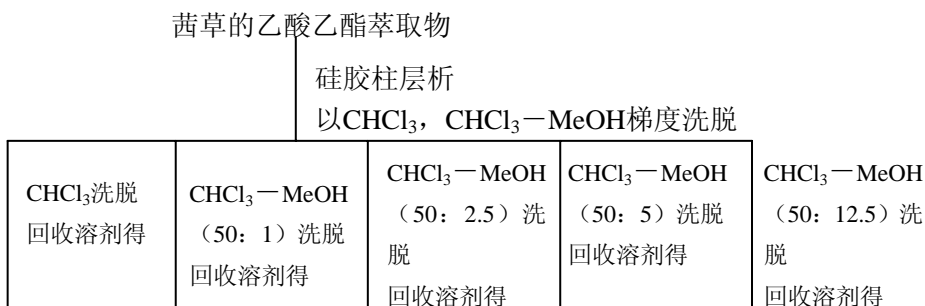


七、从常用中药茜草中分得 A、B、C、D、E 五个化合物，其结构为：



- A. R₁=R₂=H
- B. R₁=R₂=OH
- C. R₁=-O-(6'-OAc)glc, R₂=OH
- D. R₁=-O-(6'-OAc)glc $\xrightarrow{2'}$ rham, R₂=OH
- E. R₁=-O- glc $\xrightarrow{2'}$ rha, R₂=OH

其分离方法如下所示，请将各化合物代号填入适当的括号中。



() () () () ()

八、某一天然产物，其分子式为C₁₆H₁₄O₆。该化合物的FeCl₃反应及HCl-Mg粉反应呈阳性，其UV光谱 276 和 312nm处有最大吸收，当加入NaOAc

后测得的UV光谱 276nm的吸收向长波移动 30nm；但加入AlCl₃ 后测得的UV光谱 276, 312nm处的最大吸收未向长波移动。其¹H-NMR及¹³C-NMR (δ aceton-d₆, TMS内标) 数据如下，试推测该天然产物的平面结构，并归属各质子信号。

¹ H-NMR	¹³ C-NMR	
2.7(1H,dd,J=16.0,4.0Hz)	43.1(t)	118.1(s)
3.1(1H,dd,J=16.0,12.0Hz)	57.0(q)	128.7(d)
3.7(3H,S)	75.5(d)	156.1(s)
5.7(1H,dd,J=12.0,4.0Hz)	95.0(d)	156.8(s)
6.1(1H,d,J=2.5Hz)	96.0(d)	159.0(s)
6.2(1H,d,J=2.5Hz)	103.1(s)	160.2(d)
6.4(1H,d,J=2.0Hz)	104.0(d)	162.4(s)
6.5(1H,dd,J=8.0,2.0Hz)	107.9(d)	198.4(s)
7.3(1H,d,J=8.0Hz)		

九、某一蒽醌化合物，其光谱分析结果如下：红外显示结构中有一个缔合羰基和一个非缔合羰基，质谱给出分子离子峰的m/z为 270，其¹H-NMR (δ DMSO-d₆, TMS内标) 的数据为：

2.2 (3H,S), 7.2(1H,dd,J=8.0,2.0Hz), 7.4(1H,S), 7.5(1H,d,J=2.0Hz), 8.1(1H,d,J=8.0Hz)

¹³C-NMR谱上未显示出邻二酚羟基的结构特征。试推测该蒽醌类化合物的可能结构，并归属质子信号。

十、判断题

1. 冬虫夏草为冬虫夏草菌寄生在蝙蝠蛾越冬幼虫体上的子座与虫体的复合体 ()。
2. 鹤草芽为龙牙草带短小根茎的冬芽，含灭绦虫有效成分鹤草酚。()
3. 松香为松科植物的地下根茎 ()
4. 麻黄的药用部分为麻黄科植物，木贼麻黄的干燥根 ()
5. 药用大黄以新采制的为佳，因为新采收的大黄中有效成分蒽醌类含量高 ()
6. 鹿茸为鹿科动物梅花鹿，雄鹿未骨化密生茸毛的幼角 ()
7. 太子参为五加科植物人参的幼小根 ()
8. 当归主要含挥发油成分，其中正丁烯内酯有特殊香气 ()

十一、解答题

1. 明甘草的原植物、药用部分及主要功效。
2. 五味子的原植物、药用部分及主要有效成分

综合试题三

一、 选择题

(一) 单项选择题

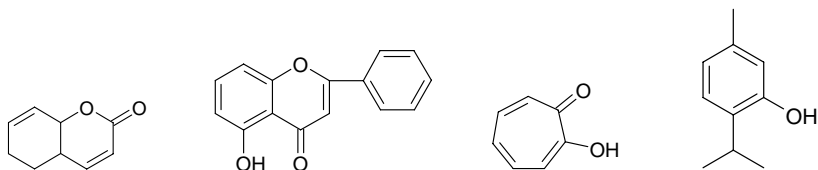
1. 下列化合物中酸性最强的为:

①

②

③

④



2. 下列苷最易水解的是:

① 2-氨基糖 ② 2-去氧糖苷 ③ 2-羟基糖苷 ④ 6-去氧糖

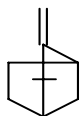
3. 下列强心苷的通式

① 苷元-(2, 6-去氧糖) x-(D-葡萄糖) y

② 苷元-(6-去氧糖) x-(D-葡萄糖) y

③ 苷元-(D-葡萄糖) y

④ 苷元-(D-葡萄糖) x-(6-去氧糖) y



4. 盐酸加成, 生成异氯化龙脑的反应机理为

①Wagner-Meerwein 重排

②Fries 重排

③Wessely-Moser 重排

④Cope 重排

5. 强心苷不适宜的剂型是:

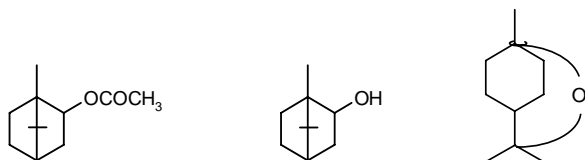
① 糖浆剂 ②冲剂 ③ 注射剂

6. 下列化合物沸点最高的是

①

②

③



7. 水解人参皂苷Rb₁, 欲得到原构型的苷元 20(S)-人参二醇, 所采用的水解方法为:

①Hofmann 降解 ②Emde 降解 ③Smith 降解 ④酸水解

2. 属于甾体化合物的是

- ①四环三萜皂苷 ②胆酸类 ③强心苷类 ④四环二萜类 ⑤五环三萜皂苷

3. 能以“碱溶酸沉”法提取的成分

- ①甾体皂苷 ②酸性皂苷 ③酯皂苷 ④有机酸 ⑤植物甾醇

4. 甾体皂苷类具有的检识反应是

- ①醋酐-浓硫酸反应 ②异羟肟酸铁反应 ③碱性 3,5-二硝基苯甲酸试剂反应 ④溶血试验 ⑤咕吨氢醇反应

5. 不具有挥发性的是

- ①丁香油 ②花生油 ③八角茴香油 ④薄荷油 ⑤棉子油

6. 不与可水解鞣质产生沉淀的

- ①溴水 ②三氯化铁 ③石灰水 ④蛋白质 ⑤氨基酸

7. 水溶性成分是

- ①薯蓣皂苷 ②甘草苷 ③洋地黄毒苷 ④环烯醚萜苷 ⑤萜类

8. 甲-I型强心苷与乙-II型强心苷区别反映有

- ①醋酐-浓硫酸反应 ②Baljet反应 ③Salkowski反应 ④三氯化铋反应 ⑤咕吨氢醇反应

9. 以强心苷为主要有效成分的药材是

- ①桔梗 ②柴胡 ③杠柳 ④满山红 ⑤福寿草

10. 皂苷与胆甾醇结合成难溶性复合物, 这一性质不适于

- ①皂苷的提取 ②皂苷的分离精制 ③甾体化合物中C₃-OH构型的判断 ④甾体化合物中C₃-OH差向异构体分离 ⑤甾体皂苷与三萜皂苷分离

(三) 多项选择题

1. 甾体皂苷元的基本结构特点

- ①具有环戊烷骈多氢菲结构 ②27个碳 ③30个碳 ④C₁₇位连接8-10碳脂肪链 ⑤分子中有C₃-OH

2. 挥发油的组成复杂, 按化学结构可分成以下几类

- ①脂肪族 ②甾族 ③芳香族 ④萜类及其含氧衍生物 ⑤含硫、氮的衍生物

3. 提取挥发油的方法有

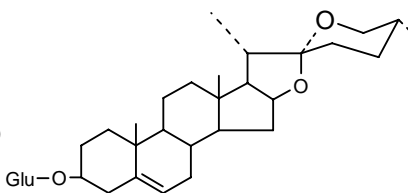
- ①蒸馏法 ②分馏法 ③低沸点乙醚浸提 ④压榨法 ⑤升华法

4. 与咕吨氢醇成负反应的是

- 甲-I型强心苷 ②甲-II型强心苷 ③甲-III型强心苷 ④乙-I型强心苷 ⑤乙-II型强心苷

5、下列叙述正确的是

- ① 溶血试验 (+)
- ② 醋酐-浓硫酸反应 (+)
- ③ 泡沫实验 (+) ④Molisch 反应 (+)
- ⑤ 具有旋光性



6、除去中草药中的鞣质常用的方法有

- ①热处理法 ②石灰法 ③明胶沉淀法 ④醋酸铅沉淀法 ⑤聚酰胺吸附法

7、使偏振改变方向的有

- ①阿托品 ②芦丁 ③延胡索乙素 ④强心苷 ⑤皂苷

8、欲使强心苷上所有酰基均水解掉，可采用

- ①碳酸氢钠 ②氢氧化钠 ③氢氧化钾 ④氢氧化钡 ⑤氢氧化钙

9、Feigl 反应呈阳性的成分

- ①苯醌 ②环酮 ③萘醌 ④菲醌 ⑤蒽醌

10、植物甾醇在植物界分布很广，中药中较重要的植物甾醇有

- ① β -谷甾醇 ② γ -谷甾醇 ③豆甾醇 ④菠甾醇 ⑤胆甾醇

11、氨基酸类通用显色试剂为

- ①氨水 ②茚三酮试剂 ③吲哚醌试剂 ④氯化铝试剂 ⑤Fehling 试剂

12 常用的胆汁酸显色剂有

- ①磷钼酸 ②30%浓硫酸 ③碘 ④乙酐-浓硫酸 ⑤茴香醛浓硫酸

13、高等动物胆汁中，通常发现的胆汁酸是含 24 个碳原子的胆烷酸衍生物，如

- ①胆酸 ②石胆酸 ③去氧胆酸 ④鹅去氧胆酸 ⑤ α -猪去氧胆酸

14、可供评价挥发油品质的理化指标有

- ①折光率 ②酸值 ③比重 ④皂化值 ⑤酯值

15、随水蒸气蒸馏的中草药化学成分有

- ①小分子苯醌 ②小分子游离香豆素 ③小分子萘醌 ④液态、小分子生物碱
- ⑤精油

二、填空

1、精制皂苷，可将粗皂苷溶于甲醇，加入_____或_____等溶剂，皂苷即可沉淀析出。也可利用与_____生成难溶于醇的分子复合物而沉淀，将复合物沉淀用_____、_____、_____顺次洗涤，除去_____、_____、_____后，干燥，于索氏提取器中，用乙醚提取，提取筒中的残留物即为较纯的皂苷。

2、地黄、玄参、栀子等生药会变黑色,是由于这些药含_____类成分所致。

3、毛花洋地黄中的毛花洋地黄苷甲、乙、丙属于_____苷,西地兰是由_____脱去_____而得,属于_____苷。

4、供试药材的水提取液 氯化钠-明胶试液 白色沉淀,表明含有_____过滤(定量)

除去沉淀后的滤液, 三氯化铁液 兰紫色,表明含有_____。

5、挥发油中存在的萜类成分主要是_____和_____及其_____。

6、某些挥发油在低温条件下,析出固体成分,此固体习称为_____。

7、用酸水解皂苷以获得苷元时,应注意的问题有

①_____ ②_____。

8、皂苷元结构用旋光谱鉴定,可推测_____。

9、甘草酸、甘草甜素、甘草次酸三者的关系是_____。

三、是非题

1、苷类多无色,如苷元部分有特殊结构者,则使苷具颜色。()

2、强心苷与皂苷都比较稳定,不易受酸碱的影响。()

3、皂苷的水溶液可以和一些金属盐类如铅盐、钡盐、铜盐等产生沉淀,此性质可用于皂苷的提取分离。()

4、挥发油经常与日光及空气接触,可氧化变质,使挥发油比重增加,颜色变深,甚至树脂化。()

5、一中草药醇浸液,加明胶-氯化钠试剂产生沉淀,则该药含有鞣质成分。()

6、Kedde 试剂和 Baljet 试剂主要用来鉴别乙型强心苷类。

7、与 3、5 一二硝基苯甲酸试剂呈红色反应者,即含甲型强心苷。()

8、K·K 反应及咕吨氢醇试剂主要用来鉴别 α -氨基糖。()

9、中草药中所含挥发油系混合物,其香味成分主要是萜类。()

10、蟾酥的强心作用并非由于它含有强心苷成分。()

四、分别解释下列实验现象并作出合理推测

1、某生药的水提取液,遇 FeCl_3 试剂呈深兰色。取适量水提取液加盐酸-甲醛煮沸,生成黄色沉淀,冷后过滤,滤液加醋酸钠中和后,对 FeCl_3 试剂不再呈兰色。

2、测定 A、B 两种精油的醇溶性, A 用 5 倍量 (V/V) 70% 乙醇可溶,而 B 需 95% 乙醇 5 倍量才能溶解。

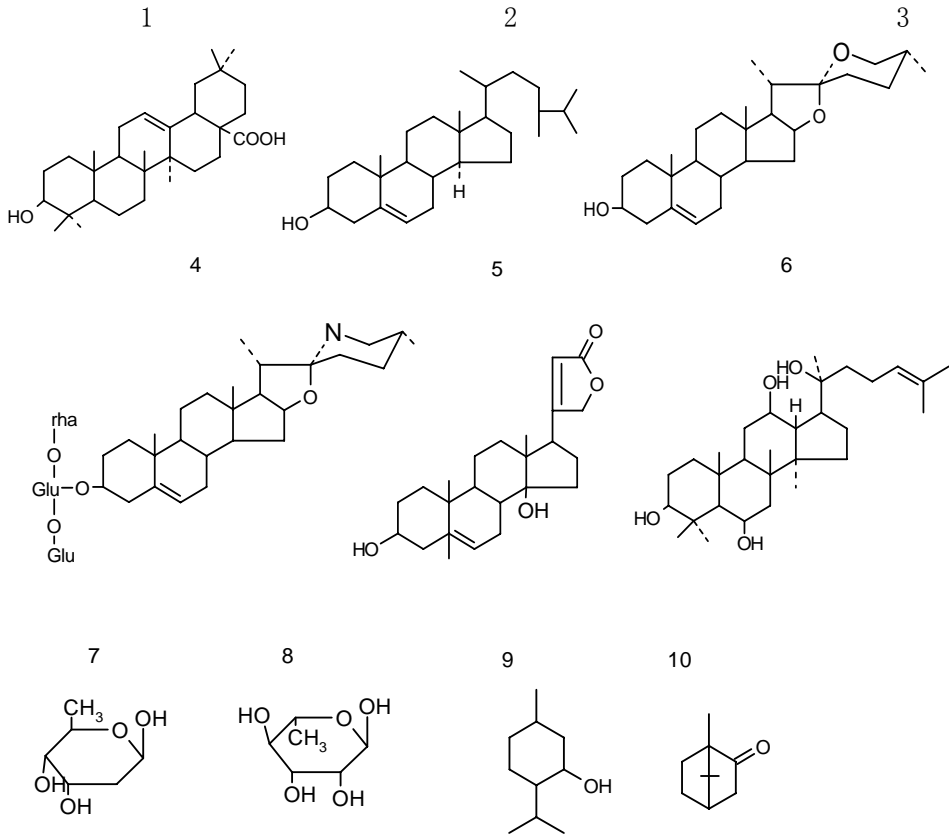
3、一皂苷经 NH_4OH 处理后,生成葡萄糖和另一种次生皂苷。

3.

4、水煎煮柴胡粗粉，未沸腾即溢出容器。

5、葡萄糖无毒性，但与甲型强心苷元形成单糖苷时，却较苷元之毒性增加。

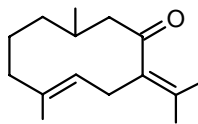
五、写出下列化合物的名称与类别。(10分)



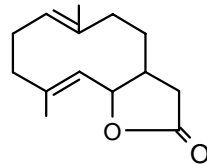
六、用所学方法（化学或物理方法）区别下列各组化合物。

1.

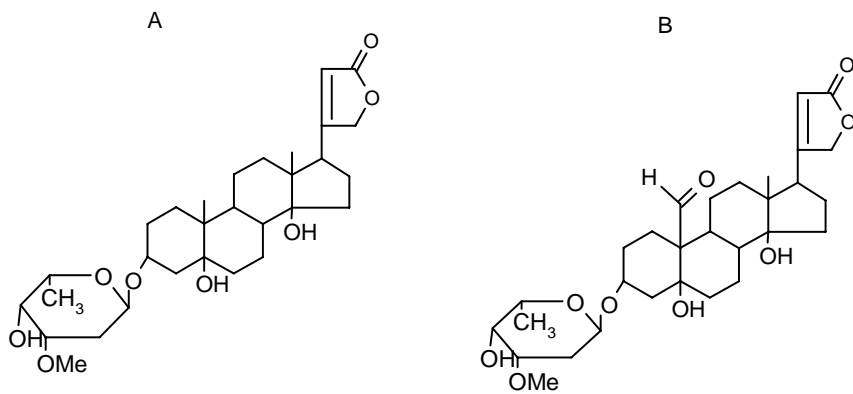
A



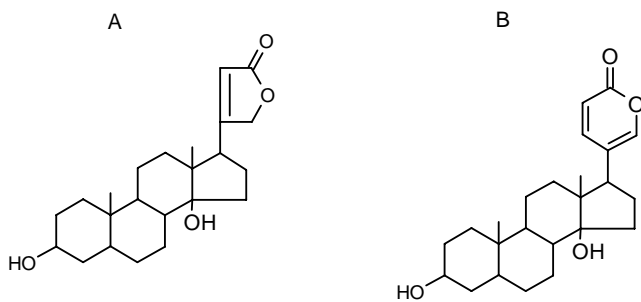
B



2.

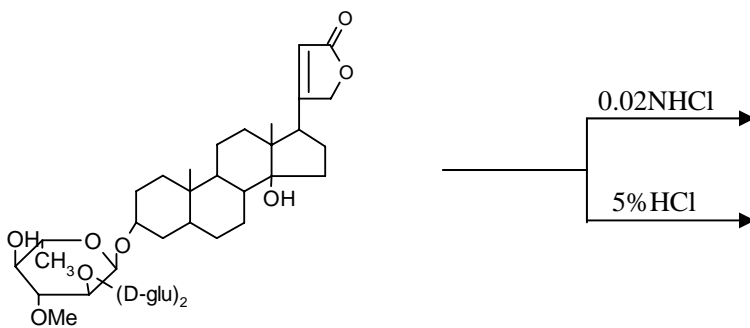


3.



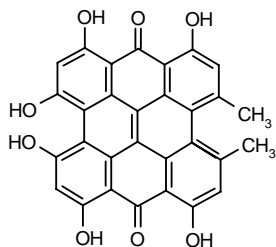
七、简答题

1、将黄花夹竹桃苷 B 分别用 0.02N HCl 和 5% HCl 进行水解,若能水解,请写出水解产物(结构式或名称表示)。

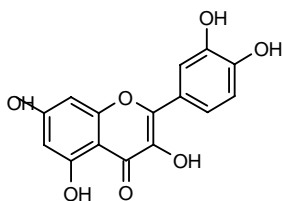


**中国药科大学攻读硕士学位研究生入学考试
天然药物化学试题**

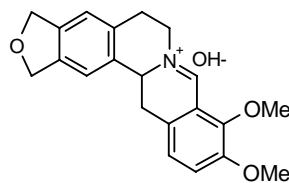
一、请将下列化合物的结构式和英文名称的代号配对，并说明各化合物的结构类型及主要活性（20%）：Epigallocatechin-3-gallate(1)、Berberine(2)、Hypericin(3)、Isomengiferin(4)、Clycyrhizin(5)、Quercetin(6)、Gastrodin(7)、Anisodamine(8)、Silybin(9)、l-bomeol(10)。



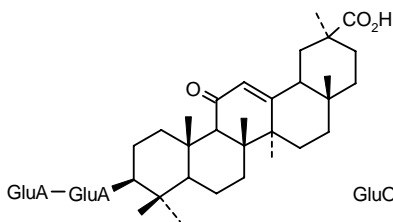
A



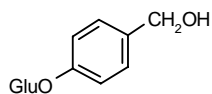
B



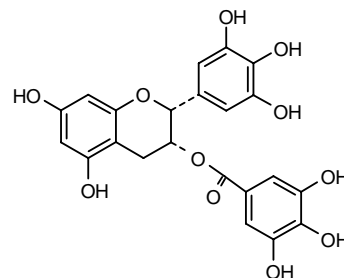
C



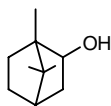
D



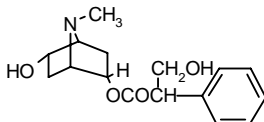
E



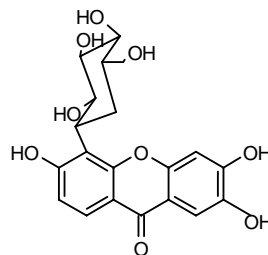
F



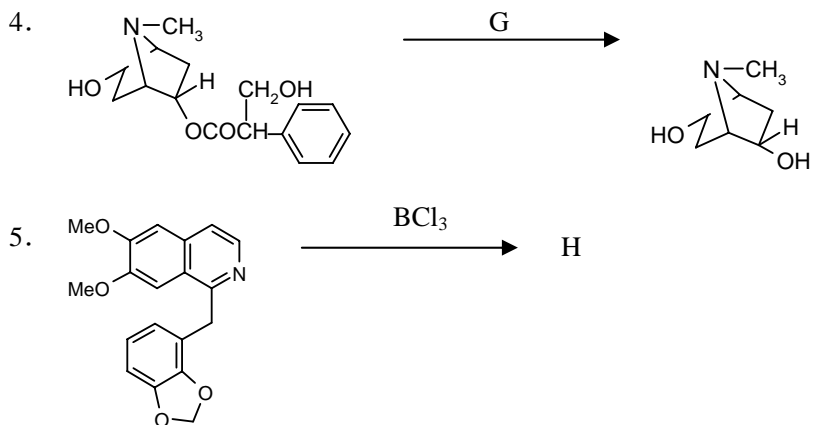
G



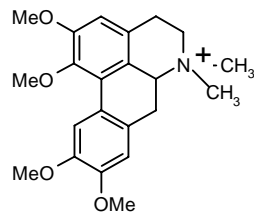
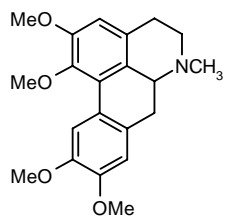
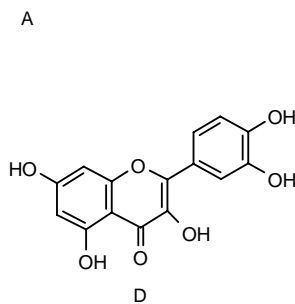
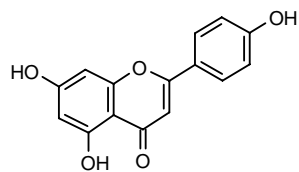
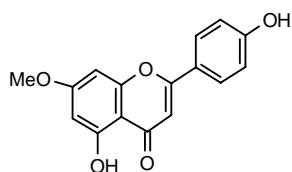
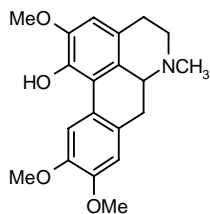
H



I

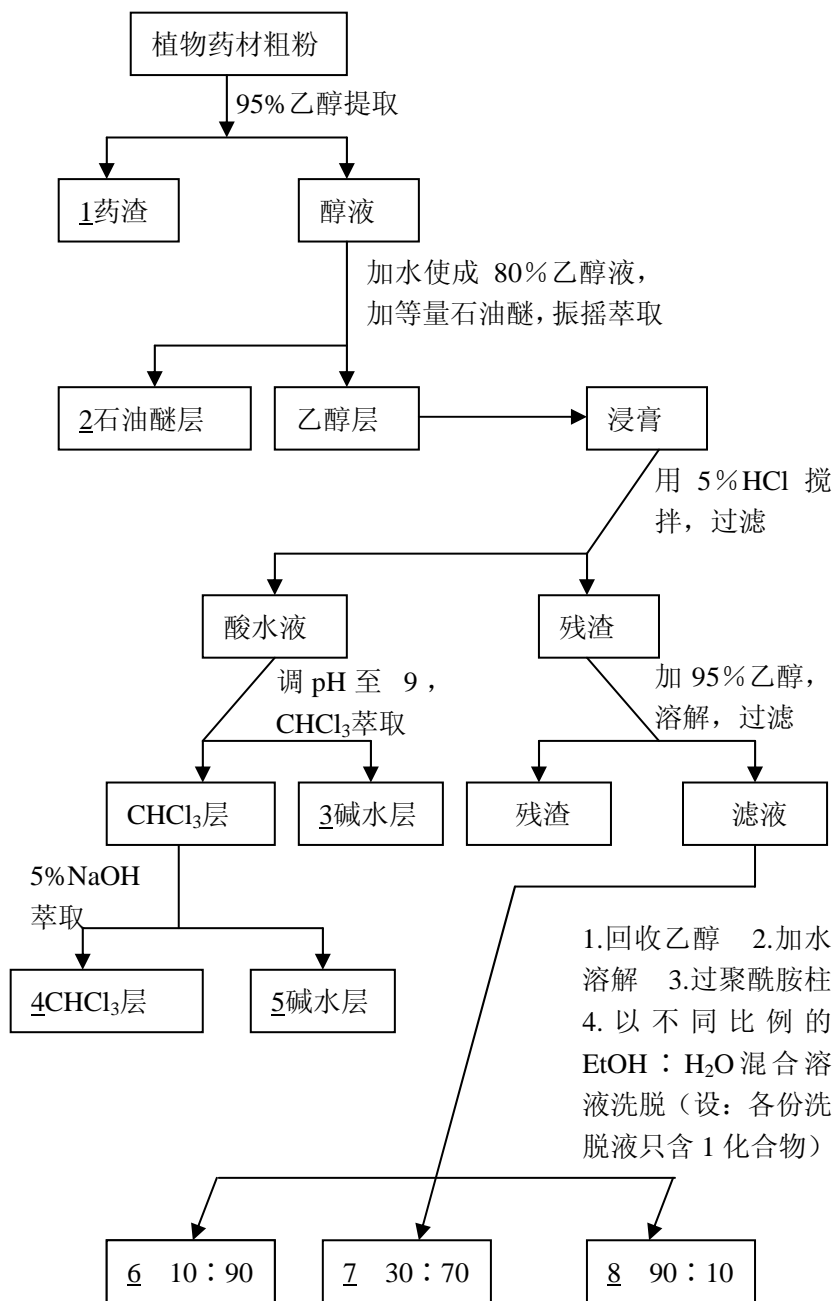


五、某植物药材含有以下化合物，用分离流程示意图图示提取、分离过程。请判断各化合物在分离流程示意图中的位置（也就是将每个化合物的英文代号与分离流程示意图上的阿拉伯数字代号配对）：



叶绿素
G

纤维素
H



分离流程示意图

六、从某植物的根中，分离到一化合物单体 A，其理化性质和波普数据如下述，请依据之推导化合物 A 的化学结构：

化合物 A $C_{25}H_{78}O_{11}$ ，m.p.244 $^{\circ}C$ (Et₂O)，EI-MS m/z 504(M⁺），

358(100%), 357.315(10%), 196(20%), 168(18%), 135(45%), 132(15%), 107(16%)。Mg-HCl试验和Molish实验都为正性反应。I.R. ν (cm^{-1}):2865,1658,1600,1535,1205,1130,870.化合物A的UV、H-NMR数据见表1、表2和表3:

将化合物A用0.2N的HCL在水浴上加热水解1小时经后处理得化合物B和一个单糖(1-rahmnose).化合物B, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$, EIMS m/z :358(M^+ 100%),357(85%),315(10%),196(20%),168(18%),135(45%),132(15%),107(16%),化合物B的UV、H-NMR数据见表3。

将化合物B用KOH+MeOH进行降解,得3,6-dihydroxy-2,4-dimethoxy-acetooohenone($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$)和p-methoxybenzoic acid.

表1.化合物A和B的UV (λ max,nm)

溶剂 (+位移试剂)	(化合物A)	(化合物B)
MeOH	352 260	346 252
(+AlCl ₃ /HCl)	350 260	373 252
(+AlCl ₃)	357 262	--- ---
(+NaOMe)	350 260	345 250
(+NaOAc)	352 265	346 250

表2 化合物A和B的¹H—NMR (270MHzCDCl₃)

化合物A δ (H数, 峰形, J (Hz))	化合物B δ (H数, 峰形, J (Hz))	备注: 化合物B的个别峰可能未显示。
3.80(3H,s)	3.80(3H,s)	
3.88(3H,s)	3.86(3H,s)	
3.92(3H,s)	3.92(3H,s)	
4.00(3H,s)	3.98(3H,s)	
6.65(1H,s)	6.42(1H,s)	
7.20(2H,d,J=8.5Hz)	7.20(2H,d,J=8.5Hz)	
7.80(2H,d,J=8.5Hz)	7.80(2H,d,J=8.5Hz)	
4.63(1H,br,s)		
1.23(3H,m)		
糖上其他 ¹ H数据略		

表3 化合物A的¹³C-NMR(100MHzDMSO-d₆):

δ (ppm), 峰形	δ (ppm), 峰形
177.7.s	120.7.s

160.4.s	116.6.d
157.2.s	115.6.d
155.0.s	105.5.s
152.0.s	94.5.d
148.2.s	62.0.a
134.6.s	60.9.a
132.4.s	59.7.a
127.8.d	58.9.a
127.7.d	其他 ¹³ C数据略

沈阳医药大学 1997 年硕士学位研究生入学考试《天然药物化学》 试题

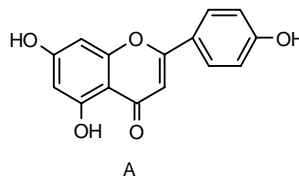
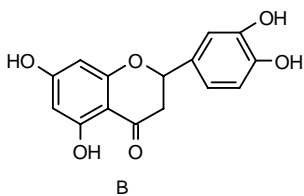
一、简答题

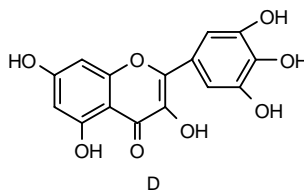
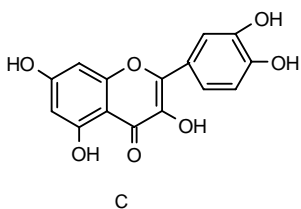
1. 天然产物生物合成途径中常见的复合途径有哪几种？
2. 天然药物或中药可能以哪三种形式入药？
3. 写出下列常见符号所代表中文的名称或方法：

CCD DCCC HPLC HSCCC GC RPPC SephadexLH-20
ORD 2D-NMR GC-MS TLC FAB-MS

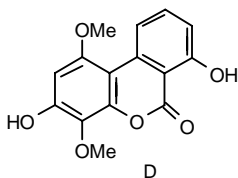
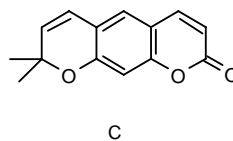
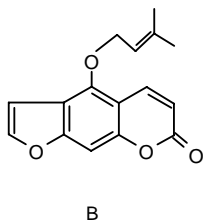
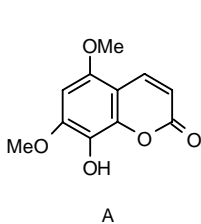
二、选择题（将正确答案的代号填在题后的括号内）

1. SephadexLH-20 适于在（ ）中应用。
A. 环己烷 B. 甲醇 C. 正己烷 D. 石油醚
2. 过碘酸裂解法（又称 Smith 裂解法）试剂组成为（ ）。
A. HOAc B. HCl、t-BuOH C. FeCl₃ D. IO₄⁻ BH₄⁻ H⁺
3. 萘类化合物的生物合成途径为（ ）途径。
A. 氨基酸 B. 甲戊二羟酸 C. 莽草酸 D. 醋酸-丙二酸
4. Sephadex LH-20 分离下列黄酮类化合物时（MeOH 为溶剂），最先洗脱下来的是（ ）。

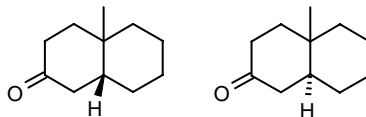




5. 无色亚甲蓝显色反应可用于检识 ()。
- A. 蒽醌 B. 香豆素 C. 黄酮类 D. 萘醌
6. 利用香豆素易升华的性质, 采用蒸馏法使之不挥发性成分分离, 但下列 () 不易采用此方法。

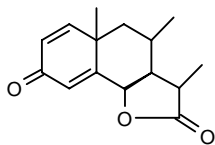


7. 生物碱沉淀反应是利用大多数生物碱在 () 条件下, 与某些沉淀试剂反应生成不溶性复盐或络合物沉淀。
- A. 酸性水溶液 B. 碱性水溶液 C. 中性水溶液 D. 亲脂性有机溶剂
8. 五加科植物人参中含有多种人参皂苷, 绝大多数属于 () 四环三萜。
- A. 羊毛甾烷型 B. 葫芦烷型 C. 达玛烷型 D. 原萜烷型
9. 检查 2, 6 二去氧糖的颜色反应为 () 反应。
- A. Keller-Kiliani B. legal C. Liebermann-Burchard D. Molish
10. 化合物可用 () 方法解决立体化学问题。
- A. 质谱法 B. 紫外光谱法
C. 红外光谱 D. 旋光光谱

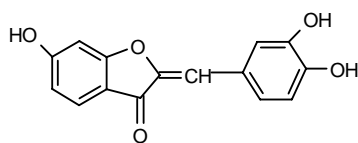


三. 指出下列化合物结构类型的一、二级分类：

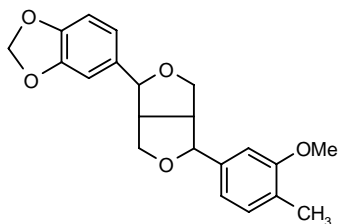
1.



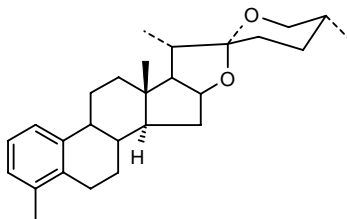
2.



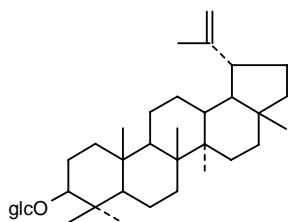
3.



4.

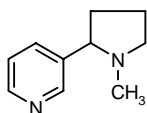


5.

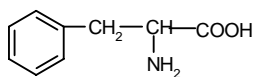


四. 用化学方法区别下列各组化合物：

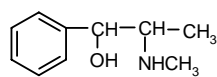
1.



A

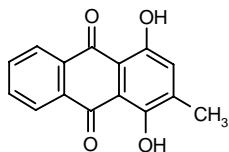


B

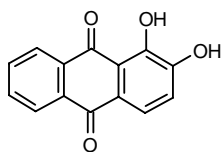


C

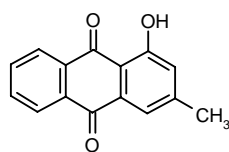
2.



A



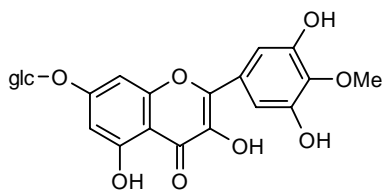
B



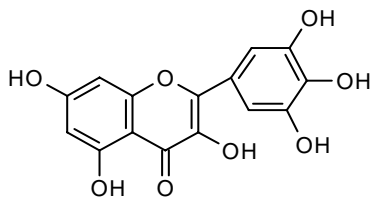
C

五. 分析比较:

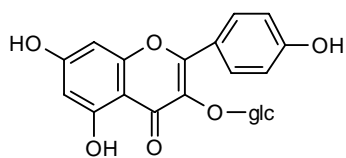
1. 下列黄酮化合物用聚酰胺色谱分离时, 以含水甲醇洗脱, 请在括号内填写被洗脱的先后顺序: () > () > () > () > ()



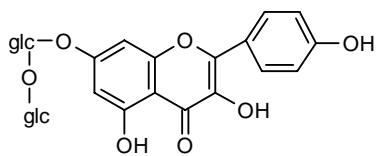
B



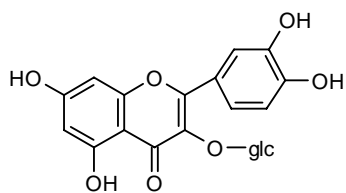
A



C

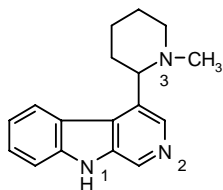


D

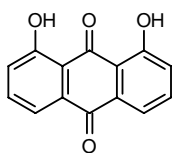


E

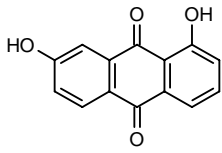
2. 指出结构中氮原子的碱性顺序: () > () > ()



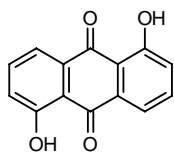
3. 指出下列化合物的酸性大小：() > () > ()



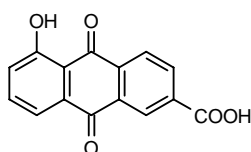
A



B

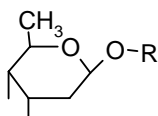


C

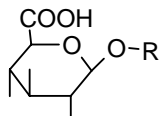


D

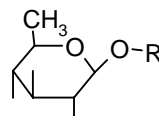
4. 下列几种苷在进行酸催化水解时，水解易难顺序应为：() > () > ()



A

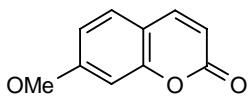


B

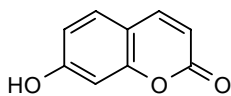


C

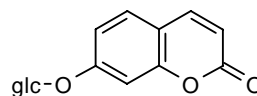
5. 用硅胶柱色谱分离下列化合物，以CHCl₃-MeOH梯度洗脱，其流出柱外的先后顺序为：() > () > () > ()



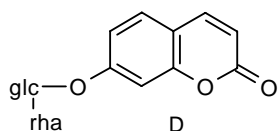
A



B



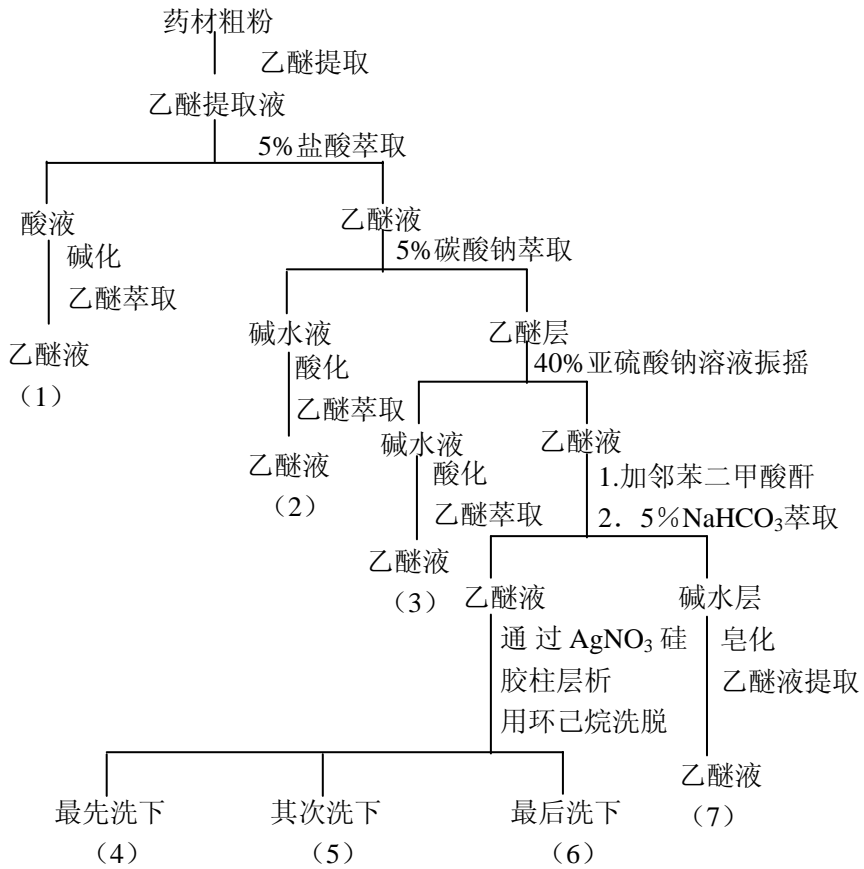
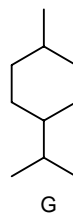
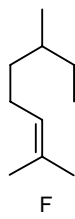
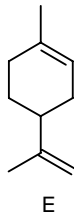
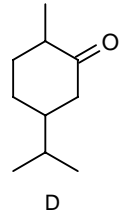
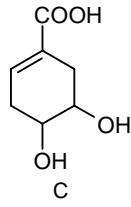
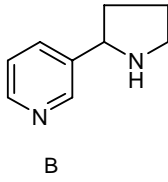
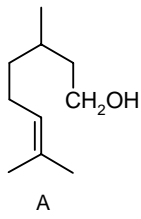
C



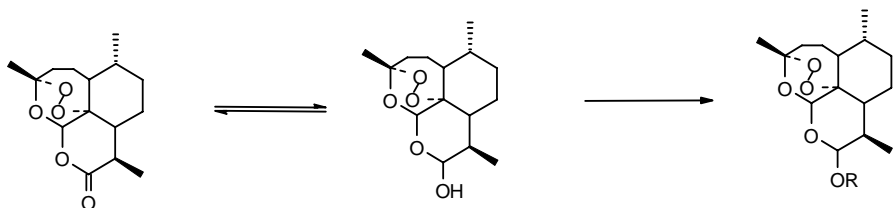
D

六. 提取分离:

现设计下列分离程序, 试将各成分填入适宜的括号内。



七. 完成下列反应 (填上反应箭头所用试剂或反应条件) 5分



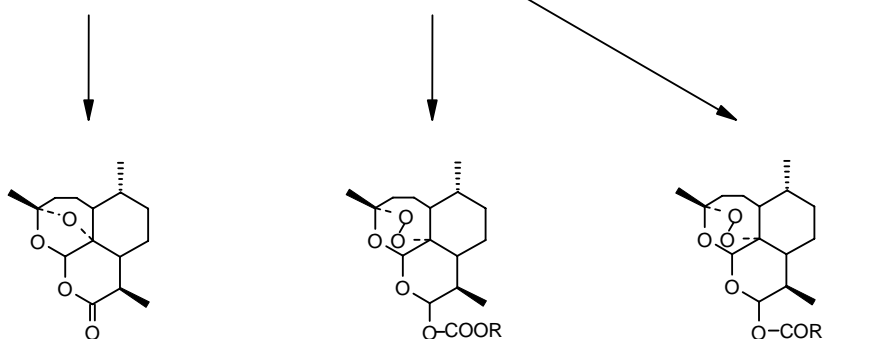
青蒿素 (I)

还原青蒿素 (III)

烷化还原青蒿素 (IV)

比 I 强 1 倍

比 I 强 14 倍



氢化青蒿素 (II)

烷氧甲酰化还原青蒿素 (VI)

酰化还原青蒿素 (V)

抗疟活性消失

比 I 强 28 倍

比 I 强 14 倍

八. 结构鉴定: 19分

从窄叶兰花中分离得到一黄色结晶 (I), 盐酸镁粉反应显红色, Molish 反应阳性, FeCl_3 反应阳性, ZrOCl_2 反应呈黄色, 但加入枸橼酸后黄色褪去。IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$: 3520, 3470, 1660, 1510, 1270, 1100~1000, 840。(I) 的 UV λ_{nm} 如下:

MeOH	252	267	346
NaOMe	261	399 (5 分钟无变化)	
AlCl_3	272	426	
$\text{AlCl}_3 / \text{HCl}$	260	274	357 385
NaOAc	254	400	
$\text{NaOAc} / \text{H}_3\text{BO}_3$	256	378	

(I) 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-d}_6, \text{TMS}$) δ ppm:

7.4 (1H, d, J=8Hz), 6.9 (1H, dd, J=8Hz, 3Hz), 6.7 (1H, d, J=3Hz), 6.6 (1H, d, J=2Hz), 6.4 (1H, d, J=2Hz), 6.38 (1H, s), 5.05 (1H, d, J=7Hz) 其余略。

(I) 酸水解后检出 1M 葡萄糖和苷元, 苷元的分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, 加

NaOAc峰带 II 向红位移 12nm。试回答下列各问：

- (1) 该化合物为_____ 根据_____
- (2) 是否有 C-3 羟基 _____ 根据_____
- (3) 苷键构型为_____ 根据_____
- (4) 是否有邻二羟基 _____ 根据_____
- (5) 写出 (I) 的结构式，并在结构上注明母核上质子的归属。

九. 结构鉴定 20 分

从 *Paeonia moutan* Sim 植物的根皮中分得一化合物，分子式： $C_9H_{10}O_3$ ，3% $FeCl_3$ 乙醇液显蓝绿色，氢谱中 6.40~6.44ppm 为 2 个氢质子信号，分别与 3.82ppm 3H 信号有 NOE 增益，试根据以下波谱图推断出结构，并写出详细推导过程。

