

医院分级管理参考用书
医学继续教育参考用书

医学临床“三基”训练 药师分册

第一版

吴钟琪 总主编
潘清平 刘平安 主 编

CIS
PUBLISHING & PRINTING

湖南科学技术出版社



首次推出医院药师、
药学院学生专用书

医院分级管理参考用书
医学继续教育参考用书

医学临床“三基”训练

药师分册

第一版

图书在版编目(CIP)数据

医学临床“三基”训练. 药师分册 第一版/吴钟琪总主编, 潘清平, 刘平安主编. — 长沙:湖南科学技术出版社, 2011. 12

医院分级管理参考用书 医学继续教育参考书
ISBN 978-7-5357-7008-0

I. ①医… II. ①吴…②潘…③刘… III. ①临床医学—教学参考资料②药理学—教学参考资料 IV. ①R4
中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第282700号

医院分级管理参考用书

医学继续教育参考用书

医学临床“三基”训练 药师分册 第一版

总主编: 吴钟琪

主 编: 潘清平 刘平安

策划编辑: 邹海心 石 洪

文字编辑: 唐艳辉

出版发行: 湖南科学技术出版社

社 址: 长沙市湘雅路276号

<http://www.hnstp.com>

邮购联系: 本社直销科 0731 - 84375808

印 刷: 湖南省众鑫印务有限公司

(印装质量问题请直接与原厂联系)

厂 址: 长沙县榔梨镇工业园

邮 编: 410129

出版日期: 2012年1月第1版第1次

开 本: 880mm×1230mm 1/32

印 张: 8

字 数: 290000

书 号: ISBN 978-7-5357-7008-0

定 价: 18.00元

(版权所有·翻印必究)

前 言

《医学临床“三基”训练》一书自1992年第1版出版发行以来，一直受到各级医院广大医务人员和医学院校师生的支反封建，也是医院分级管理“三基”训练主要用书。随着医改的深入，医院分级管理越来越细分，药师亦逐步纳入管理体系，临床用药亦日趋规范。为了完善“三基”训练系列，也为了提高医院各级药学专业技术人员的基本素质与专业水平，受湖南科学技术出版社的委托，我们组织相关专家编纂此分册，以帮助药学从业人员复习和考试。

本分册涉及5门学科，并以最新全国通用教材为编写依据。本分册在突出重点、难点及准确答疑的同时，兼顾学科的系统性，对于药学从业人员深刻领会各学科知识点，掌握重点、难点，正确解答各种题型，富有切实的指导意义。

在编写过程中，各学科知识点由基本知识问答和自测试题两部分组成，问答题部分采取问答、陈述、列表说明的编写形式。自测试题部分，由选择题、是非判断题、填空题、名词解释题、简答题组成。

自测试题中选择题A、B、X型题的答题方法如下：

A型选择试题即最佳回答题，是最常用的选择型考题。它由1个叙述主体和5个备选答案组成。答案中只有1个是最恰当的，其余4个答案均为干扰答案。干扰答案可以完全不正确，也可部分正确，但不是最佳选择答案，应试者应从中选择一个最佳答案。

例：下列溶剂溶解范围最大的是……………（ ）

A. 丙酮 B. 甲醇 C. 乙醚 D. 苯 E. 氯仿

答案：B

2 / 医学临床“三基”训练 药师分册

B型题又称配伍题。与A型题不同的是，B型题数道题共用一组备选答案（一般为5个），在一组试题中，每个备选答案可以选用一次，也可以选用几次，或者一次也不选用。

A. MeOH B. CCl₄ C. PE D. Et₂O E. H₂O

1. 沸点最高的溶剂是 ()

2. 比重最大的溶剂是 ()

3. 极性最小的溶剂是 ()

答案：1. E 2. B 3. C

X型题是任意选择题，有别于A型题，不仅有一个最佳答案，也可以是多个答案。

例：下列物质属于多糖的是 ()

A. 木质素 B. 树脂 C. 纤维素 D. 树胶

E. 鞣质

答案：CD

本分册主要供医院“三基”培训、考核之用，此外还可供中等以上医药院校学生使用及作为广大医药工作者的辅助用书。

本分册是作者长期从事一线教学、多年从事自学考试辅导经验的结晶。由于作者水平有限，加之时间仓促，不当之处，敬请专家、读者批评指正。

一分耕耘，一分收获，祝有志于进步的药学专业技术人员能更上一层楼。

编委会

2011年11月

| 目 录 |

§ 1 天然药物化学基本知识问答及自测试题/1	
基本知识问答	(1) 自测试题三 (附参考答案)
自测试题一 (附参考答案) (40)
.....	(29) 自测试题四 (附参考答案)
自测试题二 (附参考答案) (47)
.....	(34)
§ 2 药理学基本知识问答及自测试题/54	
基本知识问答	(54) 自测试题 (附参考答案)..... (72)
§ 3 药剂学基本知识问答及自测试题/78	
基本知识问答	(78) 自测试题三 (附参考答案)
自测试题一 (附参考答案) (121)
.....	(95) 自测试题四 (附参考答案)
自测试题二 (附参考答案) (131)
.....	(108)
§ 4 药物分析基本知识问答及自测试题/141	
基本知识问答	(141) 自测试题三 (附参考答案)
自测试题一 (附参考答案) (178)
.....	(169) 自测试题四 (附参考答案)
自测试题二 (附参考答案) (182)
.....	(174)

§ 5 药事管理学基本知识问答及自测试题/187

基本知识问答	(187)	自测试题三 (附参考答案)	
自测试题一 (附参考答案)		(226)
.....	(208)	自测试题四 (附参考答案)	
自测试题二 (附参考答案)		(235)
.....	(218)		

§1 天然药物化学基本知识问答及自测试题

天然药物化学是运用现代科学理论与方法研究天然药物中化学成分的一门学科。其研究内容包括各种天然药物化学成分和活性成分的结构特点、理化性质、提取分离方法及结构鉴定等知识,以探索其防病治病的原理,并根据已阐明结构的成分,按植物亲缘关系寻找同类成分,以扩大药用植物资源、发掘新的生物活性成分;研究有效成分在植物体内随生态环境、生长季节、时间消长以及发育阶段的动态变化,以了解和掌握提高中草药品质的变化规律,为规范化种植(GAP)的研究提供科学依据;研究中草药在加工炮制和储藏过程中的成分变化,为保证中草药疗效以及中草药及其制剂质量标准的制定和控制提供科学依据;研究有效成分的构效关系,以便利用先导化合物进行结构修饰和改造,合成或半合成高效、低毒、安全的新的衍生物。

在我国,天然药物一般是指中药,又称中草药,具有我国自己的特点,与中医共同构成了中华民族文化的瑰宝,是中华民族5000年以来繁衍昌盛的一个重要因素,也是全人类的宝贵遗产。

基本知识问答

1. 简述天然药物化学的概念、主要研究内容。

天然药物化学(medicinal chemistry of natural products)是运用现代科学理论与方法来研究天然药物中化学成分的一门学科。其研究内容包括各类天然药物的化学成分(主要是生理活性成分或药效成分)的结构特点、物理化学性质、提取分离方法以及主要化学成分的结构鉴定、生物合成途径等内容。

2. 何谓有效成分?何谓无效成分?请举例说明。

有效成分是指具有一定生理活性,能用一定的分子式或结构式表达的具有一定物理常数的单体化合物,是天然药物防治疾病的物质基础。无效成分是指

与有效成分共存的其他成分。例如麻黄中左旋麻黄碱具有平喘、解痉作用，为麻黄的有效成分，而共存的淀粉、树脂、叶绿素等则一般认为是无效成分或者杂质。

3. 生物合成中常见的基本单元有哪些？

生物合成中常见的基本单元大概有以下几种类型：

C₂ 单位（醋酸单位）：如脂肪酸、酚类、苯醌等聚酮类化合物。

C₅ 单位（异戊烯单位）：如萜类、甾类等。

C₆ 单位：如香豆素、木脂素等苯丙素类化合物。

氨基酸单位：如生物碱类化合物。

复合单位：由上述单位复合构成，如黄酮类化合物由醋酸丙二酸途径与桂皮酸途径复合生成。

4. 简述常用溶剂的分类，将溶剂极性由低到高排序，并指出溶剂之间的溶解规律。

常用溶剂可以分为三类：水、亲水性有机溶剂和亲脂性有机溶剂。

常见溶剂的极性度强弱顺序可表示如下：石油醚（PE）<四氯化碳（CCl₄）<苯（Ben）<三氯甲烷（CHCl₃）<乙醚（Et₂O）<乙酸乙酯（EtOAc）<正丁醇（*n*-BuOH）<丙酮（Me₂CO）<乙醇（EtOH）<甲醇（MeOH）<水（H₂O）。

有机溶剂中甲醇、乙醇、丙酮为亲水性有机溶剂，其余为亲脂性有机溶剂。一般而言，水和亲水性有机溶剂可以混溶、有机溶剂之间也可以混溶。

5. “溶剂提取法”时，如何选择合适的提取溶剂？

溶剂提取法是根据“相似相溶”这一原理进行的。化合物亲水性和亲脂性程度的大小与其分子结构直接相关，一般来说，两种基本母核相同的成分，其分子中官能团的极性越大或极性官能团的数目越多，则整个分子的极性就越大，表现亲水性强，而亲脂性弱。反之分子中非极性部分越大或碳链越长，则极性越小，表现亲脂性强，而亲水性弱。植物成分中，甾体、萜类等脂环类及芳香类化合物的极性小，易溶解于氯仿、乙醚等亲脂性有机溶剂中；而糖苷、氨基酸等成分极性较大，易溶于水及含水醇中。

6. 简述溶剂提取法的分类。

(1) 煎煮法是在药材中加入水后加热煮沸，将有效成分提取出来的方法。此法简便，但含挥发性成分或有效成分遇热易分解的药材不宜用此法。

(2) 浸渍法是在常温或温热条件下用适当溶剂浸渍药材以溶出其成分的方法。此法适合于遇热不稳定或含大量淀粉、树脂、果胶、黏液质的药材提取。但本法出膏率低，用水做溶剂时，提取液易霉变。

(3) 渗漉法是不不断向粉碎的药材中添加新鲜的浸出溶剂，使其渗过药材，

从渗漉筒下端出口流出浸出液的一种方法。该法溶剂消耗量较大、费时、操作比较麻烦。

(4) 回流提取法是用易挥发的有机溶剂加热回流提取药材有效成分的方法。不适合遇热易破坏成分的提取，且溶剂消耗量大、操作比较麻烦。

(5) 连续回流提取法弥补回流提取法中溶剂消耗量大、操作太烦琐的不足。此法节约溶剂，药材每次为新鲜溶剂提取，但提取时间长，不适合遇热易破坏成分的提取。

7. 简述溶剂结晶法及溶剂重结晶法。

结晶是同类物质的定向排列，固体化合物达到一定纯度后往往具有结晶的通性，因此结晶法是分离纯化物质的一种常见重要方法，在天然产物分离过程中往往也是关键的最后一步。由于初析出的结晶多少总会带有一些杂质，因此需要通过反复结晶，才能达到纯粹的单一晶体，此步骤称为复结晶或重结晶。

8. 如何选择合适的结晶溶剂？

选择合适的溶剂是形成结晶的关键。结晶溶剂一般应具有以下3个基本条件：第一，对欲结晶的成分冷热时溶解度相差要大（一般热时溶解度大、冷时溶解度小），而对杂质冷热溶解度相差要小（要么冷热均易溶、要么冷热均难溶）。第二，与欲结晶的成分不能发生化学反应。第三，溶剂的沸点要适中。

9. 简单萃取法的分离原理和选择萃取剂的原则是什么？

简单萃取法的分离原理是利用混合物中各成分在两种互不相溶的溶剂系统中分配系数的不同而达到分离的方法，分配系数相差越大，分离效率越高。选择萃取剂的原则是相似相溶：如在水中分离亲脂性成分，多用亲脂性溶剂，如苯、乙醚、氯仿（相对密度大于水）；若在水中分离亲水性成分，多用弱亲脂性溶剂，如乙酸乙酯、正丁醇等。

10. 何谓物理吸附？物理吸附的特点和基本规律是什么？

物理吸附也叫表面吸附，是无选择性的，吸附和解吸附过程可逆，且可快速进行，故在实际工作中应用最广，如常采用的硅胶、氧化铝及活性炭为吸附剂进行的吸附层析即属于该类型。固液吸附时，吸附剂、溶剂、溶质统称为吸附过程三要素，其吸附基本规律可概为“相似者易于吸附”，即极性越相似，则两者吸附力越大。以硅胶或氧化铝为例，两者为极性吸附剂，具有以下特点：①对极性物质具有较强的吸附能力。②溶剂极性越弱，则吸附剂对溶质将表现出越强的吸附能力。③溶质即使被硅胶、氧化铝吸附，但一旦加入极性较强的溶剂时，又可被后者置换洗脱下来。

11. 如何判断化合物的极性？

化合物的极性是由分子中所含官能团的种类、数目、排列方式等综合因素所决定。具体如下：其一，常见官能团的极性大小次序： $-\text{COOH} > \text{Ar}-\text{OH}$

$>R-OH > R-CHO > R-CO-R > R-CO-OR > R-O-R > R-X > R-H$ 。其二，化合物的极性与化合物分子量的大小、官能团的种类、数目、位置有关。

12. 简述聚酰胺吸附色谱法的分离原理、规律和应用范围。

聚酰胺是由酰胺聚合而成的高分子物质，分子结构中有许多酰胺基。可与酚类、酸类、蒽醌类等成分形成氢键，因而产生吸附作用。分离原理在于各成分由于和聚酰胺形成氢键的能力不同，聚酰胺对其吸附能力也不同。吸附规律：其一，溶剂对聚酰胺的洗脱能力为水 $<$ 乙醇 $<$ 丙酮 $<$ 稀氢氧化钠 $<$ 甲酰胺。其二，在含水溶剂系统中，与聚酰胺形成氢键的基团越多，吸附越强；能形成分子内氢键的化合物，吸附较弱；芳香核、共轭双键越多，吸附越强。应用范围：对植物药中的黄酮类化合物的分离效果好，此外，在酚类、酸类、蒽醌类成分以及氨基酸的分离中也常用。除去多元酚类杂质可用聚酰胺。

13. 简述凝胶过滤法的分离原理和规律。

凝胶过滤法也叫凝胶渗透色谱、分子筛过滤、分子排阻色谱，系利用分子筛分离大小不同分子的一种方法。以常见葡聚糖凝胶为例，是在水中不溶，但可膨胀的球形颗粒，具有三维空间的网状结构，因此凝胶的固定相是一类多孔材料，孔径分布有一定的范围，像一面筛子，对不同大小的分子进行筛分。当混合物进入流动相后，就向固定相孔隙内扩散，组分保留程度取决于孔径的大小和组分分子的大小，大分子化合物先流出。

14. 如何判断化合物的纯度？

常根据以下几点判断纯度：

(1) 外观：颜色形态要均一，若为晶体，在显微镜下观察，应具有均匀而一定的晶形。

(2) 层析法：用 HPLC、TLC 或 PC 检查，样品在极性不同的三种溶剂系统中展开后，在日光、UV 光下观察及用显色剂显色（必须用一个通用显色剂，如碘蒸气或 5% H_2SO_4 乙醇液，110℃ 加热至出现颜色）进行观察，结果都应只呈现一个形态颜色均一的斑点，才可确认为单一化合物。

(3) 测定物理常数：对固体样品：测定 mp，熔距 1℃~2℃，若可能是结构已知样品，则与等量对照品混合后测定共熔点，mp 不变则为同一样品；对液体样品：测定 bp、相对密度、折光率；对光学活性物质：测定比旋度。

15. 简述四大波谱在化合物结构测定中的作用。

(1) UV：化合物分子中有生色团、助色团存在时，在紫外光区域有吸收，可以提供基本骨架信息。

(2) IR：对未知结构化合物的鉴定，主要用于功能团的确认。如被测定物是已知物，可将样品与对照品做红外光谱分析。两者 IR 谱完全一致则为同一

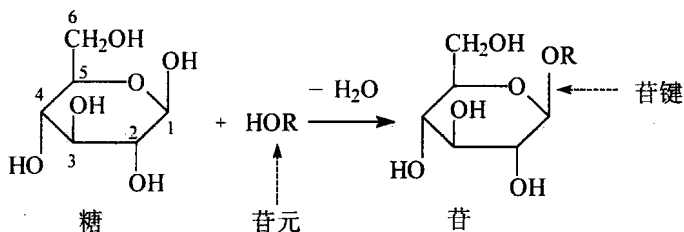
物质；如无对照品也可检索有关 IR 光谱数据图谱文献。

(3) $^1\text{H-NMR}$ ：化学位移范围 $0\sim 20\text{ppm}$ ，提供结构信息参数主要是化学位移 (δ)、偶合常数 (J) 及峰面积。 $^{13}\text{C-NMR}$ ：化学位移范围 $0\sim 250\text{ppm}$ ，可提供不同类型、不同化学环境等的碳骨架结构信息。

(4) MS：测定分子量，确定分子式及根据裂解规律推测化学结构。

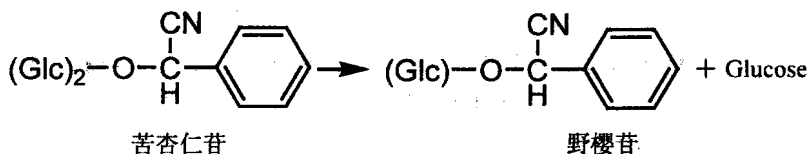
16. 何谓糖类、苷类、苷元和苷键？举例说明。

糖类 (carbohydrate) 又称碳水化合物，从化学结构上看是多羟基的内半缩醛 (酮) 及其聚合物，是植物光合作用的初生产物。而苷类 (glycoside) 是由糖或糖的衍生物与非糖物质，通过糖的端基碳原子连接而成的化合物，其中非糖部分称为苷元或配基 (aglycone, genin)，连接的键称为苷键。举例如下：



17. 何谓原生苷、次生苷？举例说明。

两者的概念是根据苷类在植物体内是原存的，还是次生的进行划分。所谓原生苷，是指原本存于植物中的苷类，而次生苷是指植物体内原存的低聚糖苷经过酶水解除去部分糖，所生成的含糖较少的苷类。如苦杏仁苷 (原生苷) 经苦杏仁酶水解生成野樱苷 (次生苷) 和葡萄糖。



18. 简述苷类和苷元的溶解性一般规律。

苷类与相应的苷元比较，有一定的亲水性。亲水性与糖基数和性质有关，一般糖基数目少、低极性的大分子苷元构成的苷亲水性小；一般糖基数目多、高极性的小分子苷元构成的苷亲水性大；当用不同极性的溶剂顺次提取时，在各溶剂部位都有发现苷的可能。苷元一般亲水性弱，水溶性小，溶于亲脂性有机溶剂。碳苷，无论在水或其他溶剂中的溶解度一般都很小。

19. 简述苷的通性中“糠醛形成反应”及其用途。

糖和苷均有此反应。糖或苷在酸的作用下水解得到单糖。单糖在浓硫酸的

作用下,脱水形成糠醛衍生物,该衍生物和多元酚类或芳胺类缩合生成有色物质。实际工作中,有两个重要的“糠醛形成反应”。① α -萘酚-浓硫酸反应(即Molish反应):用于检识糖和苷、区分苷和苷元。②苯胺盐类试剂,此反应常作为PC的显色剂,如苯胺-邻苯二甲酸常为糖类化合物纸层析的显色剂。

20. 简述苷键酸催化水解的难易规律。

苷键原子上的电子云密度及它的空间环境,对酸催化水解难易有很大影响。下面从苷键原子、糖、苷元三个方面来讨论水解难易的规律:①按苷键原子不同, $N-苷 > O-苷 > S-苷 > C-苷$ 。②呋喃糖苷 $>$ 吡喃糖苷。③酮糖苷(多为呋喃糖苷) $>$ 醛糖苷(多为吡喃糖苷)。④吡喃糖苷中吡喃环 C_5 上取代基越大越难水解。⑤2-氨基糖苷 $<$ 2-羟基糖苷 $<$ 2-去氧糖苷。⑥芳香属苷 $>$ 脂肪族苷。⑦苷元为小基团者,苷键是横键的比竖键的易于水解(横键上原子易于质子化);苷元为大基团者,苷键是竖键的比横键的易于水解(苷的不稳定促使水解)。

21. 酶催化水解的特点和优点是什么?在提取原生苷时,如何破坏或抑制酶的活性?

酶催化水解的特点有:①专属性强,特定的酶只能水解糖的特定构性的苷,常以此判断苷键的构型。如 α -苷酶只能水解 α -糖苷键; β -苷酶只能水解 β -糖苷键。②反应条件温和,37℃~42℃、恒温箱24小时。

酶催化水解的优点:①获知苷键构型。②可得到真正的苷元。③可得到次级苷。

在提取药材中原生苷时,必须设法破坏或抑制酶的活性。方法如下:①新鲜植物药材迅速干燥。②甲醇、乙醇、沸水提取。③中药材加入一定量的 $CaCO_3$ 拌匀再用沸水提取,在提取过程中要尽量勿与酸碱接触。

22. Smith氧化降解法所需试剂有哪些?如何进行?该法有何优缺点?

Smith氧化降解法试剂由 $NaIO_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $pH \approx 2$ 左右的稀酸组成。反应分三步进行:①在水或稀醇溶液中,用 $NaIO_4$ 在室温条件下将糖原氧化开裂为二元醛。②将二元醛用 $NaBH_4$ 还原成醇。③调节 $pH \approx 2$,室温放置让其水解。

该裂解反应的优点主要是反应条件温和,可得原型苷元,适合于酸水解时苷元结构易变的苷类或难被酸水解的 c -苷类;缺点在于不适于苷元上有1,2-二元醇结构的苷类水解。

23. 常见的苯丙素有哪些?它们各自的定义及生物合成途径是什么?

常见的苯丙素主要是指香豆素(coumarin)、木脂素(lignans)和木质素(lignins)三类,它们都是植物体内存在的一类具有 C_6-C_3 基本骨架(称为苯丙素)的化学成分,来源于苯丙氨酸(酪氨酸)经酶脱去氨后生成的桂皮

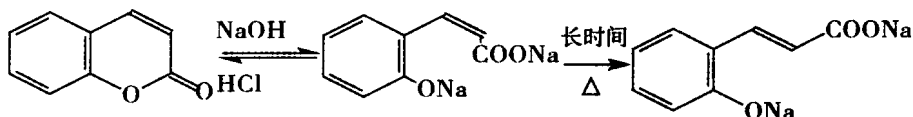
酸——桂皮酸途径。香豆素在结构上可以看成是顺邻桂皮酸脱水而成的内酯，是具有苯骈 α -吡喃酮母核的一类化合物；木脂素是一类由双分子苯丙素（大多数通过 β -C）聚合成的天然化合物，多数存在于植物的木部或树脂中；木质素是由许多苯丙素聚合成的天然化合物。

24. 香豆素可分为哪些结构类型？

根据其结构主要分为四大类，即简单香豆素、呋喃香豆素、吡喃香豆素、其他香豆素。①简单香豆素：指只在苯环上有取代基的香豆素类，根据生源关系绝大多数香豆素在7位有含氧取代基。其他 C_5 、 C_6 、 C_8 位可能含有含氧取代基。②呋喃香豆素：结构中的呋喃环往往是由香豆素苯环上6位或8位异戊烯基与7-OH环合而成。成环后有时伴随失去三C原子（丙酮）的变化。可分为6,7-呋喃香豆素（线型）和7,8-呋喃香豆素（角型）。③吡喃香豆素：由香豆素苯环上6位或8位异戊烯基与7-OH环合而成，为2',2'-二甲基- α -吡喃环结构。可分为6,7-吡喃香豆素（线型）和7,8-吡喃香豆素（角型）。④其他香豆素：主要指 α -吡喃酮环上有取代基的香豆素类及双香豆素类。

25. 简述香豆素的内酯性质与碱水解反应。

香豆素具有内酯结构，在稀碱液中内酯环水解开环，生成能溶于水的顺邻羟基桂皮酸盐的黄色溶液，加酸后即闭环生成为原来的内酯结构而沉淀出来。但生成的顺邻羟基桂皮酸盐很不稳定，与碱液长时间加热或紫外线照射，生成反邻羟基桂皮酸盐，酸化后不再发生内酯化闭环。用反应式表达如下：



26. 香豆素的提取分离方法有哪些？

(1) 系统溶剂法：常用石油醚、苯、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、甲醇顺次提取。各萃取液浓缩后试获得结晶，或结合其他方法再进行分离。

(2) 碱溶酸沉法：因香豆素具有内酯结构或酚羟基，可溶于热碱液中，加酸又可析出，故可采用碱溶酸沉方法提取，但应注意碱的浓度不宜过强且不可长时间加热，以免结构破坏。

(3) 水蒸气蒸馏法：小分子香豆素有挥发性，可采用此法使之与不挥发的成分分离。

(4) 色谱分离法：结构相似的香豆素可用此法分离。常采用硅胶或中性氧化铝的吸附柱层析法，用己烷和乙醚，己烷和乙酸乙酯等混合溶剂进行洗脱分离。

27. 简述香豆素的荧光检识。

香豆素母核本身无荧光，其羟基衍生物多有荧光。①7-OH 香豆素有强烈的蓝色荧光，加碱变为绿色荧光。②羟基香豆素的 OH 甲醚化后荧光减弱。③7,8-二 OH 香豆素无荧光。④呋喃香豆素多显较弱的蓝色或褐色荧光。荧光与结构间的关系尚不清楚。

28. 香豆素中常使用的显色反应有哪些？

用于香豆素的显色反应主要是针对结构中的官能团。①异羟肟酸铁反应——酯和内酯的反应：由于香豆素具有内酯结构，在碱性条件下可开环，与盐酸羟胺缩合成异羟肟酸，而后在酸性条件下与三价铁离子络合成盐而显红色。②Gibbs 及 Emerson 反应：两者都要求必须有游离的酚羟基，且此酚羟基的对位要有活泼 H（既无取代），才可反应。Gibbs 试剂是 2,6-二氯（溴）苯醌氯亚胺，它在碱性条件下可与酚羟基的对位活泼 H 缩合成蓝色化合物。另外，C-6 无取代基的香豆素，碱性条件下内酯环被水解后生成酚羟基，可与 Gibb's 试剂反应产生蓝色。

29. 木脂素按基本碳架和缩合情况分成哪些类型？

木脂素按基本碳架和综合情况可以分为以下类型：①简单木脂素。②单环氧木脂素。③木脂内酯。④环木脂素，由简单木脂素环合而成的环木脂素有苯代四氢萘、苯代二氢萘、苯代萘型。⑤环木脂内酯，由环木脂素 C9-C9' 环合成内酯环，按其环合方向分为 4-苯代萘酰型（内酯环向上）和 1-苯代萘酰型（内酯环向下）。⑥双环氧木脂素。⑦联苯环辛烯型木脂素。⑧新木脂素，两分子苯丙素通过 β -C 以外的其他位置连接。

30. 什么是醌类？天然醌类化合物有哪些类型？

醌类是指结构中具有环己二烯二酮结构的化合物，天然醌类化合物根据芳环数量和稠合方式主要分为苯醌、萘醌、菲醌和蒽醌。

31. 简述蒽醌类化合物结构类型。

蒽醌（Anthra quinones）是指蒽的中位羰基衍生物，自然界蒽醌类成分包括蒽醌及其不同程度的还原产物。具体可以分为：①蒽醌及其苷类，又根据羟基的分布情况分为大黄素型（羟基分布在两侧的苯环上）和茜草素型（羟基分布在一侧的苯环上）。②氧化蒽酚、蒽酚或蒽酮衍生物，蒽酚或蒽酮衍生物一般存在于新鲜植物中。③二蒽酮、二蒽醌类。

32. 简述蒽醌类化合物的物理性质。

(1) 性状：多为黄至橙红色固体或结晶。

(2) 升华性：升华温度随酸性增强而升高。例如大黄酚（124℃），芦荟大黄素（185℃），大黄酸（210℃）。

(3) 溶解度：游离蒽醌易溶于有机溶剂，难溶于水。蒽醌苷极性大，溶于

MeOH 及 EtOH, 也溶于水, 更易溶于热水。

33. 简述蒽醌类化合物酸性大小规律。

蒽醌母核常有具酸性基团: 如 COOH、 α -phOH 和 β -phOH, 故一般显酸性。在这三类基团中, 具 COOH 的蒽醌酸性最强; phOH 数目越多, 酸性也越强, 但要注意相对位置, 由于 α -phOH 能和中位羰基形成分子内氢键, 故 β -phOH 酸性强于 α -phOH 酸性。综上所述: 酸性由强到弱为含 COOH 及 2 个以上 β -phOH 者 (可溶 5% NaCO₃) > 1 个 β -phOH 者 (可溶于 5% Na₂CO₃) > 2 个以上 α -phOH 者 (可溶于 1% NaOH) > 1 个 α -phOH 者 (可溶于 5% NaOH)。据此, 可用 pH 梯度法分离不同酸性的蒽醌苷元类化合物。

34. 蒽醌类化合物常见的显色反应有哪些?

除了醌类化合物一般颜色反应外, 主要有以下两个: ①Borntrager's (与碱试剂的) 反应, 羟基蒽醌衍生物遇碱性溶液 (NaOH、Na₂CO₃、NH₄OH) 显红色或紫红等颜色。此反应称 Borntrager's 反应, 是检识中药中羟基蒽醌成分存在的最常用的方法之一。呈色反应与形成共轭体系的羟基和羰基有关; 因此羟基蒽醌及具有游离酚羟基的蒽醌苷均可呈色。羟基蒽酚、蒽酮、二蒽酮类化合物遇碱呈黄色, 须经氧化 (空气中放置或以 3% H₂O₂ 氧化) 成蒽醌后, 才显示特征的颜色。②与金属离子的反应, 在蒽醌类化合物中, 如有 α -OH 或具有邻二酚羟基时, 则可与 Pb²⁺、Mg²⁺ 等金属离子形成络合物。其中, 与 Mg(Ac)₂ 形成络合物具有一定颜色, 可用于鉴别 OH 在蒽醌环中的位置。

35. 简述蒽醌类化合物与 Mg(Ac)₂ 形成络合物颜色的一般规律。

蒽醌类化合物与 Mg(Ac)₂ 形成络合物具有一定颜色, 可用于鉴别 OH 在蒽醌环中的位置。试验时, 将样品滴于滤纸上, 干燥后喷 0.5% Mg(Ac)₂/MeOH, 90℃, 加热 5 分钟, 即可显色。产生颜色的一般规律是: ①邻位二 OH 类 (1,2-, 1,2,4-, 1,2,3- 等多羟基) ——呈蓝紫色。②对位二 OH 类 (1,4-, 1,4,8-, 1,4,5,8- 等多羟基) ——呈红紫色。③间位二 OH 类 (1,3-, 1,3,8-, 1,3,6,8- 等多羟基) ——呈橙红色。④1 个 α -OH 或 1 个 β -OH 或两个酚羟基不在同一苯环上 ——呈橙黄色。

36. 如何检识蒽醌类化合物?

采用对亚硝基二甲苯胺反应, 9 位或 10 位未被取代的羟基蒽醌类化合物, 其酮基对位亚甲基上的 H 很活泼, 可与 0.1% 对亚硝基二甲苯胺吡啶溶液反应缩合生成各种颜色: 紫、绿、蓝、灰, 随分子结构不同而不同。1,8-二羟基者均呈绿色。

37. 游离蒽醌类化合物可以采用哪些方法进行提取、分离?

游离蒽醌的提取方法有: ①有机溶剂提取法: 药材酸化后, 使通过

ArOH、COOH 结合成的 Ma、Ca 盐游离后再用氯仿、苯提取。②碱提酸沉法：用于带酚羟基的醌类。③水蒸气蒸馏法：分子量小并具有挥发性的醌类。

游离蒽醌的分离可采用以下方法：①酸性有显著差异时用 pH 梯度萃取法。②酸性无显著差异时用吸附层析法，吸附剂有硅胶、磷酸氢钙（不用氧化铝，尤其是碱性氧化铝，以免发生化学吸附而难洗脱），石油醚、苯、氯仿等作为洗脱剂。

38. 蒽醌苷的提取分离如何进行？

(1) 药材酸化后，先用苯、氯仿等溶剂提出游离蒽醌后，再用乙醇提取苷类。

(2) 药材用乙醇提取，回收乙醇后，用苯、乙醚、氯仿提出游离蒽醌，苷类留在水相。蒽醌苷类水溶性较强，分离精制较困难，常用如下方法：①铅盐法：加入铅盐溶液与蒽醌苷沉淀，而后用 H_2S 脱铅。②萃取法：正丁醇萃取。③层析法：聚酰胺层析——分离羟基蒽醌类；葡聚糖凝胶层析——用含水醇洗脱，按分子量由大到小顺序洗脱。

39. 简述黄酮类化合物的含义与生理活性。

1952 年前，黄酮类化合物 (Flavonoids) 是指基本母核为 2-苯基色原酮的一系列化合物。目前泛指两个苯环 (A 环与 B 环) 通过中央三个碳原子相互联结而成的一系列化合物，即 $C_6-C_3-C_6$ 。黄酮类化合物生理活性多种多样，主要有：

- (1) 对心血管系统的作用：如芦丁，扩张冠状动脉，降低血管脆性。
- (2) 抗肝脏毒作用：如水飞蓟素，临床治疗急、慢性肝炎等。
- (3) 抗菌消炎、抗病毒：如黄芩苷，临床主要用来治疗肝炎，对急性黄疸型、急性无黄疸型及慢性肝炎均有明显疗效。
- (4) 祛痰止咳：如杜鹃素，主要适用于慢性支气管炎及其他痰多咳嗽患者。
- (5) 雌性激素样作用：如大豆异黄酮。用于延缓女性衰老，改善围绝经期症状、防治骨质疏松、乳腺癌、前列腺癌等症状。

(6) 解痉作用：如葛根素，缓解高血压患者的头痛等症状。

40. 黄酮类化合物的生源途径和结构分类依据分别是什么？

黄酮类化合物由醋酸-丙二酸途径和桂皮酸途径复合生成。黄酮母核结构分类依据为：①三碳链氧化程度。②B 环连接位置。③三碳链是否成环。

41. 黄酮类常见的主要结构类型有哪些？结构母核如何？

常见的类型和结构母核如下：