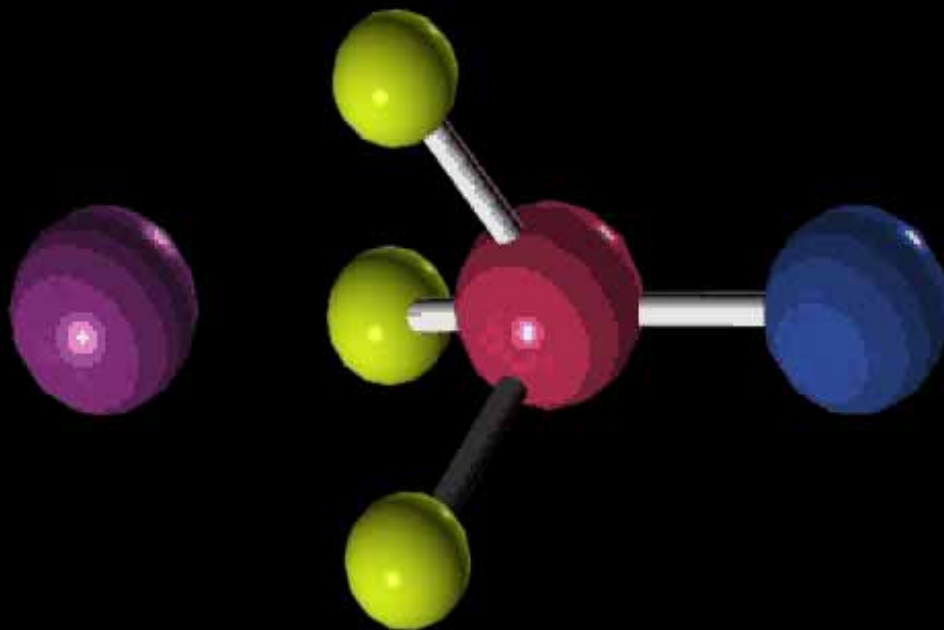
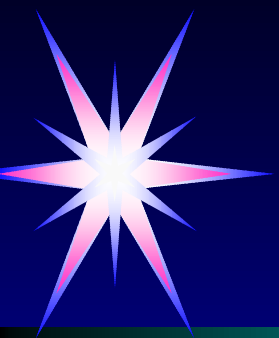


有机化学

(Organic Chemistry)

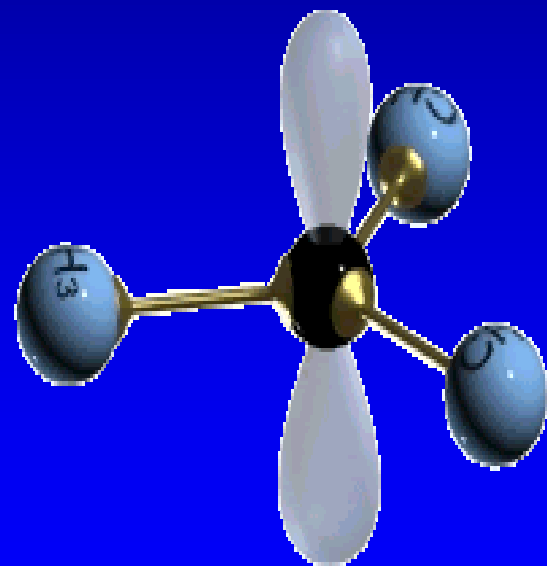


制作：付蕾 朱凤岗

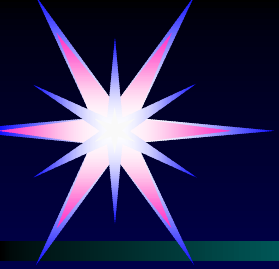


有机化学

(Organic Chemistry)



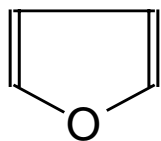
制作：付蕾 朱凤岗



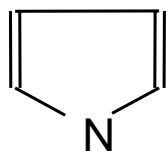
第十三章 杂环化合物与生物碱

(Heterocyclic compounds and alkaloids)

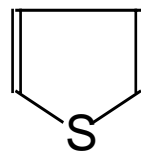
定义：在环状化合物中，组成环的原子除碳原子外，还含有其他原子。



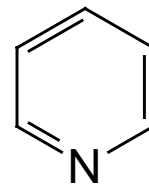
呋喃
furan



吡咯
pyrrole



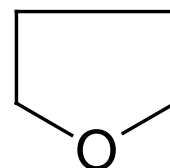
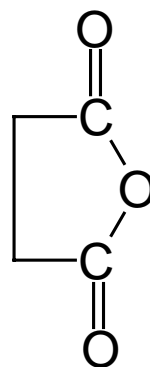
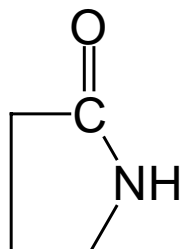
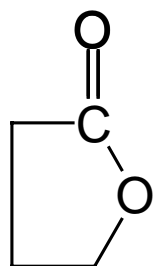
噻吩
thiophene



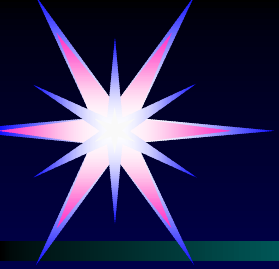
吡啶
pyridine

芳香杂环 (aromatic heterocycle)

环为平面型，环内电子数符合 $4n+2$ 规则，具有一定芳香性的杂环化合物。



内酯、内酰胺、内酐、环氧化物—结构属杂环、性质似脂。不列入讨论范围。

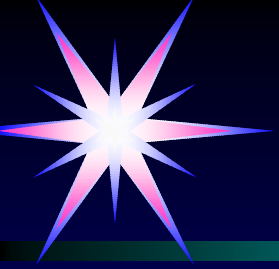


第十三章 杂环化合物与生物碱

(Heterocyclic compounds and alkaloids)

第一节 杂环化合物
(Heterocyclic compounds)

第二节 生物碱
(Alkaloids)



第一节 杂环化合物

(Heterocyclic compounds)

一、分类和命名

(Classification and nomenclature)

二、杂环化合物的结构

(Structures of heterocyclic compounds)

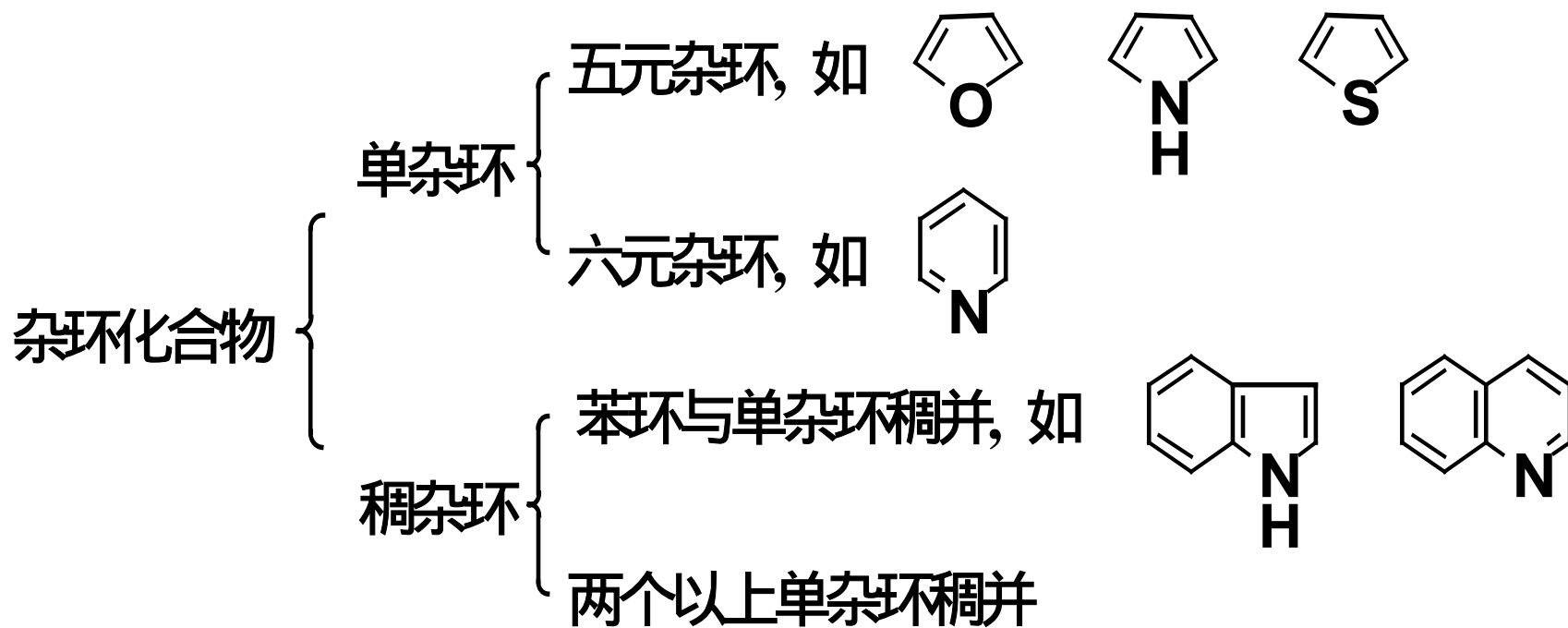
三、杂环化合物的化学性质

(Reactions of heterocyclic compounds)

一、分类和命名

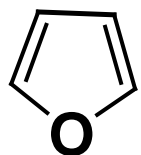
(Classification and nomenclature)

1. 分类 (Classification)



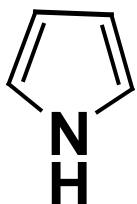
2. 命名 (Nomenclature)

译音法： 在同音汉字左边 + 口字。



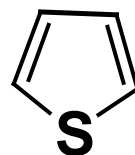
furan

呋喃



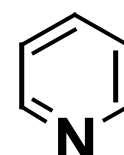
pyrrole

吡咯



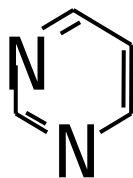
thiophene

噻吩



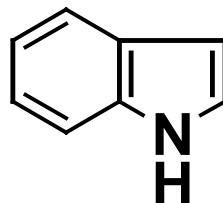
pyridine

吡啶



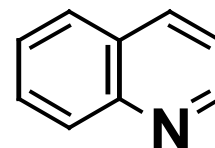
pyrimidine

嘧啶



indole

吲哚



quinoline

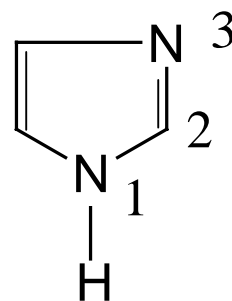
喹啉

规则：

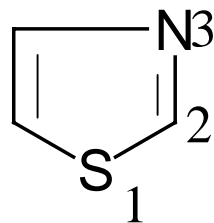
- 含1个杂原子：从杂原子开始，杂原子邻位的碳原子也可依次用 、 、 ...编号。
- 含多个杂原子

相同：从连 H 或取代基的杂原子开始。

不同：按O, S, N 顺序和最低系列规则，先考虑杂原子，再考虑取代基。




咪唑
imidazole



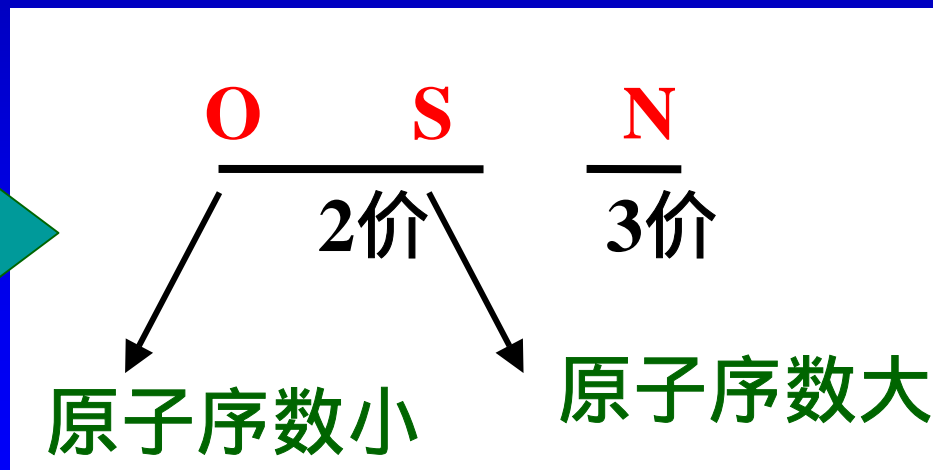
噻唑
thiazole

注解：

 当两个杂原子不相同，编号的次序是：
价数小的在前，大的在后；

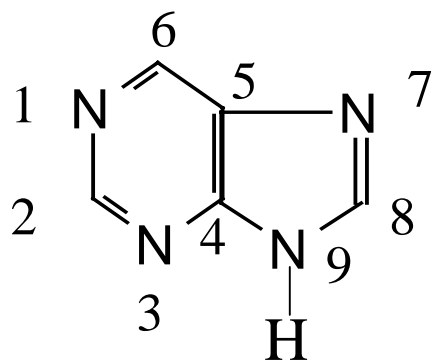
 价数相等时，原子序数小的在前，大的在后。

O、S、N的
次序如左：

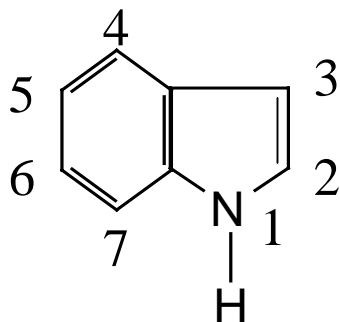


规则：

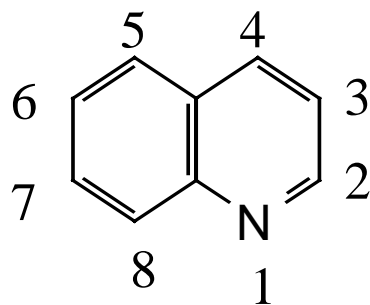
➤ 某些稠杂环遵习惯：嘌呤、吲哚、喹啉



嘌呤
purine



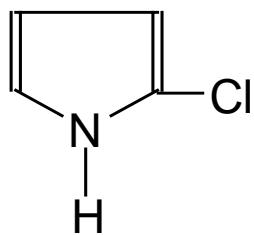
吲哚
indole



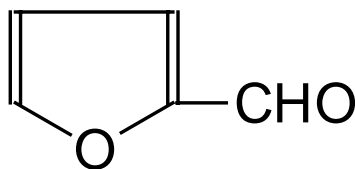
喹啉
quinoline

规则：

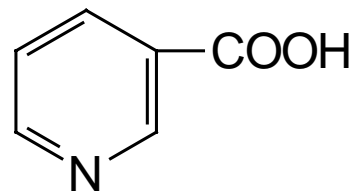
- 当环上的取代基为 **R-**, **-NO₂**, **-X**, **-NH₂**, **-OH** 时, 杂环为母体；为 **-CHO**, **-SO₃H**, **-COOH**, **-CONH₂** 时, 杂环为取代基。



2-氯吡咯
-氯吡咯

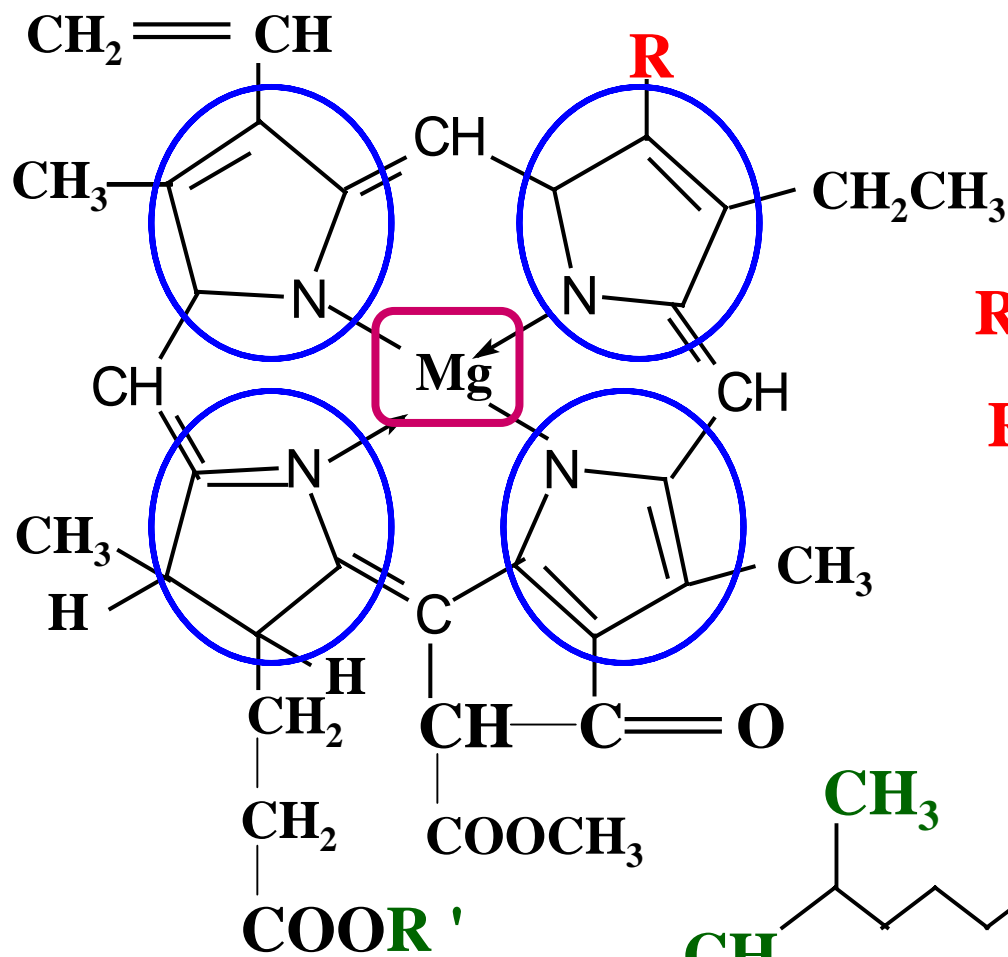


2-呋喃甲醛
-呋喃甲醛



3-吡啶甲酸
-吡啶甲酸

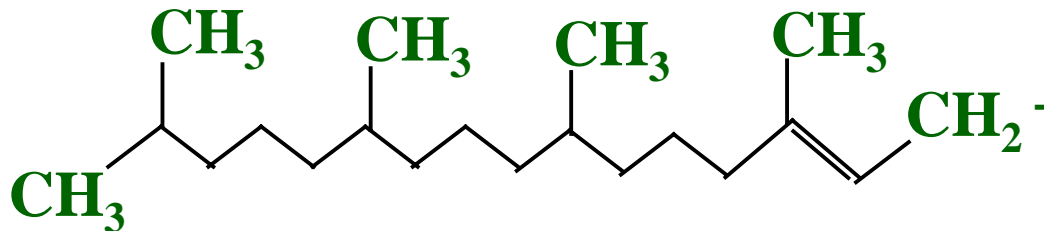
叶绿素 (光合作用)



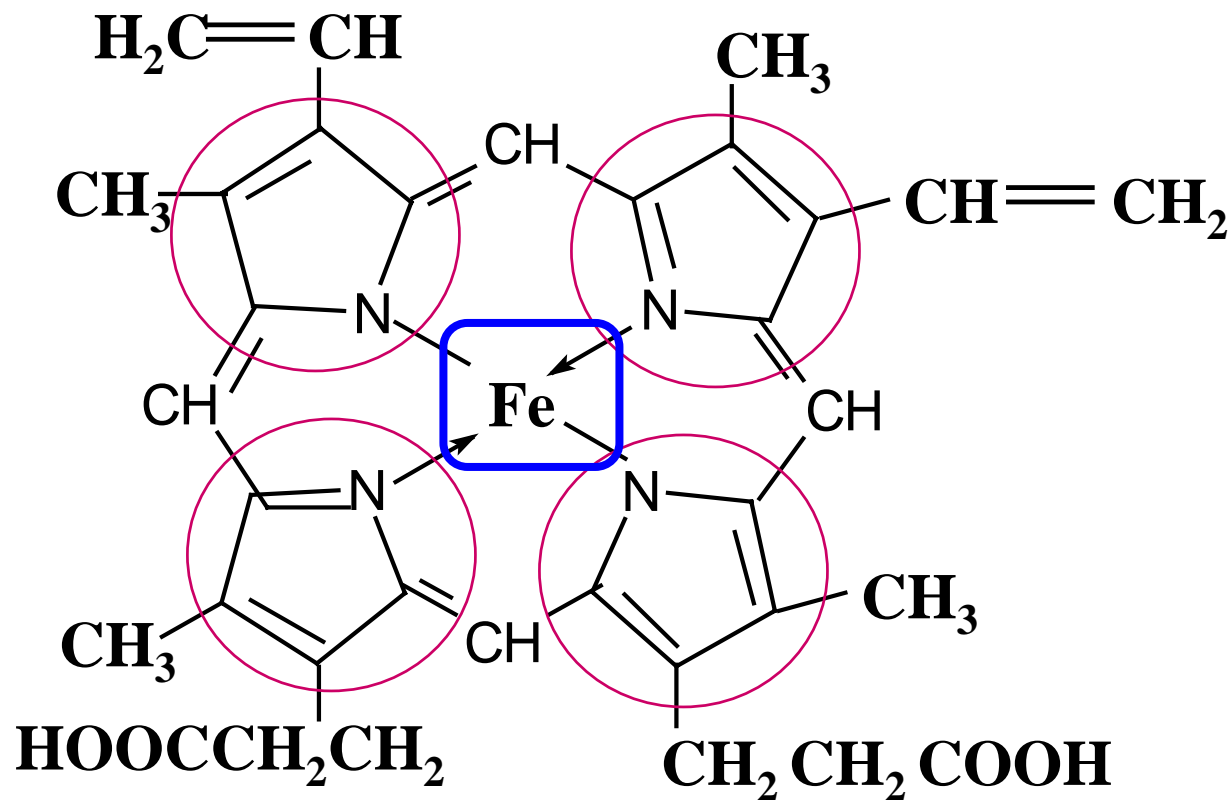
$\text{R} = -\text{CH}_3$ 为叶绿素a ;

$\text{R} = -\text{CHO}$ 为叶绿素b。

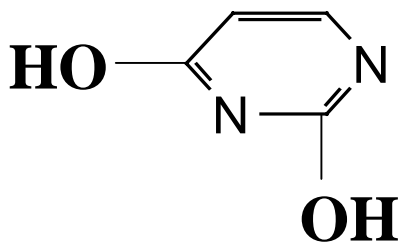
$\text{R}' =$



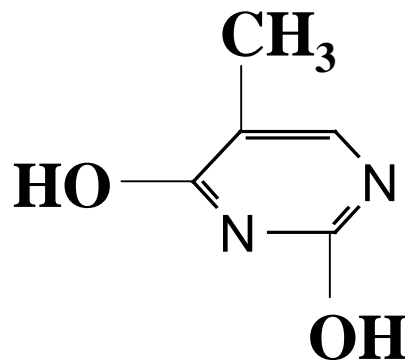
血红素（输送氧气）



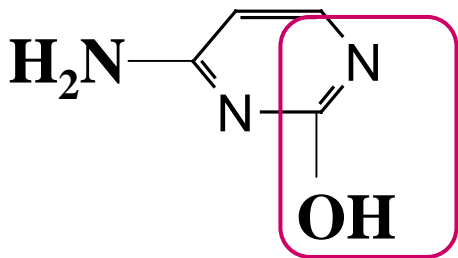
嘧啶



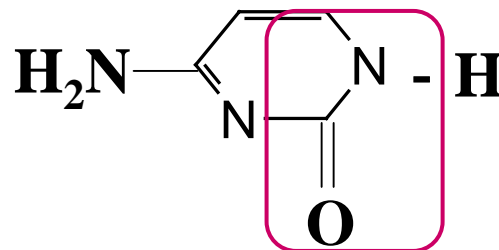
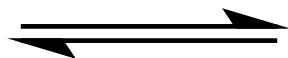
尿嘧啶



胸腺嘧啶



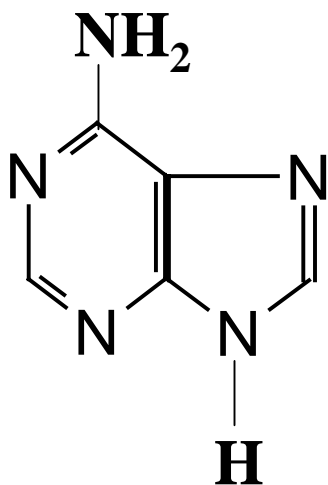
4-氨基-2-羟基嘧啶



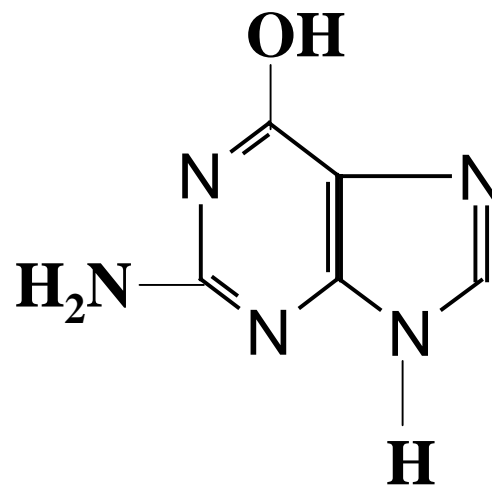
4-氨基-2-氧嘧啶

胞嘧啶

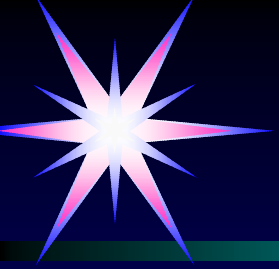
嘌呤



6 - 氨基嘌呤
(腺嘌呤)



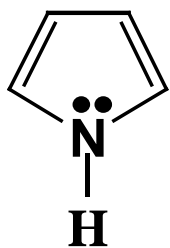
2 - 氨基 - 6 - 羟基嘌呤
(鸟嘌呤)



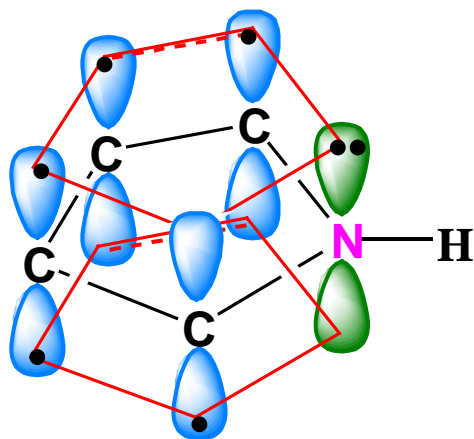
二、杂环化合物的结构

(Structures of heterocyclic compounds)

1. 五员杂环化合物的结构

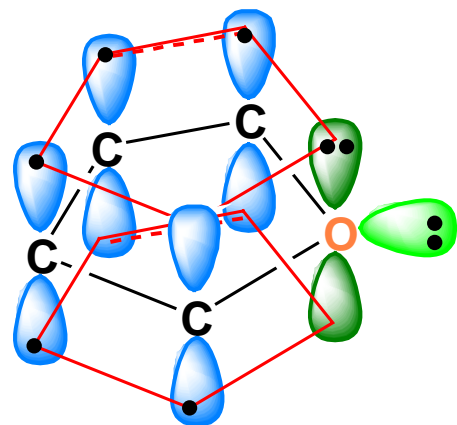
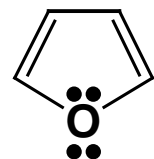


吡咯
pyrrole



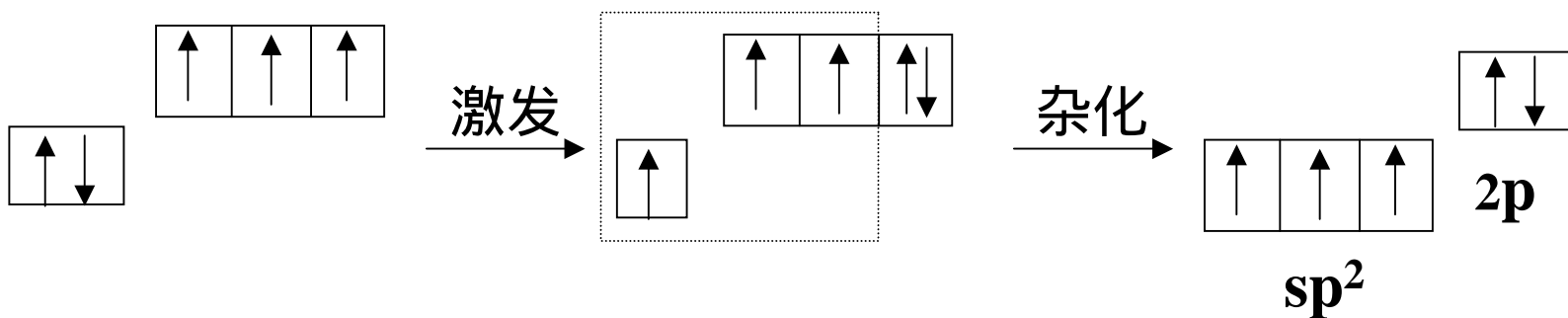
π_5^6

富电子体系



具有芳香性，比苯取代易，且 位 > 位。

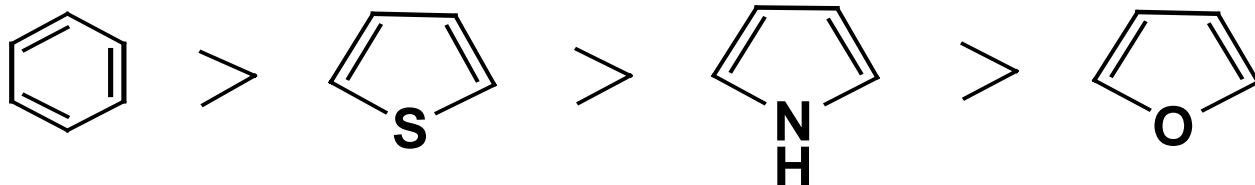
分析：



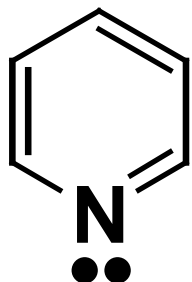
先激发, 后杂化 , sp^2 杂化后, 余 1个 p 轨道
(2e) 闭合富电子共轭体系 (5轨道6电子)

1. 五员杂环化合物的结构

电负性 $O(3.5) > N(3.0) > S(2.6)$, 给电子能力
 $S > N > O$, 其芳香性次序是 :

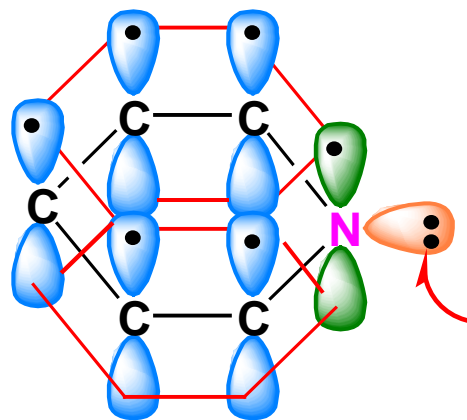


2. 六员杂环化合物的结构



吡啶
pyridine

具芳香性， N电负性 > C，比苯取代难，且位 > 位



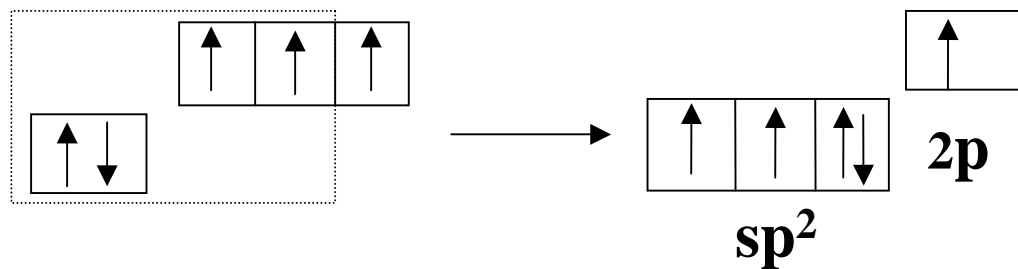
未参与共轭

π^6_6

等电子体系

$1sp^2$ 1 C - N 键
 $1sp^2$ 1
 $1p$ 1 大 键
 $1sp^2$ 2 孤电子对

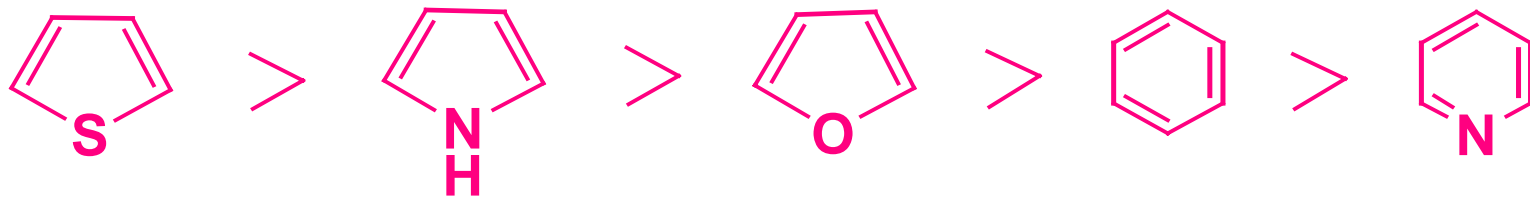
分析：



未激发就杂化，以 sp^2 杂化后，余1个p轨道
(1e) 闭合缺电子共轭体系 (6轨道6电子)。

2. 六员杂环化合物的结构

电子云密度由高到低的顺序是：

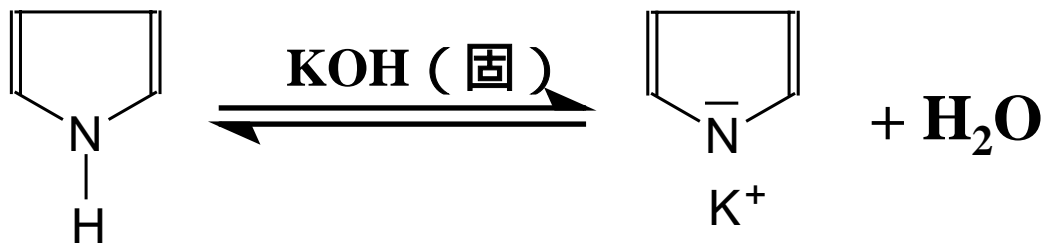


三、杂环化合物的化学性质

(Reactions of heterocyclic compounds)

1. 酸碱性

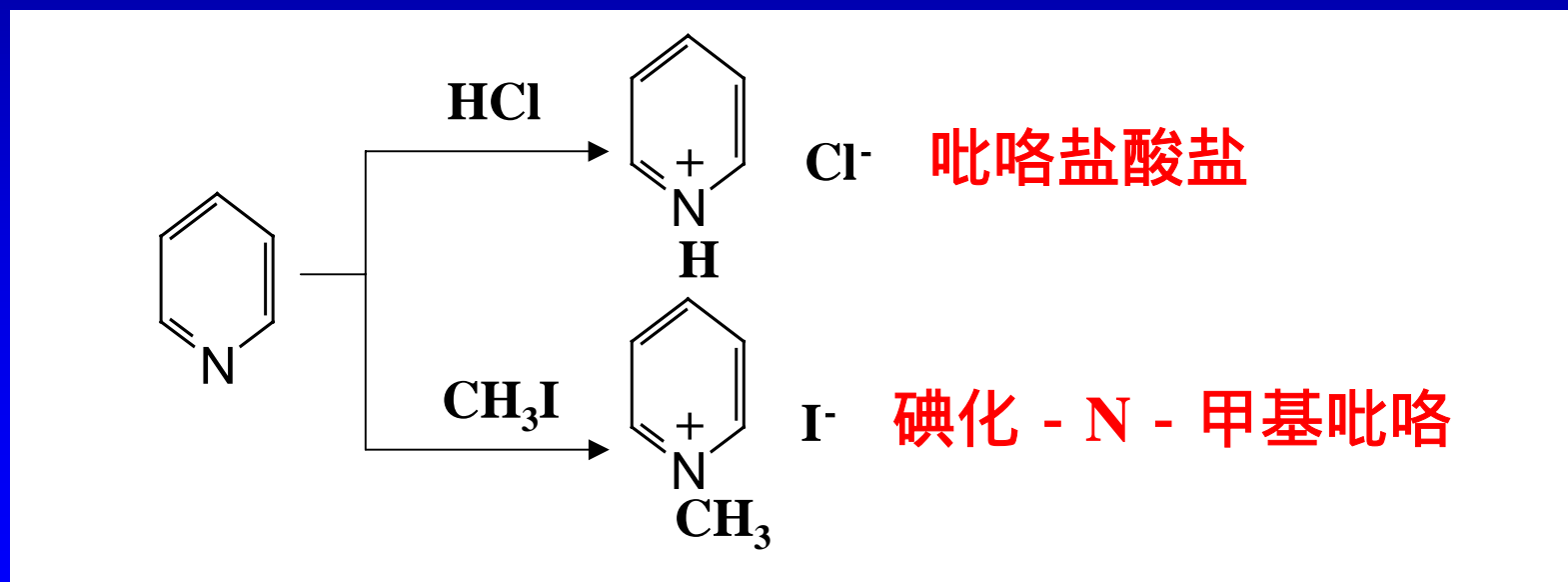
(1) 吡咯：碱性 ($pK_b = 13.6$) < 苯胺 ($pK_b = 9.3$)，孤电子对参与共轭， H^+ 易解离显弱酸性
与固体强碱成盐。



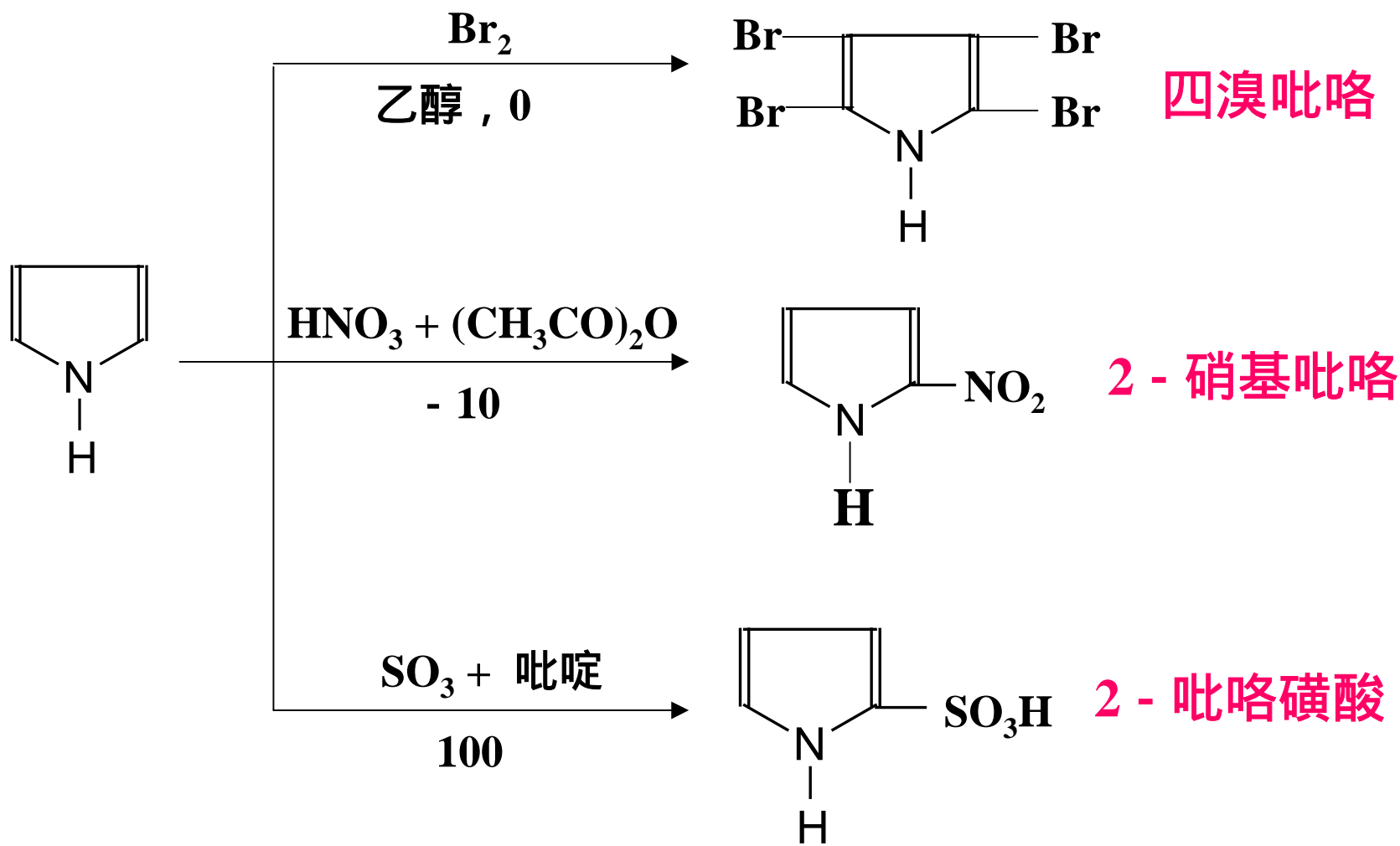
1. 酸碱性

(2) 吡啶：

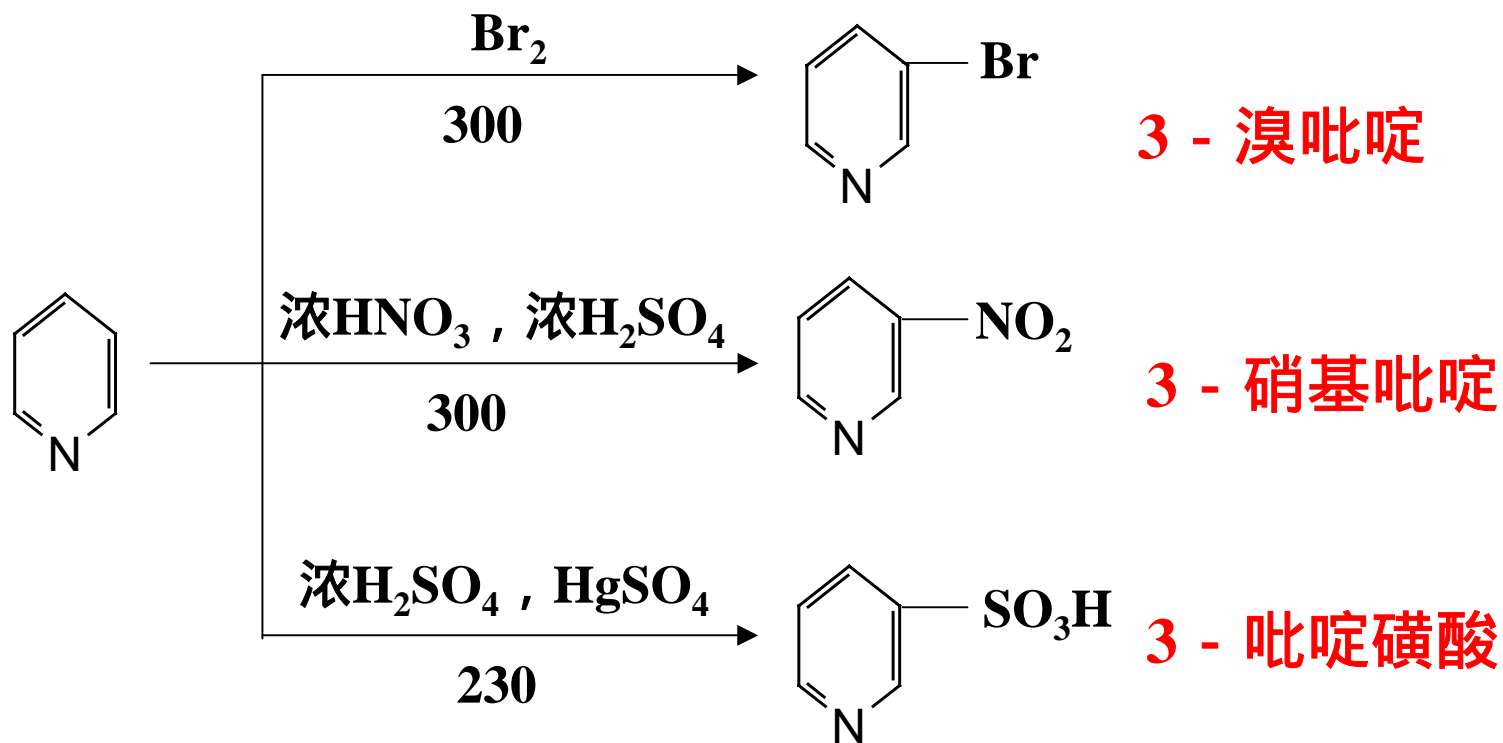
碱性 ($pK_b = 8.8$) > 苯胺，孤电子对未参与共轭，能吸 H^+ ，与强酸、碘代烷可成盐、季铵盐。



2. 取代反应：

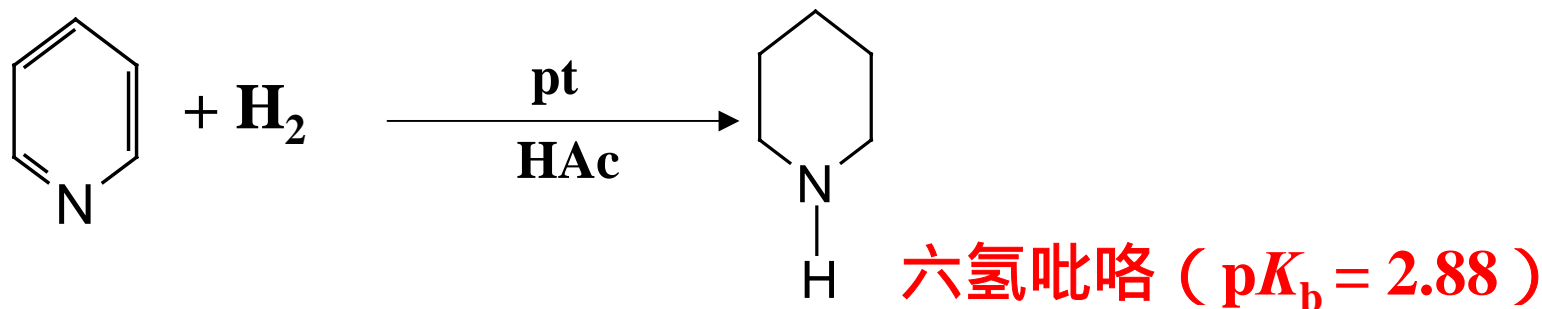
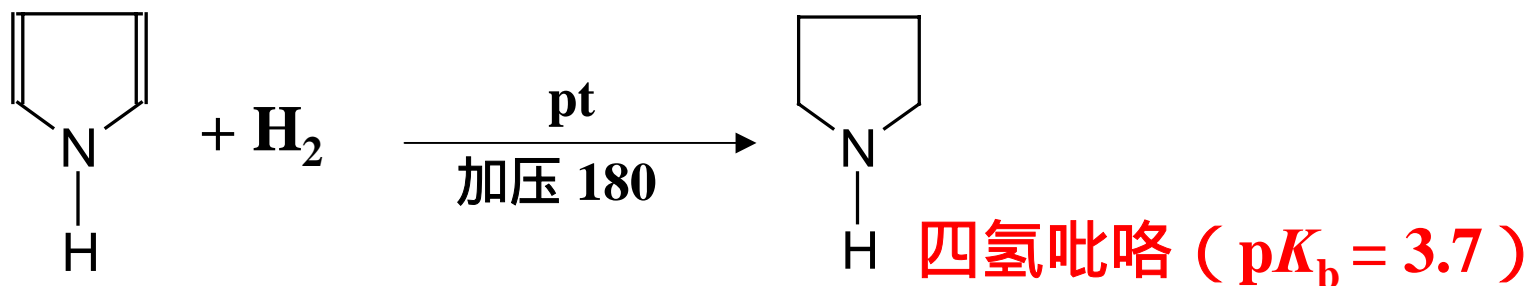


2. 取代反应：



3. 加成反应：

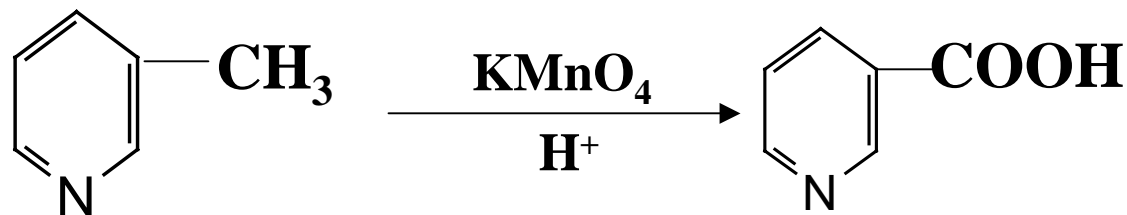
因芳性比苯弱，加成比苯易，产物失芳性，碱性似仲胺。



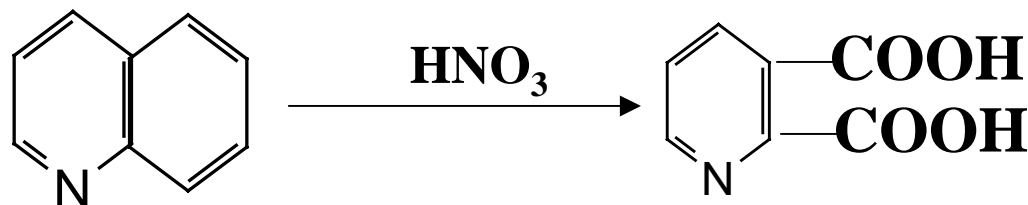
4. 氧化反应：

富电子杂环易氧化，破坏，无意义；

缺电子杂环难氧化 { 侧链易氧化
氧化时杂环比苯环稳定



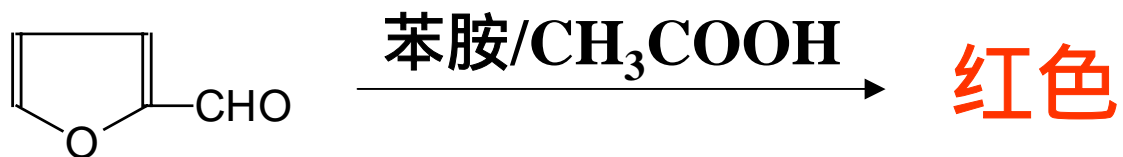
3 - 吡啶甲酸



2,3 - 吡啶二甲酸 (, -)

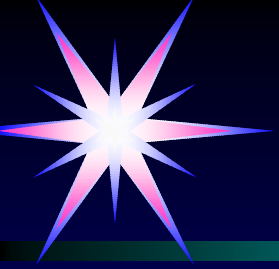
5. 鉴别反应

(1) 呋喃及其衍生物



(2) 吡咯





第二节 生物碱

(Alkaloids)

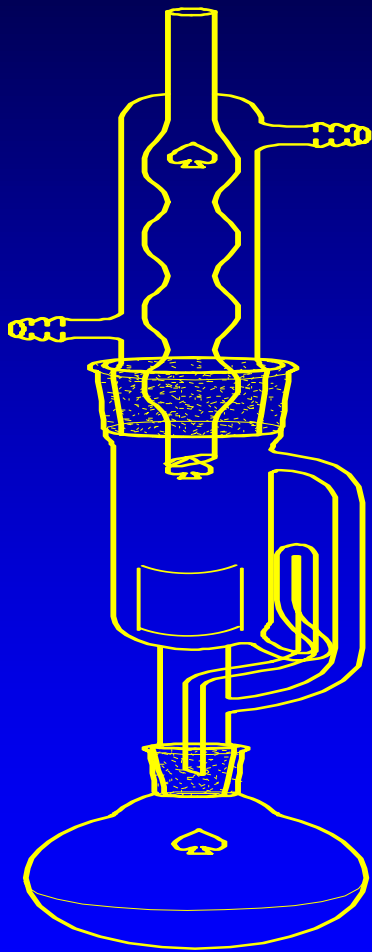
一、生物碱：存在于动植物体内，对人和动物具有强烈生理功能的碱性含氮有机化合物。

二、生物碱试剂：能与生物碱生成沉淀或产生颜色的试剂。

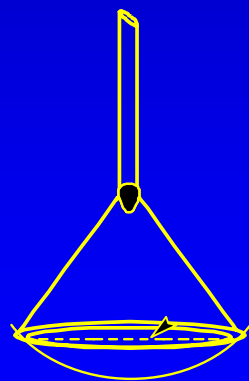
苦味酸、单宁酸、 I_2/KI 液、硫酸、硝酸等。



三、提取方法：

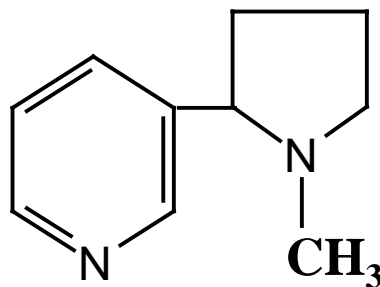


- 1、有机溶剂提取法；
- 2、稀酸提取法



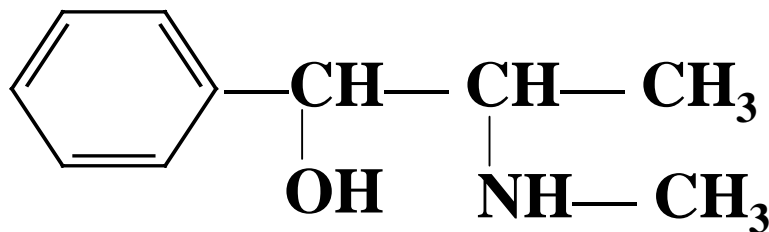
四、代表物

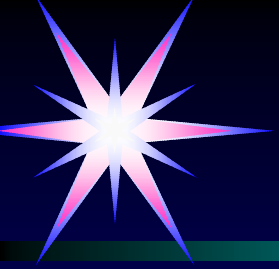
1、烟碱（尼古丁）



N-甲基-2-(3-吡啶基)四氢吡咯

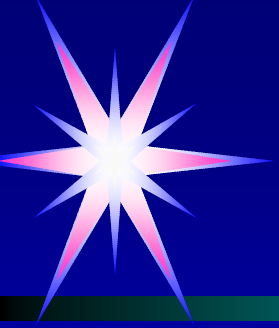
2、麻黄碱（止咳平喘作用）





第十三章 重点讲解问题

1. 杂环化合物的命名方法。
2. 呋喃、吡咯和吡啶的结构与芳香性
3. 呋喃、吡咯和吡啶的化学性质
4. 生物碱的定义和提取方法



再见
Good-bye

