

医学化学

江苏大学化学化工学院

第19章 杂环化合物与生物碱

19.1 杂环化合物



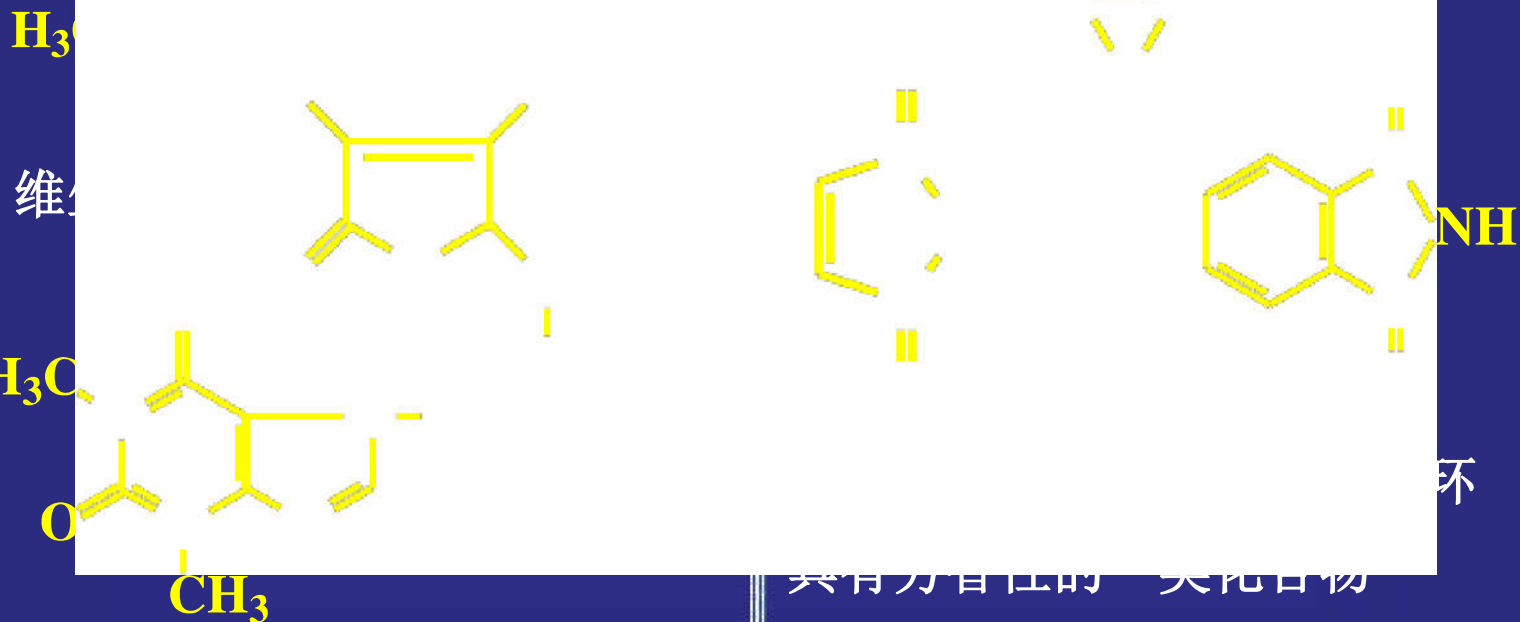
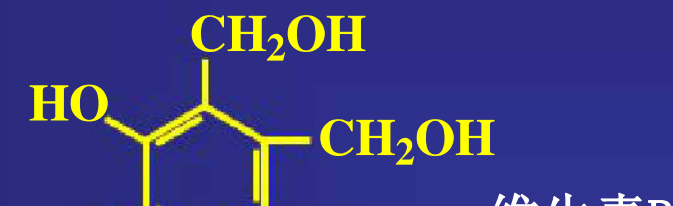
江苏大学化学化工学院



第19章 杂环化合物与生物碱

有环状结构单元，
环中包括其它杂原子。

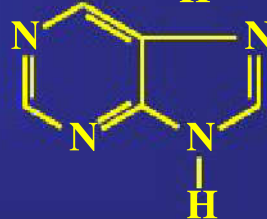
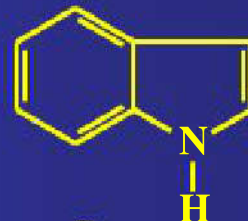
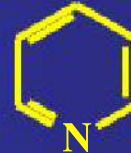
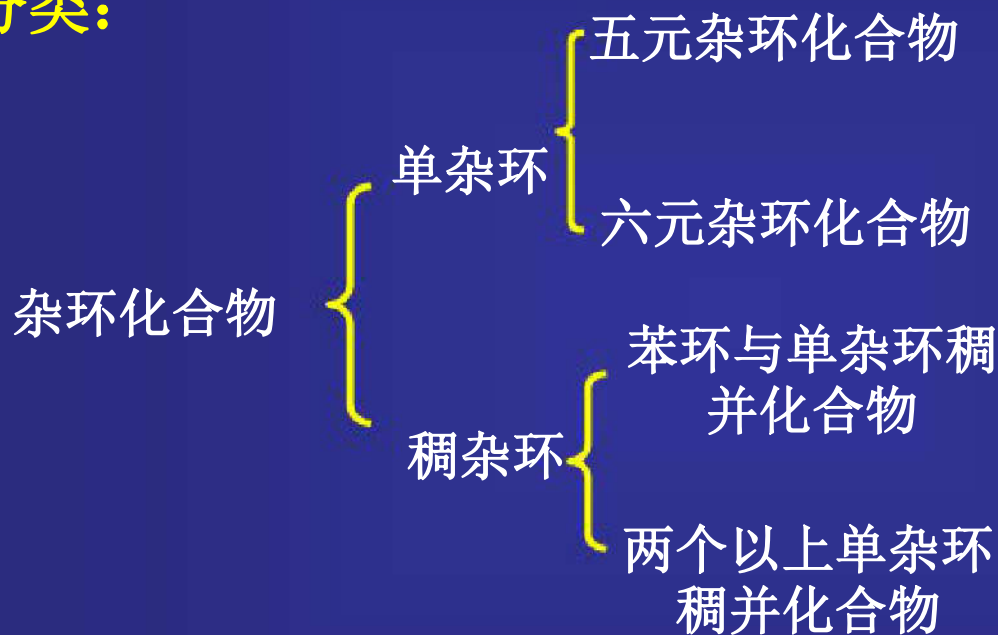
CH₂=CH₂



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——分类和命名

分类:



江苏大学化学化工学院



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——分类和命名

命名： 1、母体杂环的命名（音译法）



呋喃



噻吩



吡咯



吡啶



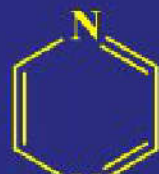
咪唑



噁唑



噻唑



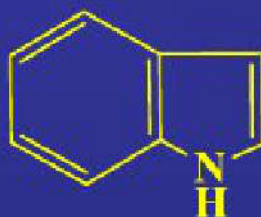
嘧啶



喹啉



异喹啉



吲哚



嘌呤



江苏大学化学化工学院



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——分类和命名

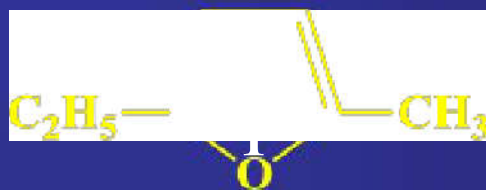
命名： 2、含取代基杂环的命名

* 编号原则

从杂原子开始编号，并尽可能使取代基的位次较小。或将其邻位编为 α 位，其次为 β 位.....



3-硝基吡啶



2-甲基-5-乙基呋喃



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——分类和命名

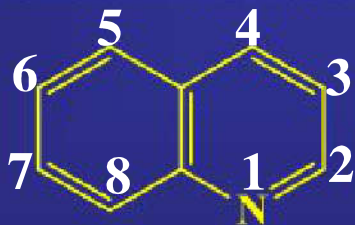
命名： 2、含取代基杂环的命名

★ 编号原则

环上有两相同杂原子，则从带取代基(或H)的杂原子开始编号，并使另一杂原子编号尽可能小。

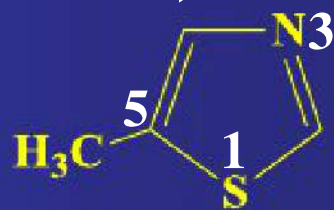
不同杂原子，以O→S→N为序，使杂原子编号最小。

特殊编号



1,4-二甲基-5-溴

咪唑



5-甲基噻唑



江苏大学化学化工学院



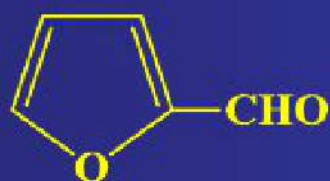
第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——分类和命名

命名： 2、含取代基杂环的命名

* 命名原则

环上有-CHO、-COOH、-COOR、-SO₃H时，常以醛、羧酸、酯、磺酸为母体。



2-呋喃甲醛
(糠醛)



3-(2-噻吩)丙烯酸



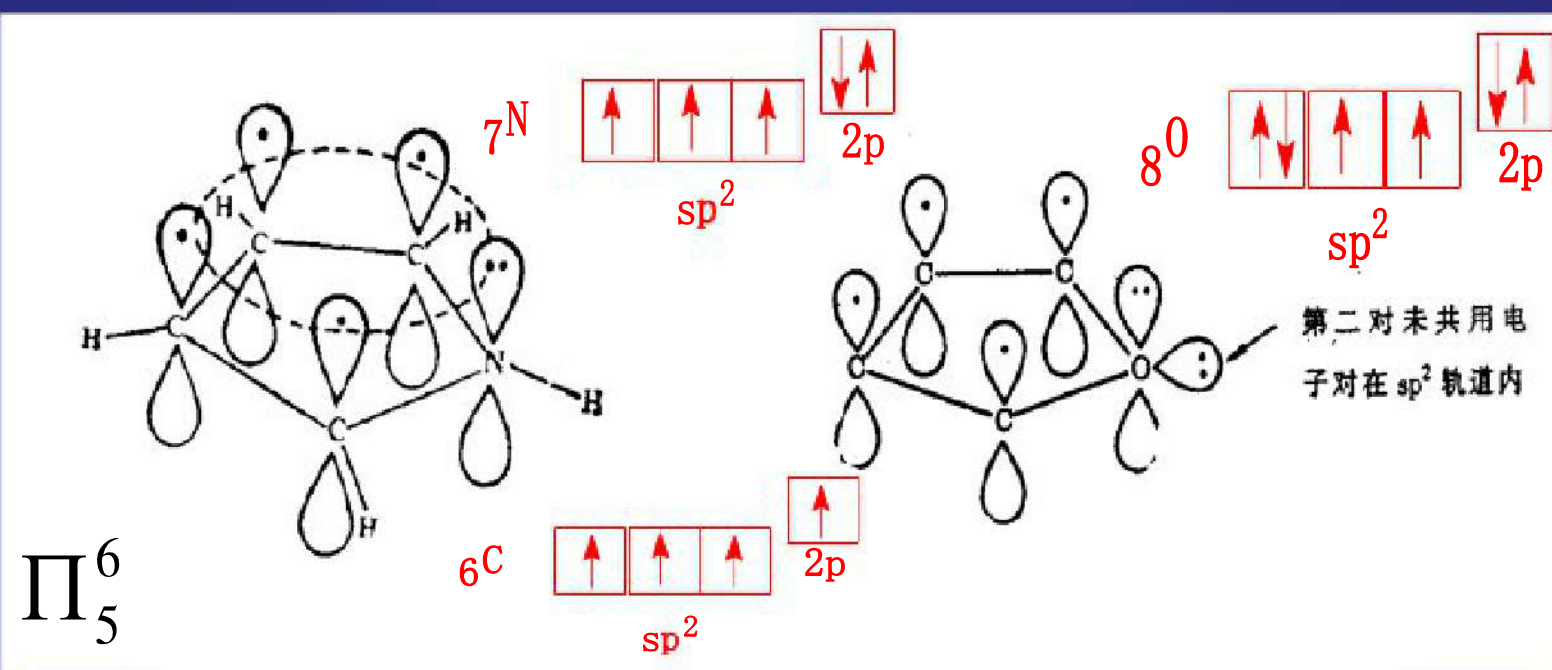
5-喹啉磺酸



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——单杂环化合物的结构与芳香性

1、五元杂环——吡喃、噻吩和吡咯



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——单杂环化合物的结构与芳香性

1、五元杂环——呋喃、噻吩和吡咯

- ✦ π 电子数=6，有芳香性。
- ✦ 亲电取代比苯容易，通常发生在 α 位
- ✦ π 电子云非均匀分布，杂环稳定性不如苯。

稳定性：苯 > 噻吩 > 吡咯 > 呋喃

离域能 (kJ/mol): 151 121 88 66



江苏大学化学化工学院



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——单杂环化合物的结构与芳香性

2、六元杂环——以吡啶为例讨论



特点

- ✦ π 电子数=6，有芳香性。
- ✦ 亲电取代比苯难，通常发生在 β 位
- ✦ 键长有较大程度的平均化——但仍未完全平均化



江苏大学化学化工学院



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(1) 鉴别反应

呋喃 蒸气遇被盐酸浸湿过的松木片 →

绿色

吡咯 蒸气遇被盐酸浸湿过的松木片 →

红色

噻吩 (浓硫酸+靛红) 加热 →

蓝色

糠醛 (苯胺+醋酸) →

亮红色

银镜



江苏大学化学化工学院

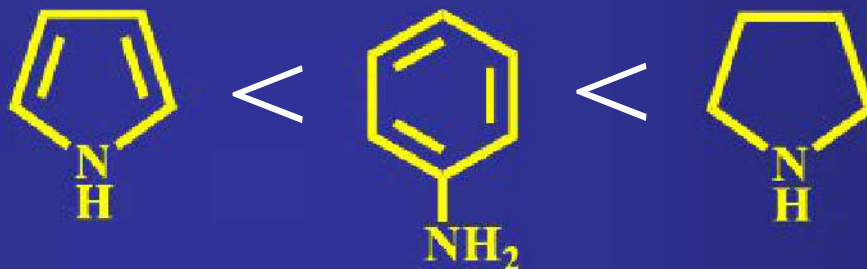


第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(2) 酸碱性

✦ 吡咯的弱碱性和弱酸性:



K_b 2.5×10^{-14} 3.8×10^{-10} 2.0×10^{-4}



弱碱性

弱酸性



江苏大学化学化工学院

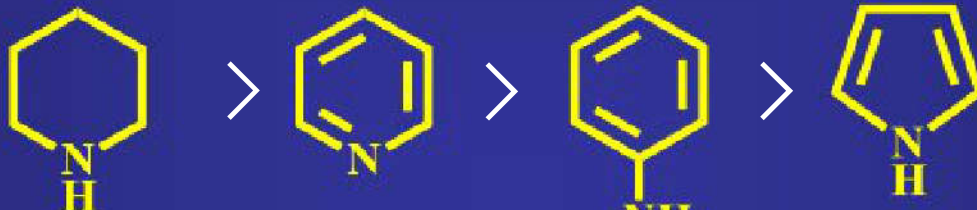


第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(2) 酸碱性

✦ 吡啶的弱碱性:



pK_b

2.7

8.8

9.3

13.6

碱性: 脂肪胺 > 氨 > 吡啶 > 苯胺 > 吡咯

练习: 对碱性排序

①④③⑤②

①二乙胺 ②吡咯 ③吡啶 ④ 氨 ⑤苯胺



江苏大学化学化工学院

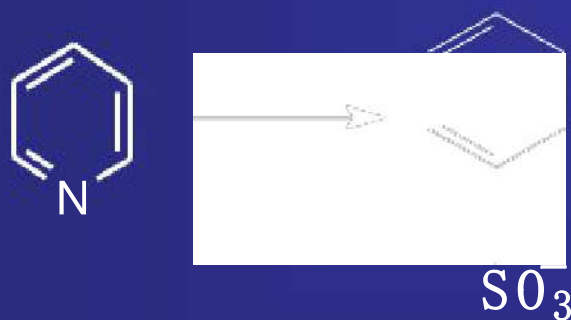


第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(2) 酸碱性

✦ 吡啶的弱碱性:



吡啶盐酸盐

吡啶三氧化硫——缓和磺化试剂



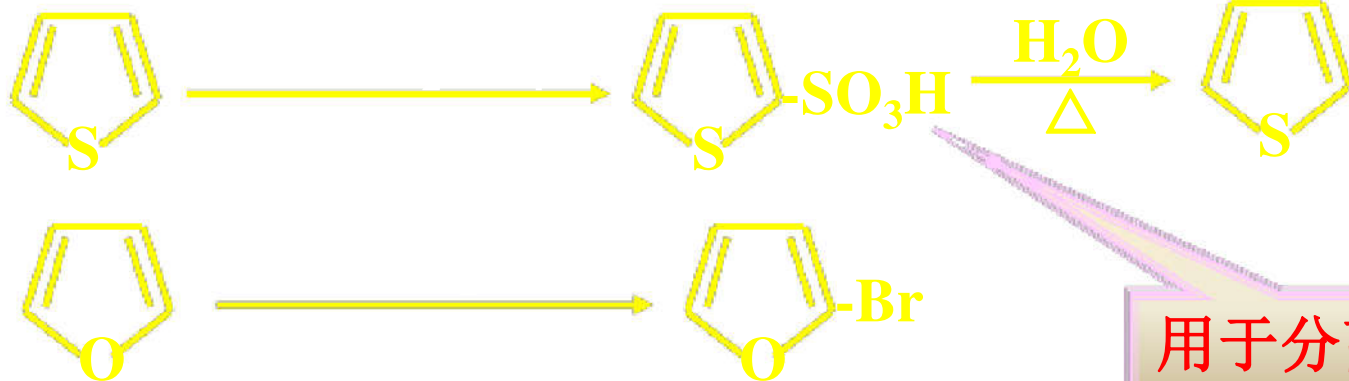
第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(3) 亲电取代反应

注意

α -位!!!



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(3) 亲电取代反应



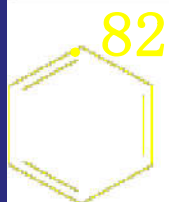
江苏大学化学化工学院



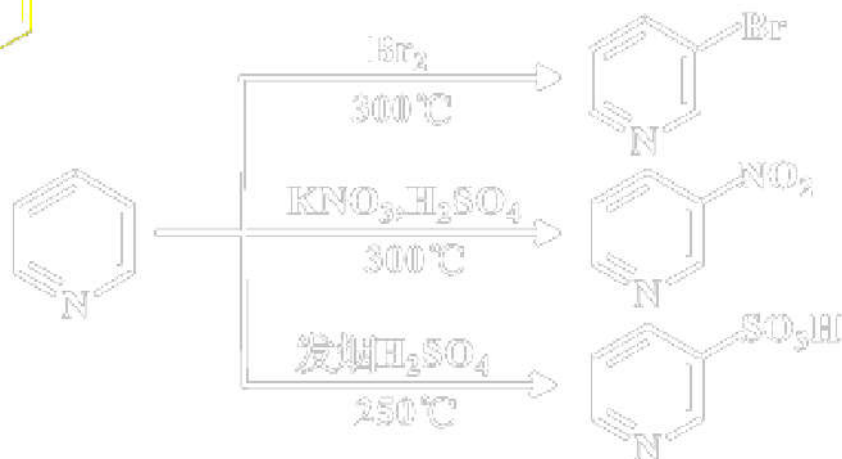
第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(3) 亲电取代反应



吡啶的亲电取代反应都发生在 位!



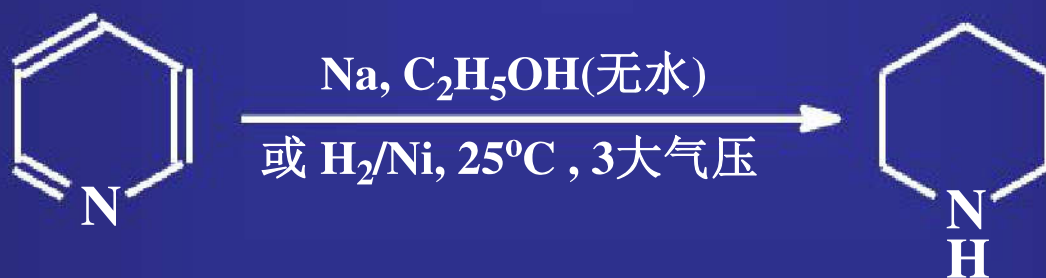
注意：
吡啶环不能发生
F-C反应!!



第19章 杂环化合物与生物碱

杂环化合物——性质

(4) 吡啶的侧链氧化与加氢还原反应



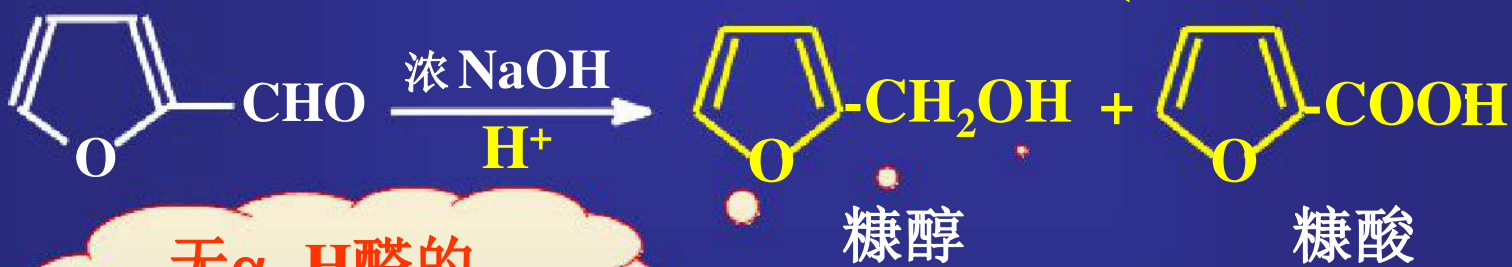
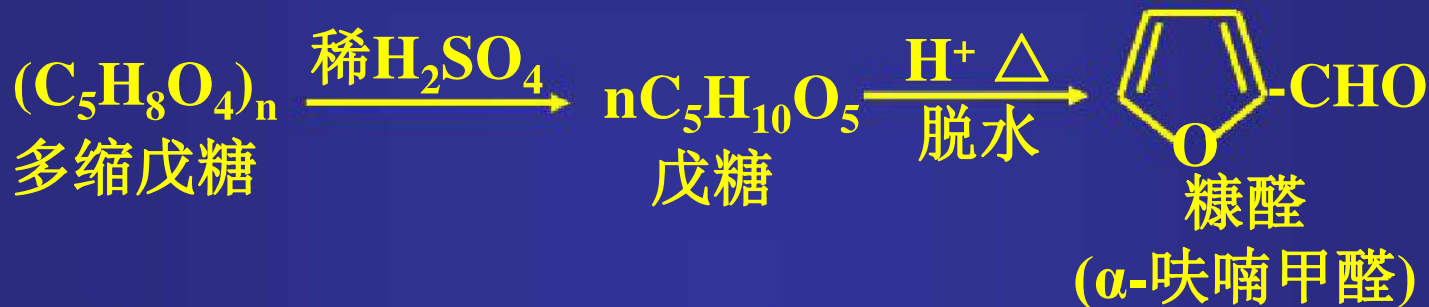
哌啶(六氢吡啶)



第19章 杂环化合物与生物碱

单杂环重要衍生物

(1) 呋喃及其衍生物



无 α -H醛的
歧化反应



第19章 杂环化合物与生物碱

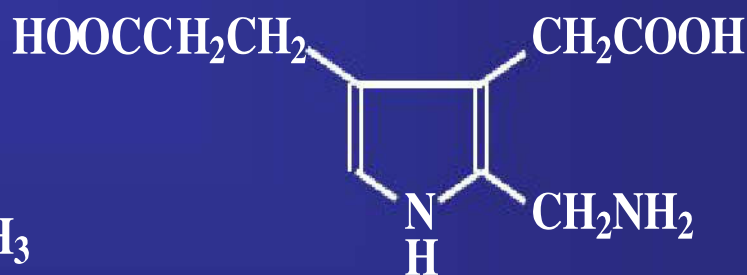
单杂环重要衍生物

(2) 吡咯及其衍生物

吡咯的衍生物广泛存在于自然界，在动植物体内有特殊的生理功能。如叶绿素、血红素和维生素B₁₂及许多生物碱。



灵菌红素



卟吩胆色素原



第19章 杂环化合物与生物碱

单杂环重要衍生物

(2) 吡咯及其衍生物

血红素的基本骨架称卟吩，
卟吩由四个吡咯和四个次甲基(=CH)交替相连组成的共轭体系。



卟吩
porphine

血红素分子中亚铁离子与卟吩环螯合，是血红蛋白中输送氧的组分。

