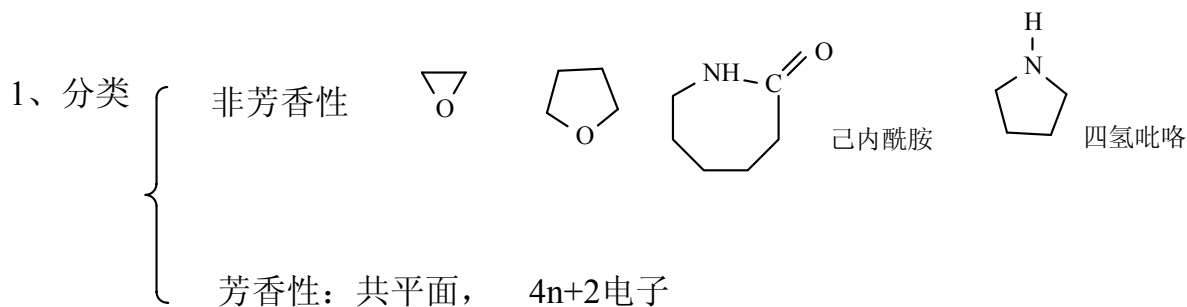


第十五章 杂环化合物

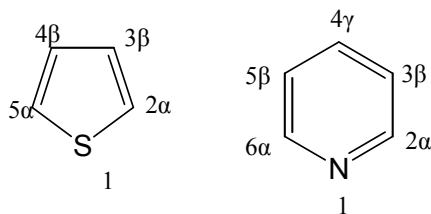
杂环化合物 (heterocyclic compound) 组成环的原子除 C 原子之外, 还有 O、S、N 等其它杂原子的化合物。

一、分类、命名



2、命名

编号从杂原子起: 如



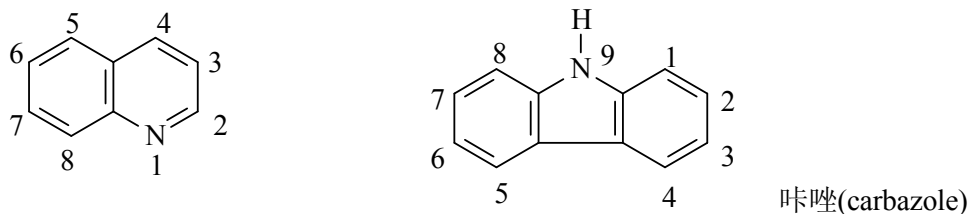
如有两个或两个以上相同的杂原子时, 要使连有氢的或取代基的杂原子为 1 号, 并使其余杂原子的编号尽可能最小。



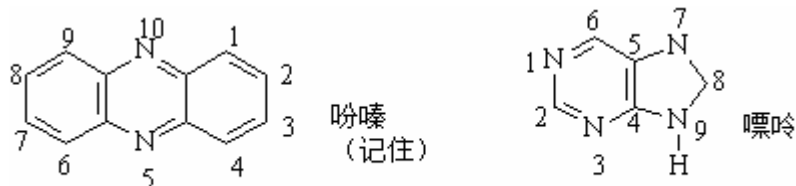
含有不同杂原子时, 按 O、S、N 的次序编号:



稠杂环: (一般按稠杂芳烃的规则编号) P472



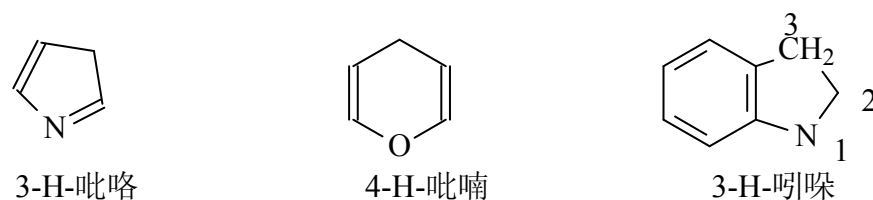
特例：



某些母环与特定的母环仅杂原子位置不同-----“异”

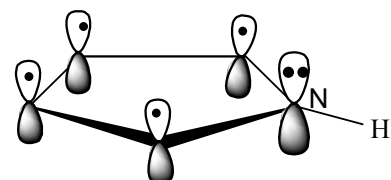


标氢——母环被部分还原



二、含一个杂原子的五元环

1、结构

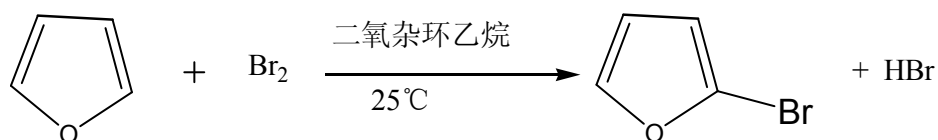


sp^2 杂化, Π_5^6 , 由于环中杂原子以共用电子对参与共轭, 使环内碳原子上的电子云密度大于苯环, 因而亲电取代比苯容易。

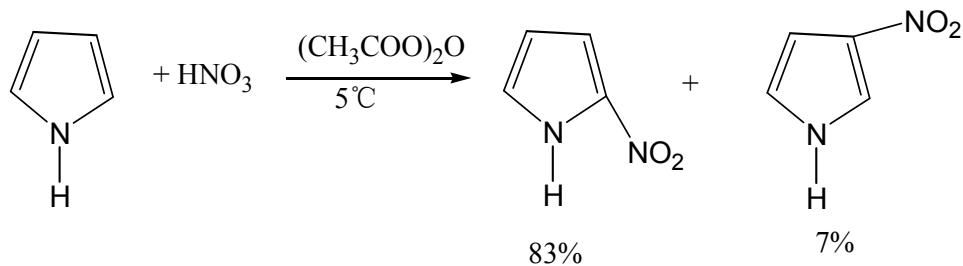
芳香性: 噻吩 > 吡咯 > 呋喃 > 苯 (离域能, 电负性解释)

2、亲电取代

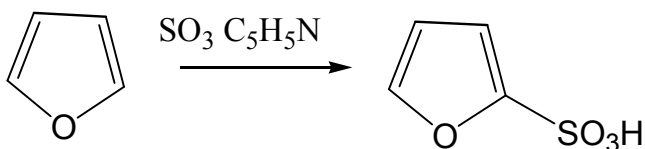
(1) 卤化



(2) 硝化

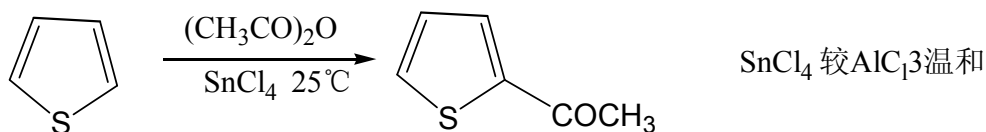
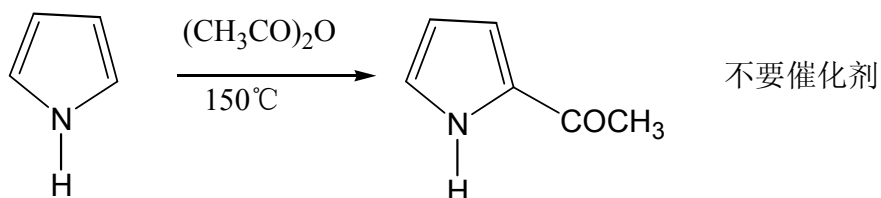


(3) 磺化：吡咯呋喃对强酸敏感，需要较缓和的磺化剂，SO₃-吡啶

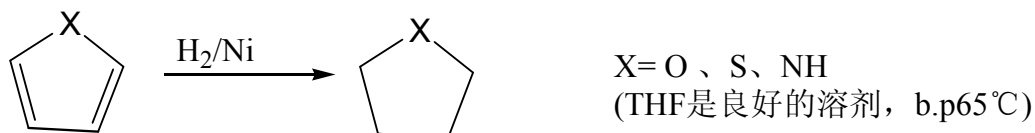


活泼性：吡咯 > 呋喃 > 噻吩

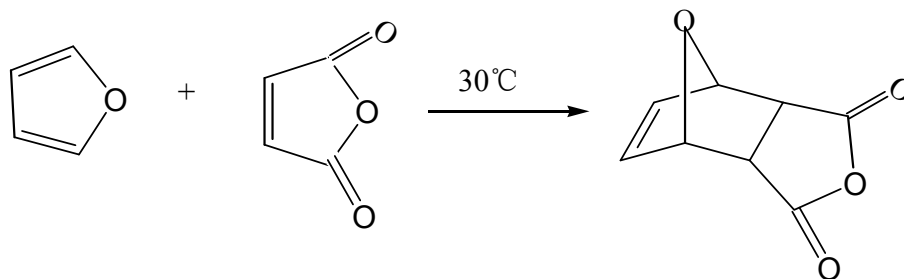
(4) 付克酰基化：(烷基化产率较低，选择性强)



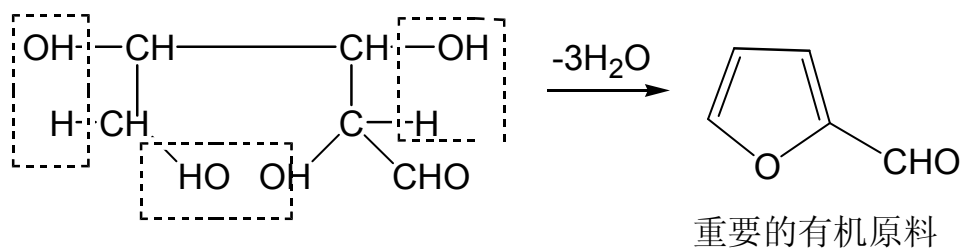
2、加成----加 H₂

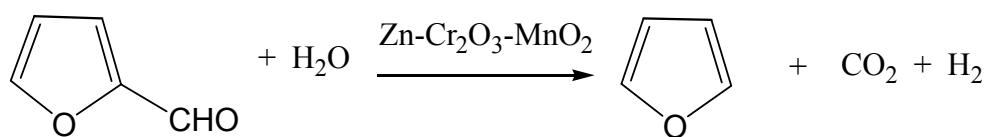


3、呋喃的共轭二烯性质（吡咯、噻吩较难）呋喃芳香性最差



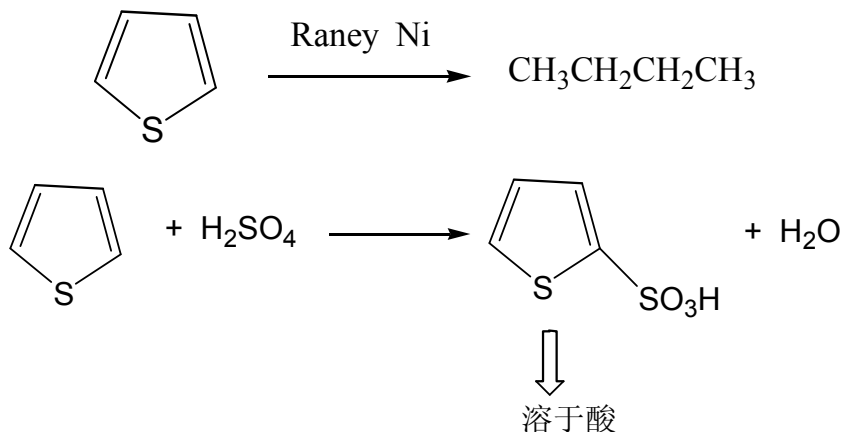
4、糠醛的性质：类似苯甲醛。由米糠、玉米杆、花生壳等水解制取





可发生 Cannizzaro 反应

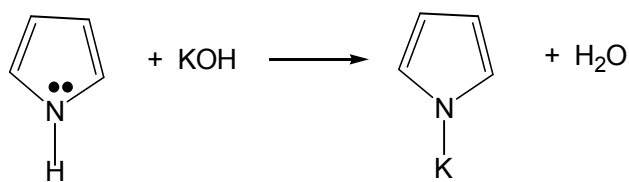
5、噻吩： P518



应用于除去石油和粗苯中的噻吩

6、吡咯

弱酸性：

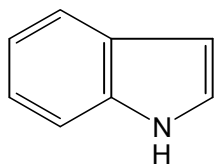


参与共轭

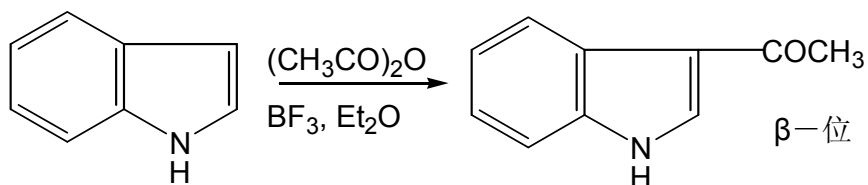
P477 (照书讲)

四氢吡咯的碱性明显大于吡咯，存在于脯氨酸中， P495

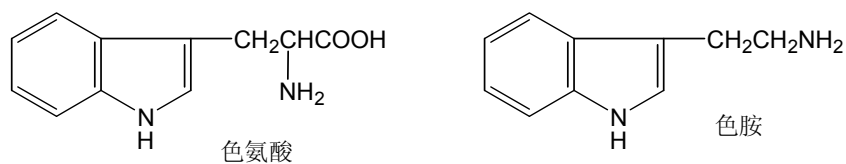
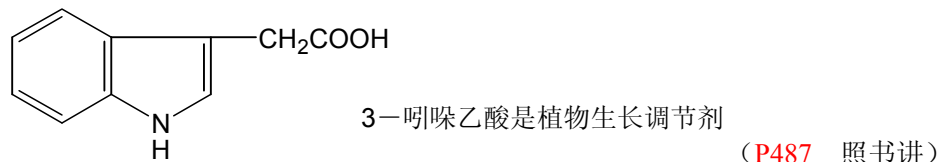
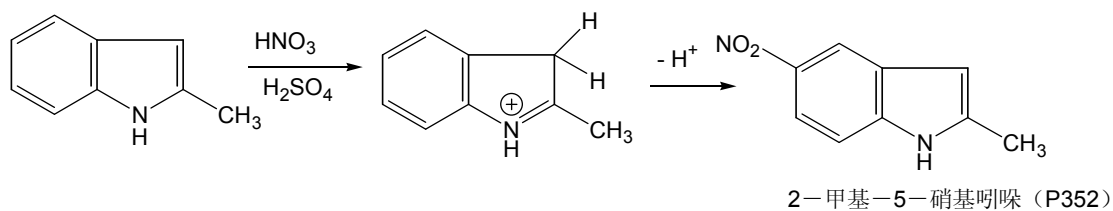
7、吲哚



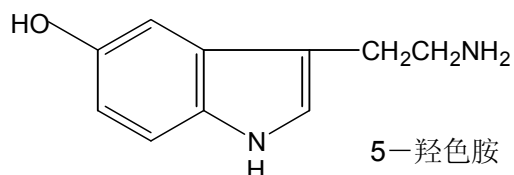
m.p. 52.5°C b.p.254°C，气味极臭，但在极稀溶液中有花香味，是化妆品的常用香料，有弱酸性。



强酸



是哺乳动物脑组织中与中枢神经有关的物质。

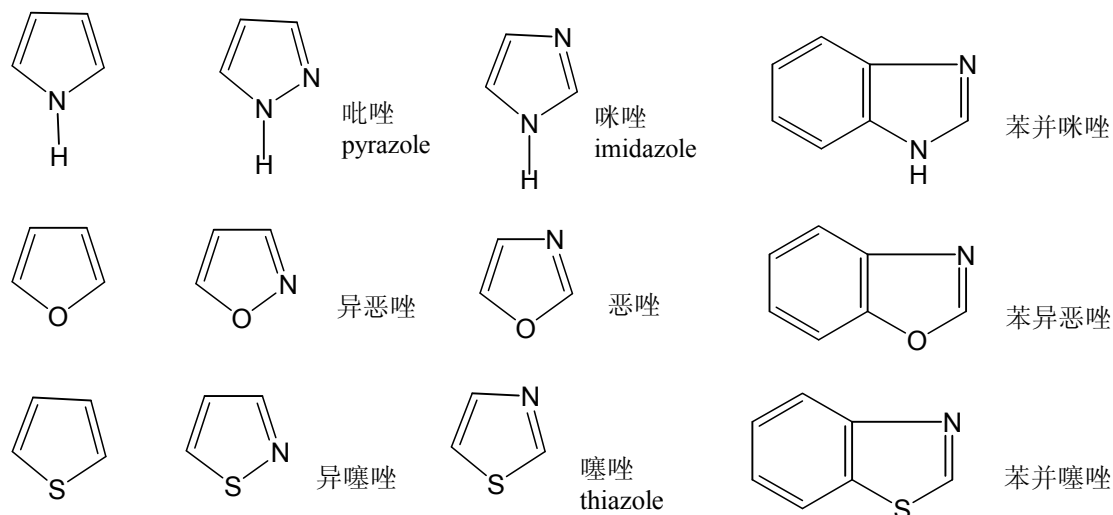


吲哚环存在于 1000 多各生物碱天然产物中。

8、卟吩 衍生物：由四个吡咯环和四个次甲基交替组成，有芳香性

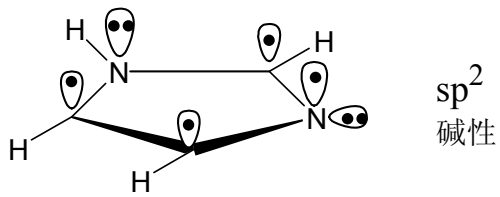
P478 叶绿素，血红素

三、含二个杂原子的五元杂环 (P478, 照书讲)

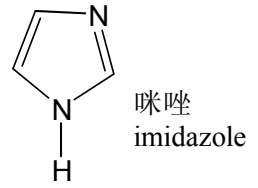


1、咪唑

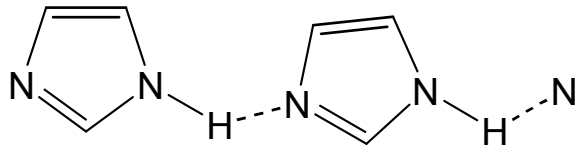
(1) 结构 P479



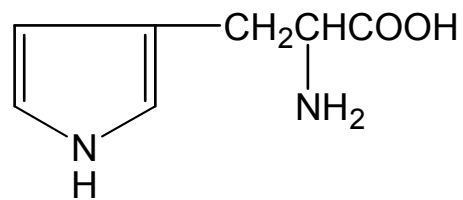
N原子^sp²杂化



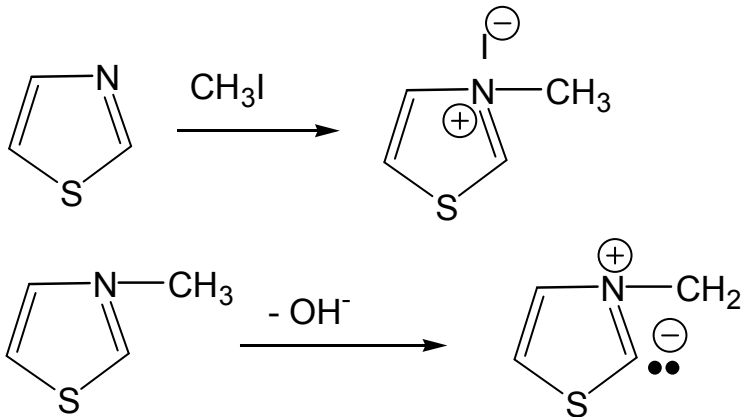
分子间可能成氢键 m.p. 90°C b.p. 256°C



存在于组氨酸中

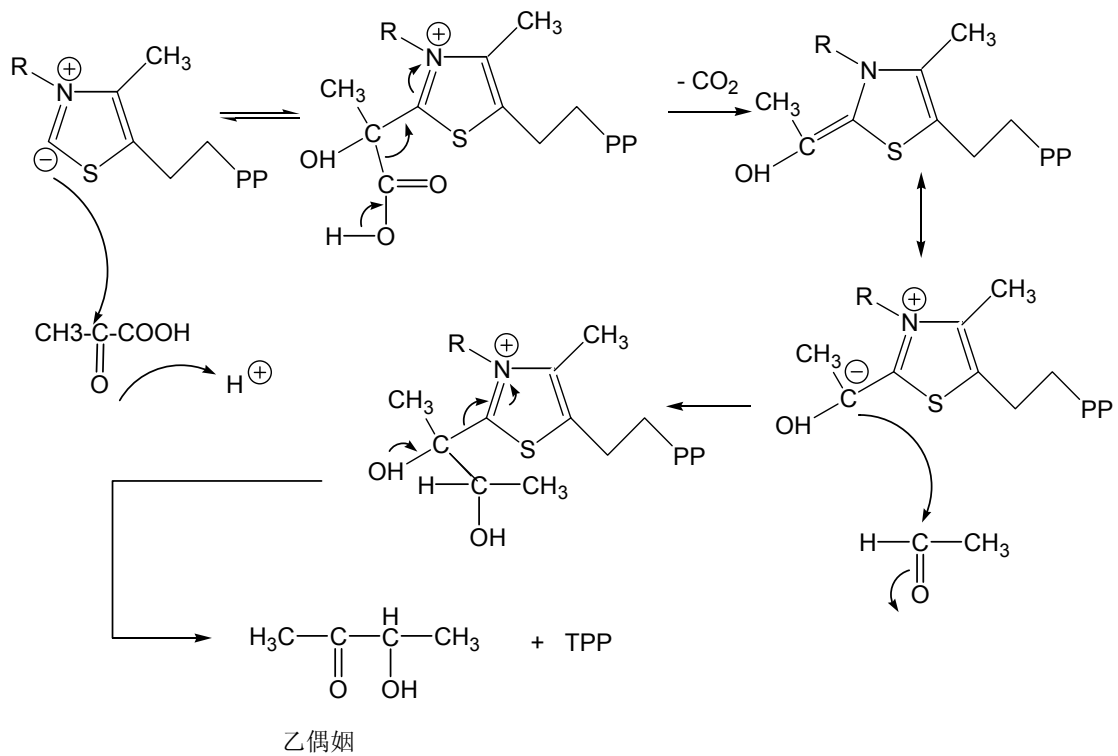


2、噻唑：存在于人体的硫胺素（VB1）的焦磷酸酯(TPP)辅酶中



内鎊盐

用作安息香缩合的催化剂



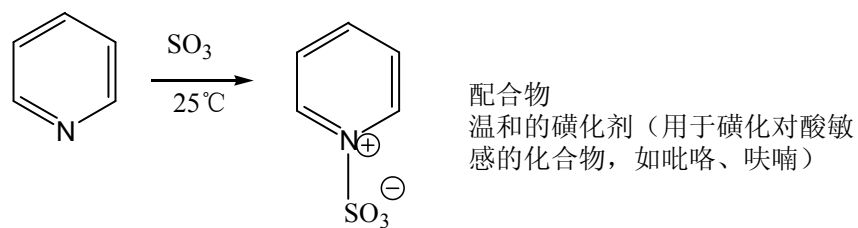
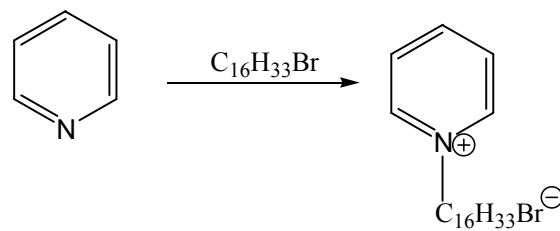
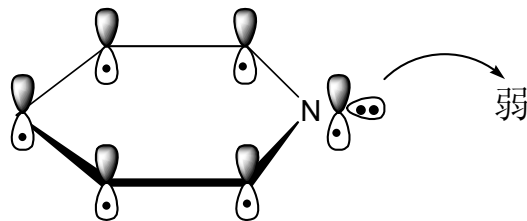
氰离子不能催化脂肪醛。 N 原子带有长链烷基的噻唑鎓盐能使脂肪醛旌安息香缩合。

四、六元杂环化合物

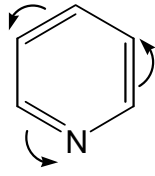
1、吡啶和嘧啶

(1) 吡啶：无色臭味液体，b.p.115°C。与水、乙醇、乙醚混浴，能溶解无机盐。

a. 有碱性



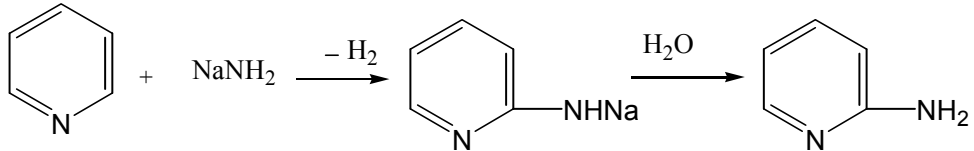
b. 亲电取代



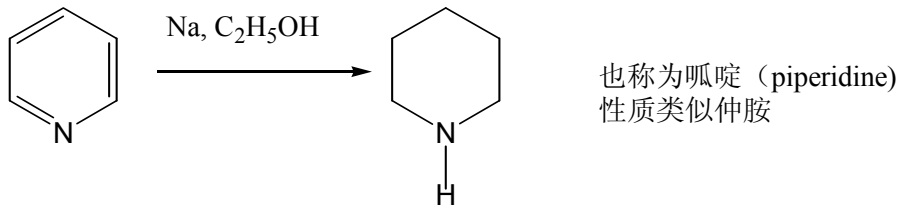
β 位电子云密度大, 比苯活性小

P482 硝化、磺化、卤化 (不发生 F-克反应) 照书讲

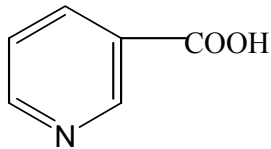
c. 亲核取代 (比苯易发生在 α 位)



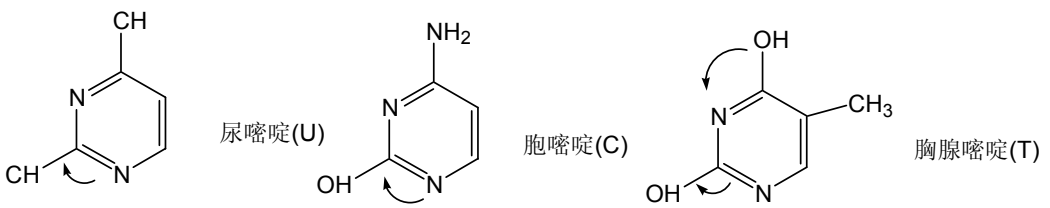
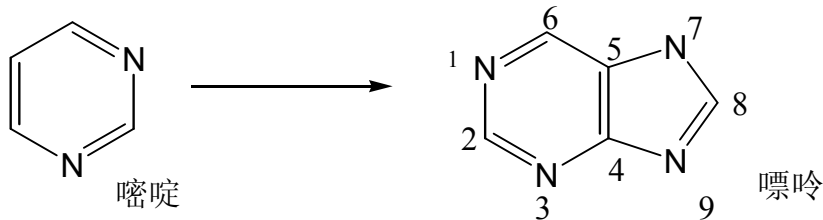
d. 还原 (比苯易)



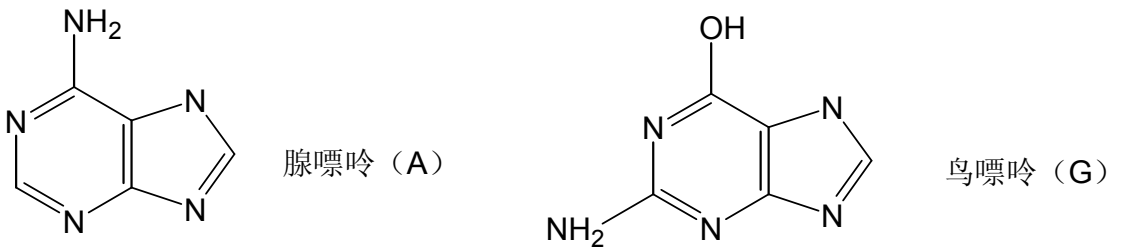
e. 重要衍生物 维生素 pp 和 NAD^+ 维生素 B_6



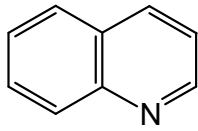
(2) 嘧啶



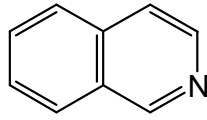
烯醇式可重排为酮式



2、喹啉和异喹啉



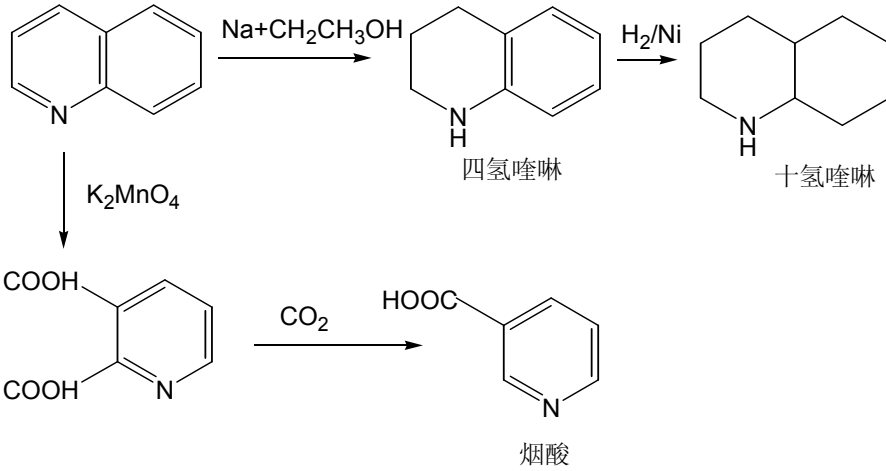
b.p. 238°C



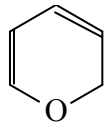
b.p. 243°C

难溶于水

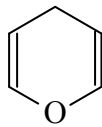
- (1) 亲电取代: 在苯环 (α 位) P486 照书讲
- (2) 亲核取代: 在吡啶环上 P486
- (3) 氧化还原



3、吡喃鎓盐

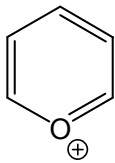


α-吡喃

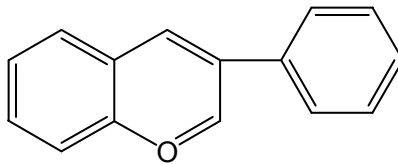


γ-吡喃

无芳香性



有芳香性



2-苯基苯并吡喃鎓盐离子
其含氧衍生物存在于植物中，称为花色素
在不同PH值，显不同的着色

15.6 生物碱

一、生物碱的一般性质

许多生物碱具有镇咳、解热、止痛、抗癌等作用，是中药的有效成份。生物碱一般有苦味，一些生物碱有圈套的毒性。

多数生物碱为无色结晶或非晶体，多数为液体，常为手性分子，有药用价值的多为左旋体。

生物碱难溶于水，溶于有机溶剂；其盐一般为不溶性的。

二、生物碱的碱性（自阅）

三、生物碱的结构