

教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

# 有机化学

(二)

主编 陆涛

中央广播电视大学出版社

教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

# 有机化学

(二)

主编 陆 涛

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学. 2/陆涛主编. —北京: 中央广播电视大学出版社, 2002.1  
教育部人才培养模式改革和开放教育试点教材

ISBN 7-304-02217-5

I. 有… II. 陆… III. 有机化学—电视大学—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 002670 号

版权所有, 翻印必究。

教育部人才培养模式改革和  
开放教育试点教材  
有机化学(二)  
主编 陆涛

---

出版·发行/中央广播电视大学出版社  
经销/新华书店北京发行所  
印刷/北京集惠印刷有限公司  
开本/787×1092 1/16 印张/8.25 字数/190千字

---

版本/2002年1月第1版 2003年1月第3次印刷  
印数/11501—16500

---

社址/北京市复兴门内大街160号 邮编/100031  
电话/66419791 68519502 (本书如有缺页或倒装, 本社负责退换)

---

书号: ISBN 7-304-02217-5/O·114  
定价: 14.00元

# 目 录

## 第 14 章 杂环化合物及生物碱

- 14.1 杂环化合物的分类与命名 ..... ( 1 )
- 14.2 咪喃、噻吩和吡咯 ..... ( 4 )
- 14.3 吡啶与喹啉、异喹啉 ..... ( 7 )
- 14.4 咪唑、嘧啶、嘌呤 ..... (10)
- 14.5 生物碱 ..... (11)

## 第 15 章 糖 类

- 15.1 糖类化合物的组成和分类 ..... (17)
- 15.2 单糖 ..... (18)
- 15.3 双糖 ..... (27)
- 15.4 环糊精 ..... (29)
- 15.5 多糖 ..... (30)

## 第 16 章 类脂和萜类

- 16.1 油脂 ..... (34)
- 16.2 磷脂 ..... (37)
- 16.3 甾族化合物 ..... (38)
- 16.4 萜类化合物 ..... (43)

## 第 17 章 氨基酸、蛋白质、核酸

- 17.1 氨基酸 ..... (51)
- 17.2 肽 ..... (55)
- 17.3 蛋白质的组成和性质 ..... (57)
- 17.4 核酸 ..... (60)

## 第 18 章 有机化学与药学

- 18.1 有机化学与药学的关系 ..... (65)
- 18.2 常用药物举例 ..... (68)

## 第 19 章 医药用高分子化合物

- 19.1 高分子化合物的含义 ..... (73)
- 19.2 高分子的分类 ..... (74)

19.3 高分子的命名 .....	(76)
19.4 高分子化合物的结构和性能 .....	(77)
19.5 高分子化合物的合成 .....	(80)
19.6 医药用高分子材料 .....	(81)

## 有机化学实验

### 第一部分 有机化学实验室基本知识

一、有机化学实验室规则 .....	(84)
二、实验室的安全 .....	(84)
三、实验常用玻璃仪器 .....	(87)
四、玻璃仪器的洗涤、干燥和保养 .....	(89)
五、仪器的装配和使用 .....	(90)
六、实验报告的书写 .....	(100)

### 第二部分 有机化学实验基本操作

一、简单玻璃工操作 .....	(102)
二、重结晶 .....	(104)
三、熔点的测定 .....	(107)
四、蒸馏及沸点的测定 .....	(109)
五、分馏 .....	(112)
六、萃取和洗涤 .....	(113)

### 第三部分 有机化学实验内容

一、基本操作实验 .....	(115)
实验一 有机化合物的熔点测定 .....	(115)
实验二 乙酰苯胺的重结晶 .....	(116)
实验三 荼的重结晶 .....	(117)
实验四 乙醇的蒸馏及沸点测定 .....	(118)
二、性质实验 .....	(120)
实验五 醇类与酚类的性质 .....	(120)
实验六 醛类与酮类的性质 .....	(122)
实验七 羧酸及其衍生物的性质 .....	(124)
实验八 胺类的性质 .....	(126)
实验九 糖类的性质 .....	(127)

# 第 14 章 杂环化合物及生物碱

(本章课内 4 学时, 录像 50 分钟)

## 引 言

本章讨论的杂环化合物是指含杂原子 (O、S、N 等) 的非苯芳香族化合物。杂环化合物广泛存在于自然界中, 许多杂环化合物有很重要的生理作用。生物碱是一类存在于生物体内、对人和动物有较强生理作用的含氮碱性有机化合物。

### 学习目标

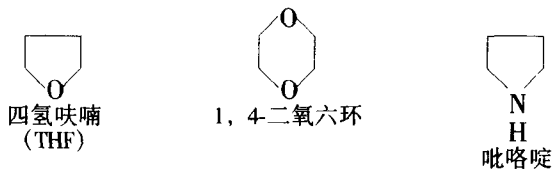
学完本章之后应达到如下要求:

1. 掌握常见杂环化合物的结构和命名法;
2. 掌握咪喃、噻吩、吡咯和吡啶的化学性质;
3. 了解咪唑、嘧啶、喹啉与鸟嘌呤、腺嘌呤的结构及一般性质;
4. 了解重要生物碱的结构, 掌握其来源及用途。

## 14.1 杂环化合物的分类与命名

由碳原子和至少一个其它原子 (如 O、S、N 等) 组成的环称杂环, O、S、N 称杂原子。

杂环化合物分为非芳香性和芳香性两类。非芳香性杂环化合物的物理和化学性质与相应的脂环化合物相似, 如四氢咪喃、1, 4-二氧六环、吡咯啉等都属于非芳香杂环化合物。



芳香杂环化合物保留了类似苯环的闭合共轭体系, 因而具有一定程度的芳香性。如吡啶和噻吩, 包括氮原子和硫原子在内的环是平面型, 环内有 6 个 p 电子处于  $\pi$  体系, 符合  $4n + 2$  规则, 所以有芳香性。



吡啶



噻吩

本章讨论的是具有芳香性的杂环化合物。杂环化合物在有机药物中占很重要的地位，中国药典中有 50% 的有机原料药含有杂环结构。

### 14.1.1 分类

杂环化合物的种类很多，有单环，也有与芳香环或其它杂环并联成的稠环。环中的杂原子可以是一个、两个或更多个，而且可以是相同的或是不同的。杂环化合物按照成环的原子数以及所含环数分为五元杂环、六元杂环和稠杂环三大类。详见表 14-1。本节主要讨论五元和六元的芳香杂环化合物及其衍生物。

### 14.1.2 命名

杂环化合物的名称包括杂环母体及环上取代基两部分。

#### 1. 杂环母体的命名

杂环母体的命名方法分为音译法和系统命名法两种。

##### (1) 音译法

原则上用 2~3 个汉字表示某杂环外文名称的音译，名称都用“口”旁，表示为环状化合物，例如呋喃 (Furan)，噻吩 (Thiophene)、吡咯 (Pyrrole) 等 (见表 14-1)。这个命名法的好处是同外文有联系，便于查阅外文文献，缺点是有些音译非常相似，如吡唑 (Pyrazole) 和咪唑 (Imidazole) 很容易混淆，同时音译本身没有意义，不能从名字看出它的结构。

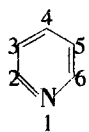
##### (2) 系统命名法

将杂环母体看作是碳环的母体的衍生物来命名，同时写出杂原子和碳环的名称，并在中间加一个“杂”字 (见表 14-1)。例如：呋喃叫氧杂茂，吡啶叫氮杂苯等，系统命名法虽然能反映出杂环的结构，但不如音译法简单和通用，因此目前我国习惯上常用音译法。

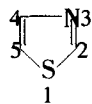
#### 2. 杂环母体的编号

当杂环上连有取代基时，需对杂环进行编号，以便标明取代基的位置。杂环母体的编号原则有：

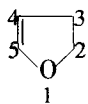
- (1) 含一个杂原子的杂环，以杂原子为起点开始编号；
- (2) 含两个或两个以上相同杂原子的杂环，应使它们有尽可能小的编号；
- (3) 如有不同种类的杂原子时，按 O、S、NH、H 的先后顺序编号；
- (4) 有特定名称的稠杂环，其母环的编号有的是按照相应的稠芳环母体编；



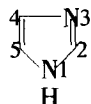
吡啶



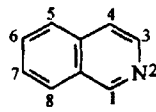
噻吩



异噁唑
























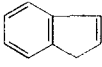
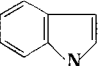

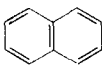
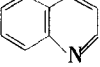
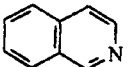


咪唑



异喹啉(按萘)

表 14-1 杂环的分类、名称

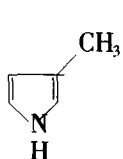
类别	碳环母体	杂环母体化合物					
五元杂环	 茂 (环戊二烯)	 呋喃	 噻吩	 吡咯	 四氢呋喃	 吡咯啉	
		 咪唑	 咪唑	 噻唑	 噁唑	 异噁唑	
六元杂环	 苯	 吡啶 氮(杂)苯	 哌啶 六氢吡啶				
		 哒嗪	 咪唑	 吡嗪	 哌嗪		
	 1,4-环己二烯	 $\alpha$ -吡喃	 $\gamma$ -吡喃	 $\alpha$ -吡喃酮	 $\gamma$ -吡喃酮		
稠杂环	 茛	 吲 1-氮(杂)茛	 嘌呤				
	 萘	 喹啉	 异喹啉				

而有的稠杂环母体规定了特殊的编号方法，如嘌呤。

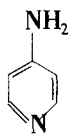
### 3. 取代杂环化合物的命名

连有取代基的杂环化合物命名，可以选杂环为母体，再标明取代基的位置、个数及名称，如：

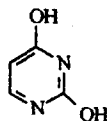




3-甲基吡咯

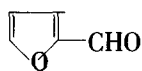


4-氨基吡啶

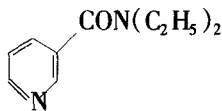


2,4-二羟基嘧啶

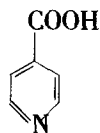
还可以将杂环作为取代基，以官能团侧链为母体来命名，如：



$\alpha$ -呋喃甲醛  
(糠醛)



N, N-二乙基  
-3-吡啶甲酰胺



4-吡啶甲酸

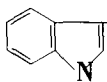
某些杂环有互变异构现象，为了区别各异构体，需标明一个或多个氢原子所在的位置，如：



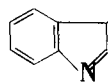
1H-吡咯



2H-吡咯

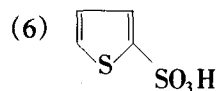
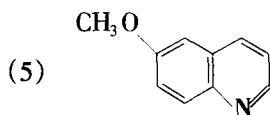
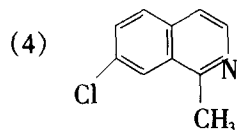
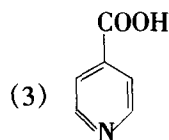
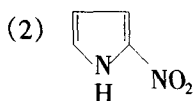
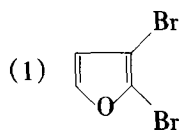


1H-咪唑



3H-咪唑

**思考题 14.1** 命名下列杂环化合物：



**思考题 14.2** 写出下列化合物的结构：

(1) 8-氯喹啉

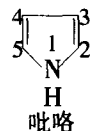
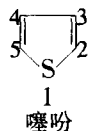
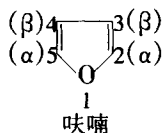
(2) 4-吡啶甲酸甲酯

(3) 2-硝基-3-溴噻吩

(4) 2, 5-二甲基吡咯

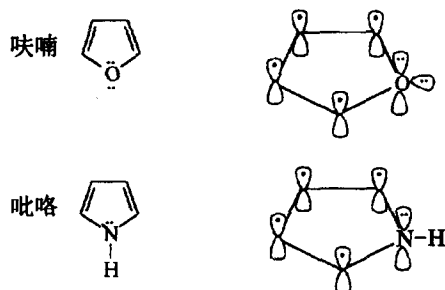
## 14.2 呋喃、噻吩和吡咯

呋喃、噻吩和吡咯都是含一个杂原子的五元杂环化合物。



### 14.2.1 呋喃、噻吩、吡咯的结构

呋喃分子呈平面型、氧原子为  $sp^2$  杂化状态，其中的两个  $sp^2$  杂化轨道分别与两个碳原子形成两个  $\sigma$  键，余下的两对未共用电子中的一对以垂直于环平面的 p 轨道与四个碳原子上的 p 轨道平行重叠，形成一个闭合的共轭体系，这个共轭体系是由五个原子上的六个 p 电子组成的。其 p 电子数与苯环上的 p 电子数相同，符合休克尔规则，因此呋喃环具芳香性。



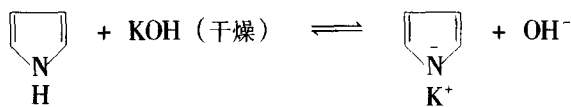
噻吩的情况与呋喃相似，即硫原子的未共用电子对之一与四个碳上的 p 轨道共轭，形成六电子的  $\pi$  键。

吡咯中的氮原子以三个  $sp^2$  杂化轨道分别与碳及氢形成三个  $\sigma$  键，余下的一对未共用电子以 p 轨道与碳原子的 4 个 p 轨道共轭，同样形成六电子的共轭体系。

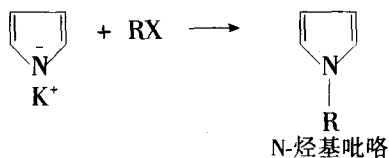
### 14.2.2 呋喃、噻吩、吡咯的性质

#### 1. 酸性

由于杂原子上的未共用电子对参与了大  $\pi$  键，难以与质子结合，生成盐。因此吡咯分子中的氮碱性下降，比苯胺碱性还弱，几乎不显碱性。相反，氮上的氢呈弱酸性，其酸性比醇强，比酚弱。例如：

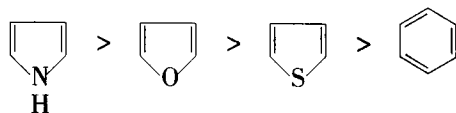


吡咯的钾盐可用来合成吡咯衍生物。



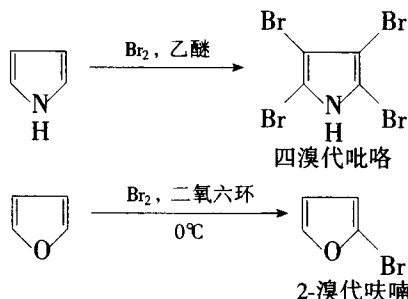
#### 2. 亲电取代反应

由于呋喃、噻吩和吡咯环上 5 个原子共 6 个  $\pi$  电子，电子云密度比苯环大，起亲电取代反应的速度也比苯快得多。且取代基优先进入  $\alpha$  位，其反应的容易顺序是：



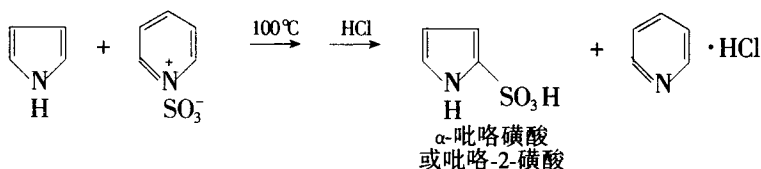
### (1) 卤代反应

吡咯的卤代反应常得四卤代物。呋喃、噻吩在室温下与氯或溴反应很强烈，得到多卤代物，若希望得到一个氯代和一溴代的产物，需在温和的条件，如用溶剂稀释及低温下反应。

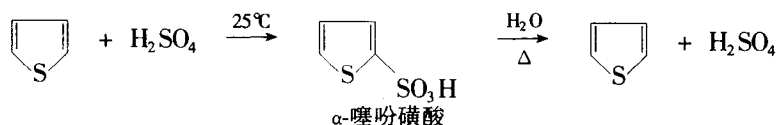


### (2) 磺化反应

吡咯和呋喃不能直接用硫酸进行磺化，这是因为吡咯环和呋喃环对酸，尤其是强酸，很不稳定，所以常用温和的非质子磺化试剂，如用吡啶与三氧化硫加成物作为磺化剂进行反应：

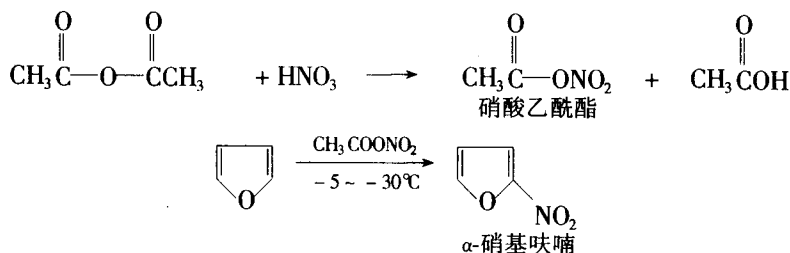


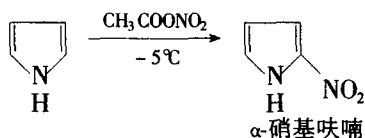
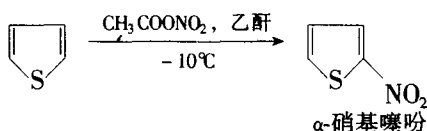
由于噻吩比较稳定，可以直接用硫酸进行磺化。煤焦油中的苯通常含有少量噻吩，可在室温下反复用硫酸提取，由于噻吩比苯容易磺化，磺化的噻吩溶于浓硫酸内，可以与苯分离。然后水解，去除磺酸基，可得到噻吩：



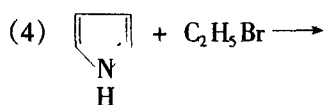
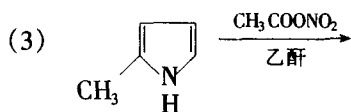
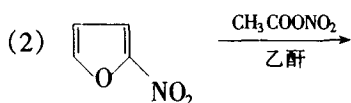
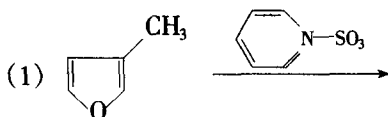
### (3) 硝化反应

吡咯、呋喃和噻吩很易被氧化，甚至也能被空气氧化。硝酸是强氧化剂，因此一般不用硝酸直接硝化。通常用比较温和的非质子硝化试剂——硝酸乙酰酯进行硝化，反应需在低温进行：





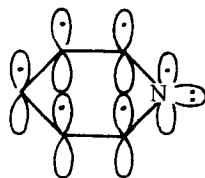
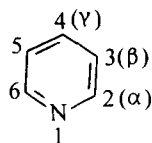
思考题 14.3 完成下列反应：



## 14.3 吡啶与喹啉、异喹啉

### 14.3.1 吡啶的结构

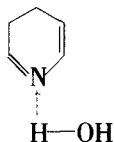
吡啶中的氮原子也是  $sp^2$  杂化状态，但各轨道中电子的分配与吡咯中的氮原子有所不同，三个未成对电子中，两个电子分别以两个  $sp^2$  杂化轨道与相邻的两个碳原子结合成单键，余下一个电子以  $p$  轨道参与环系的共轭。氮原子上的未共用电子对占据的是  $sp^2$  杂化轨道，它与环共平面，因而不能参与环系的共轭。



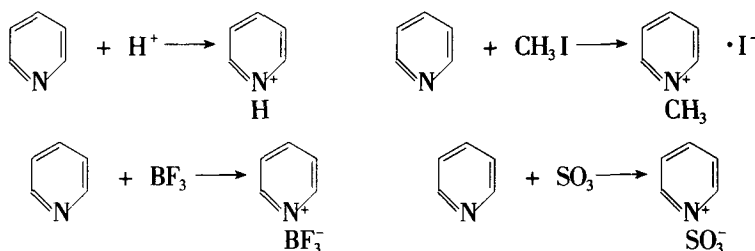
## 14.3.2 吡啶的性质

### 1. 水溶性与碱性

由于吡啶中的氮原子还有一个  $sp^2$  杂化轨道被一对未成键电子占据，可以与水进行氢键缔合，因此水中溶解度较大，能与水混溶。

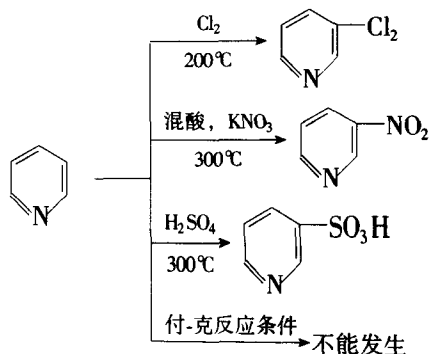


氮原子上的未共用电子对也能与质子酸或路易斯酸结合，因此吡啶显弱碱性。吡啶的碱性 ( $pK_b$  8.8) 比吡咯 ( $pK_b$  13.6) 强，也比苯胺 ( $pK_b$  9.4) 略强，但比脂肪族胺弱得多。



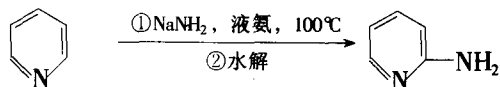
### 2. 亲电及亲核取代反应

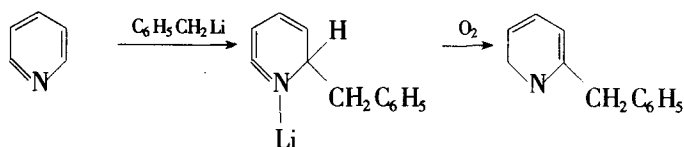
如前所述，吡啶环上的氮原子相当于第二类定位基的作用，能钝化芳环，化学性质像硝基苯，例如不能起烷基化和酰基化的付-克反应。卤代、硝化、磺化时也要用剧烈的条件 ( $250 \sim 350^\circ\text{C}$  的高温)。



吡啶的亲电取代反应主要发生在  $\beta$  位 (N 的间位)，这是因为吡啶  $\beta$  位的电子云密度相对于其它位置来说较大些，接受亲电试剂的进攻便生成  $\beta$ -取代物。

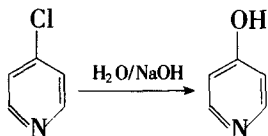
与亲电取代反应相反，由于吡啶环上氮原子的吸电子作用，使得环上的亲核取代反应容易进行，取代基主要进入  $\alpha$  位和  $\gamma$  位。





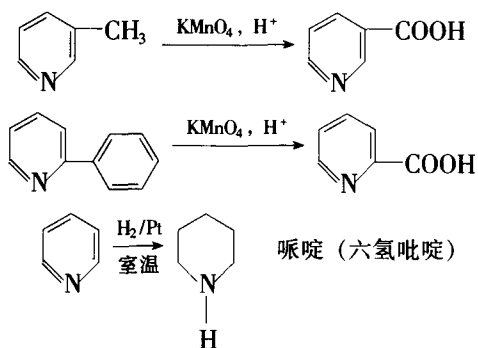
$\text{NaNH}_2$  与  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$  均为较强的亲核试剂。

如果吡啶环氮原子的邻、对位上有吸电子取代基时，也可以发生亲核取代反应，如：

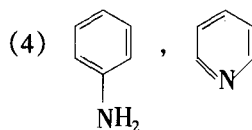
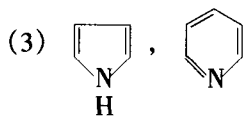
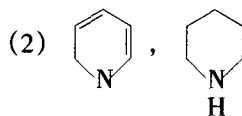
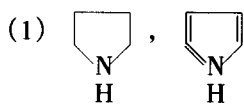


### 3. 氧化还原反应

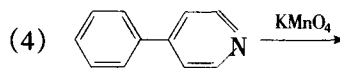
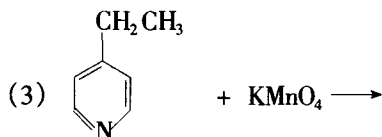
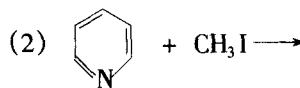
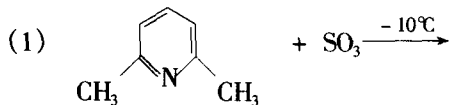
吡啶环比苯环更稳定，不容易被氧化，但容易被还原。



**思考题 14.4** 比较各组化合物碱性的大小：



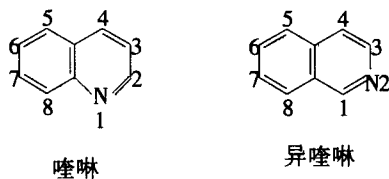
**思考题 14.5** 写出下列反应产物：



**思考题 14.6** 吡啶为何不能进行付-克反应？

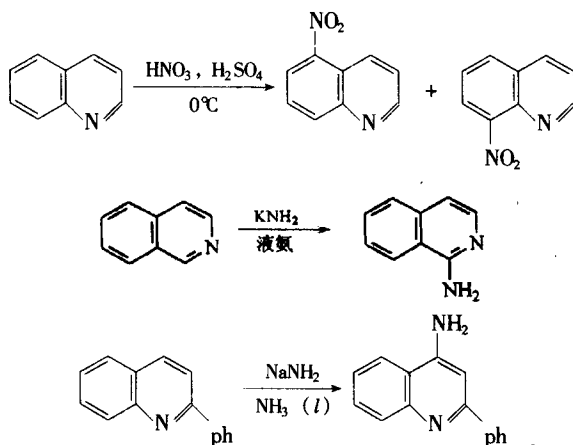
### 14.3.3 喹啉、异喹啉

喹啉和异喹啉都可以看成是吡啶环与苯环耦合的化合物。因此它们既表现有吡啶和苯的性质，同时又有两种环系相互影响的特性。



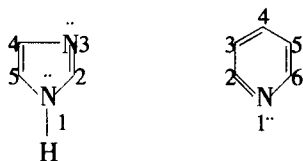
喹啉、异喹啉分子中的氮原子电子结构与吡啶中的氮原子相同，故它们的碱性与吡啶相近，反应也类似于吡啶。

氧化反应发生在苯环上，还原反应发生在吡啶环上；亲电取代反应主要进入 5、8 位，亲核取代主要进入喹啉的 2、4 位及异喹啉的 1 位。



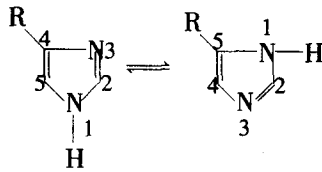
### 14.4 咪唑、嘧啶、嘌呤

咪唑和嘧啶分别是环中含有两个氮原子的五元、六元环。



它们分子中都有与吡啶环中氮原子结构相似的氮原子，因此，具有碱性和一定的水溶性，但由于环中两个氮原子都吸电子，相互分散氮上的部分负电荷，使碱性比吡啶弱得多。

咪唑结构有互变异构现象。N—H 的质子在环上的两个氮原子之间迅速转移，使 4 位和 5 位的取代咪唑迅速互变，不能分离，为互变异构体。



例如：



嘌呤环是由一个嘧啶和一个咪唑环稠合生成的。一些重要的天然产物分子中含有嘌呤环。例如，腺嘌呤和鸟嘌呤是核酸的组成部分。



## 14.5 生物碱

### 14.5.1 生物碱的概念

生物碱是一类存在于植物体内，对人和动物有较强生理作用的含氮碱性有机化合物。由于它们主要存在于植物中，所以也常叫做植物碱。至今分离出的生物碱已有数千种。其中已知结构的就超过了两千种。一种植物中可以含有多种生物碱，同一科的植物所含生物碱的结构往往是相似的。生物碱在植物中的质量分数一般很低，含1%就算比较高的。但也有质量分数很高的，例如，金鸡纳霜树皮中奎宁质量分数可达15%，黄连的黄连素质量分数可达9%。

生物碱对于植物本身有什么作用还不清楚，但它对人类是很重要的，因为许多生物碱对人有强的生理作用，是非常有效的药物，尤其我国使用中草药的历史已有千年之久。例如当归、甘草、贝母、常山、麻黄、黄连等许多草药中的有效成分都是生物碱。对生物碱的结构与性质的研究为寻找优良的药物开辟了新的途径。因此这是目前世界各国都在注意的问题。

大多数生物碱都是结构复杂的多环化合物，分子中大多含有含氮的杂环。也有少数氮原子以脂肪族胺的形式存在，例如麻黄素就是一个苯乙胺的衍生物。生物碱多与酸如乳酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸、乙酸、磷酸等结合成盐而存在于植物的不同器官中，也有少数以游离碱、糖苷、酯或酰胺的形式存在。由于盐一般溶于水及乙醇内，所以把切碎的植物用这两种溶剂直接提取，即可取得生物碱的盐。生物碱大多为固体，难溶于水，而能溶于有机溶剂。有时在提取时先将植物用弱碱（氨或碳酸钠等）处理，这时生物碱的盐就分解成游离的生物碱，然后用有机溶剂（如苯、氯仿、石油、醚等）提取，即可直接得到



游离的生物碱。大部分生物碱具有旋光性，且多为左旋。许多试剂能与生物碱生成不溶性的沉淀或发生颜色反应，这些试剂叫做生物碱试剂，可以用它们检出或提取生物碱。

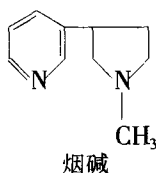
与生物碱能生成沉淀的试剂有丹宁、苦味酸、磷钨酸、磷钼酸、碘化汞钾 ( $\text{HgI}_2 + \text{KI}$ ) 等。它们可以使生物碱由水溶液中沉淀出来。能与生物碱产生颜色反应的有硫酸、硝酸、甲醛及氨水等。

生物碱常根据它所含的杂环来分类，而根据其来源的植物进行命名。

## 14.5.2 几种重要的生物碱

### 1. 烟碱

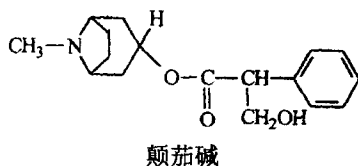
烟草中含有十余种生物碱，烟碱是其中之一，它以苹果酸盐及柠檬酸盐的形式存在。



烟碱又名尼古丁，属于吡啶族生物碱。它是无色能溶于水的液体，沸点  $246^\circ\text{C}$ ，有旋光性，天然存在的是左旋体。烟碱有剧毒，少量对中枢神经有兴奋作用，能增高血压，量大时能抑制中枢神经系统，使心脏麻痹以致死亡。烟碱可用作农业杀虫剂，能杀灭蚜虫、蓟马、木虱等。烟碱还可经氧化得到烟酸。

### 2. 颠茄碱

颠茄碱也叫阿托平，它是存在于许多茄科植物，如颠茄、曼陀罗、天仙子等中的一种生物碱。



分子中含的氮杂环叫托烷（或莨菪烷），属于托烷族生物碱。颠茄碱是白色结晶，难溶于水，易溶于乙醇，有苦味。医药上用作抗胆碱物，能抑制汗腺、唾液、泪腺、胃液等多种腺体的分泌并能扩散瞳孔，用于平滑痉挛、胃和十二指肠溃疡病；也可用作有机磷及锑剂中毒的解毒剂。

### 3. 吗啡和罂粟碱

罂粟科植物鸦片中含有 20 余种生物碱，其中含量最多的是吗啡。吗啡是 1803 年被提纯的第一个生物碱，但它的结构至 1952 年才确定。

吗啡是微溶于水的结晶，有苦味。吗啡对中枢神经有麻醉作用，有极快的镇痛效力，是医药上常用的局部麻醉剂。但它是一种成瘾药物，因此必须严格控制使用。罂粟碱也是存在于鸦片中的异喹啉族生物碱。它是研究得最透彻的一种生物碱。罂粟碱有镇痉作用，是一种优异的镇痛药，同时具有降低血压的作用。