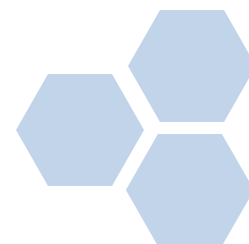




有机化学

健康管理学院 邓华明

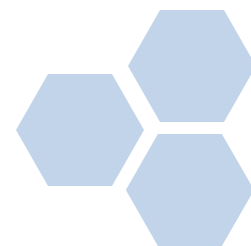




第十二章 杂环化合

学习目标

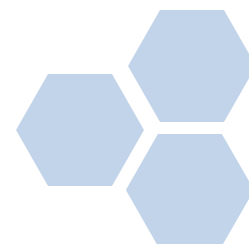
- 1。掌握常见杂环化合物的音译法命名；
- 2。掌握杂环化合物中呋喃、吡咯、噻吩、吡啶的化学性质，了解它们的结构；
- 3。了解杂环化合物的衍生物糠醛及稠杂环化合物喹啉。





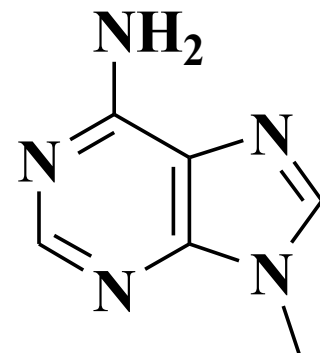
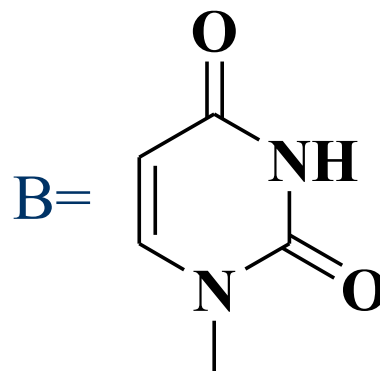
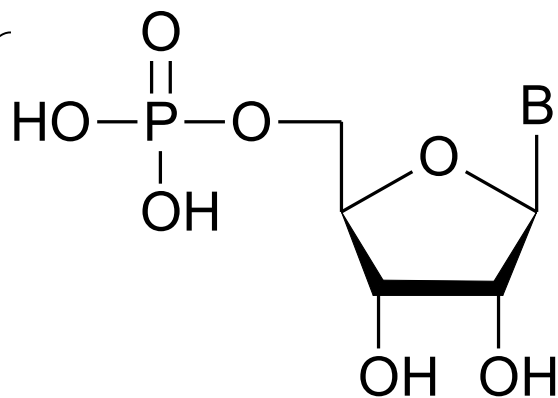
环状化合物是指由碳原子和非碳原子共同组成的环状化合物。非碳原子常见的有氧、硫和氮，我们称这些非碳原子为杂原子。

酸酐、环氧、内酯、内酰胺不属杂环化合物





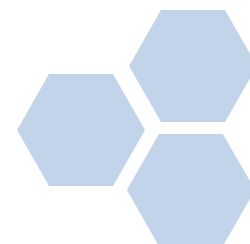
自然界分布



血红素、叶绿素

生物碱、天然或合成药成分

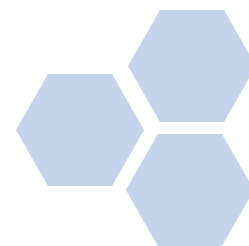
维生素、植物色素、植物染料





第一节 杂环化合物的分类及命名

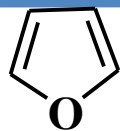
一、杂环化合物的分类





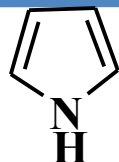
单环

含一个杂原子



Furan

呋喃



Pyrrole

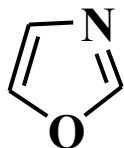


Thiophene

吡咯

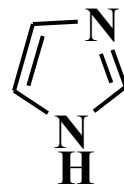
五元环

含两个杂原子

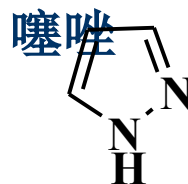


Oxazole

噁唑



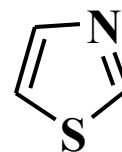
Imidazole



Pyrazole

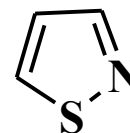
异噁唑

异噻唑



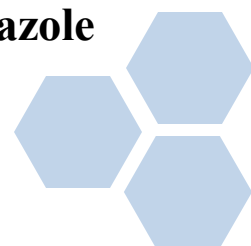
Thiazole

咪唑



Isothiazole

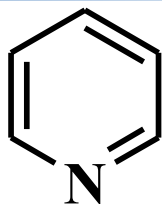
吡唑





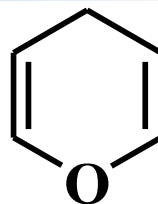
六元环

含一个杂原子:



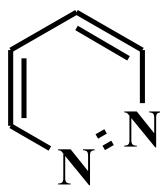
Pyridine

吡啶
吡喃



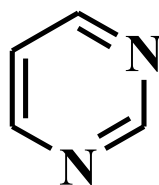
Pyran

含两个杂原子:

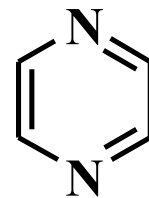


Pyridazine

哒嗪

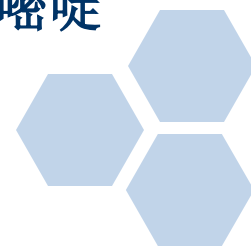


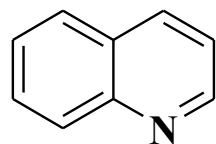
Pyrimidine



Pyrazine

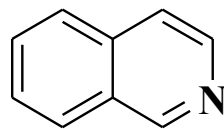
嘧啶





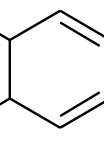
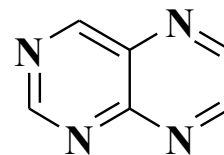
Quinoline

喹啉

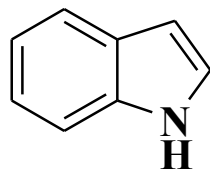


Isoquinoline

异喹啉

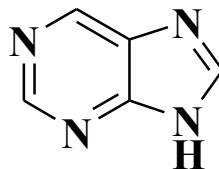


蝶啶



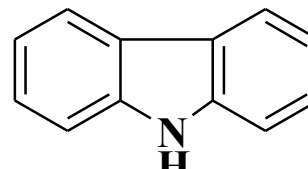
Indole

吲哚



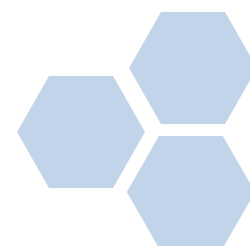
Purine

嘌呤



Carbazole

喋啉

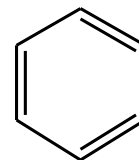
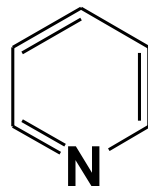
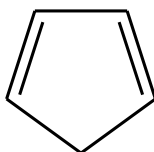
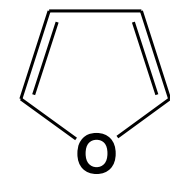




二、杂环化合物的命名

1. 音译名 （同音汉字加“口”字旁）

2. 当作碳环芳香化合物的衍生，如：



3. 环上原子的编号顺序

① 从杂原子开始 1，2，3，4.....

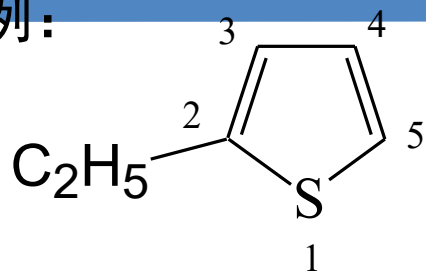
② 不止一个杂原子，按 O，S，N 顺序编号

③ 取代基位次之和最小原则

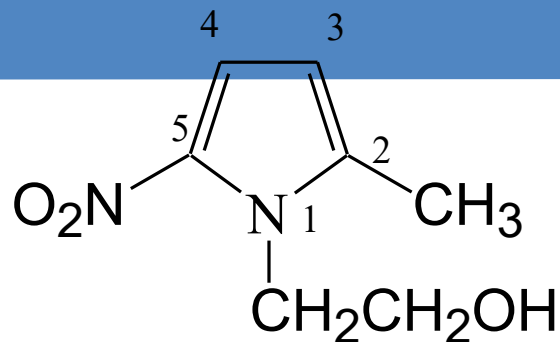




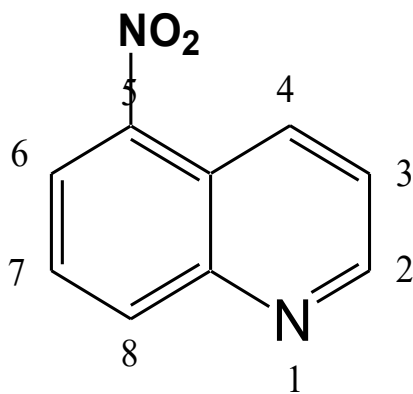
例:



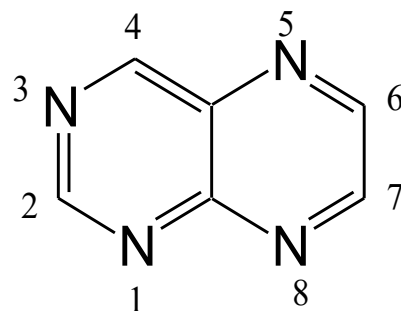
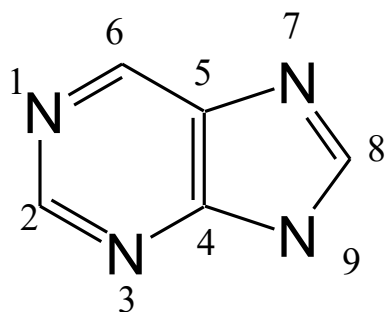
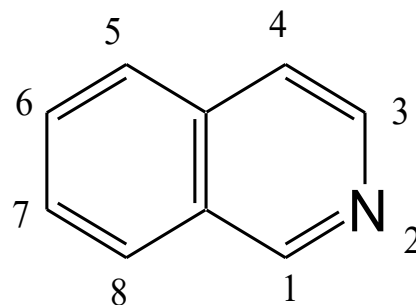
2-ÒÒùàç ßò



2-¹/₄»ù£- 5£- Ìõ »ù£- 1£- ï³/₄2'£- ôÇÒÒù;ç



5-Ìõ »ùà- ßò

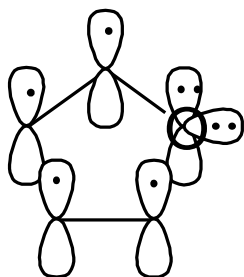




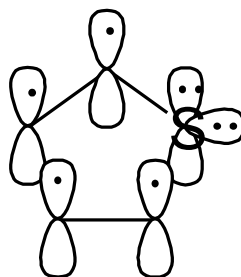
第二节

五元杂环化合物

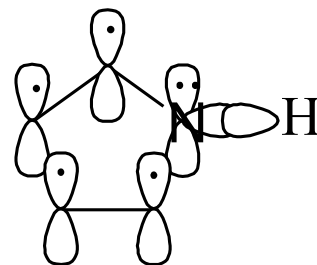
1. 结构特点



$\beta \gg \alpha$



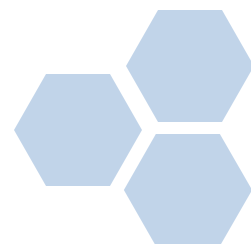
$\alpha \cdot \hat{O}$



$\beta \hat{A}_i \odot$

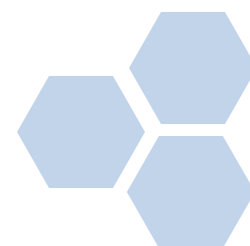
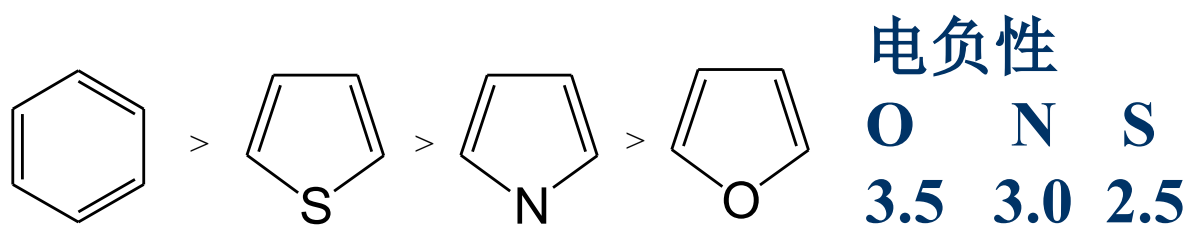
(1) 杂原子 p 轨道上一对未共用电子参与环上共轭—— π_5^6

具有芳香性（闭合共轭大 π 键，p 电子数为 6）





(2) 芳香性顺序:

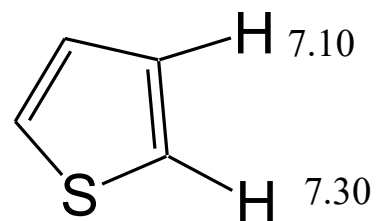
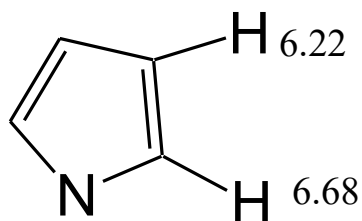
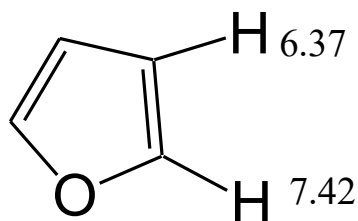




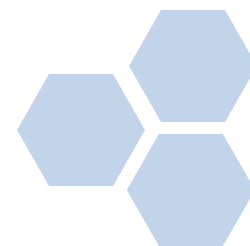
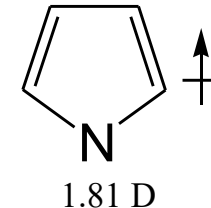
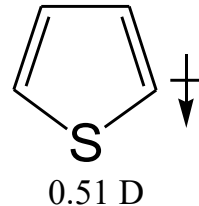
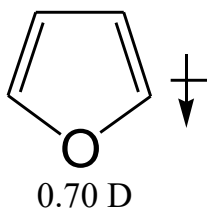
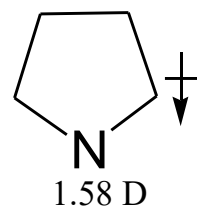
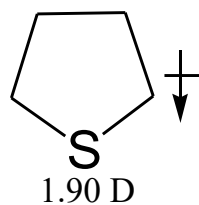
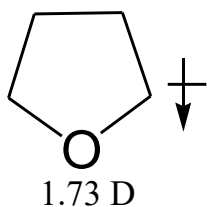
芳香性证据:

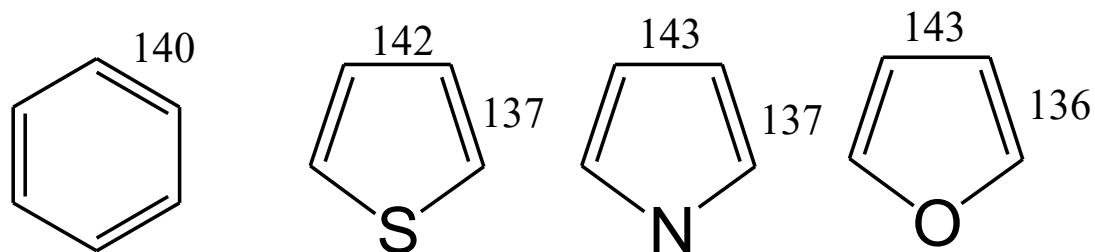
① NMR 化学位移低

环电流的存在, 各向异性去屏蔽



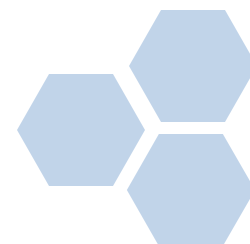
② 偶极矩:





键长不完全平均化
电子云密度分布不均

(3) 环上电子云密度比苯大，
亲电取代反应的活性大于苯





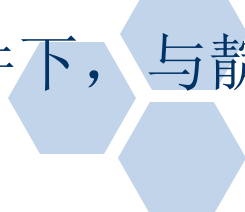
二、呋喃、吡咯、噻吩的性质

(一) 物理性质

呋喃存在于松木焦油中,是无色、易挥发的液体,难溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂,沸点 32°C , 其蒸气能使被盐酸浸过的松木片呈绿色,这叫做松木反应,可用来鉴定呋喃的存在。

吡咯存在于骨焦油中,为无色油状液体,沸点 131°C , 有微弱的类似苯胺的气味,难溶于水,易溶于醇或醚等有机溶剂,在空气中被氧化而颜色变深。吡咯的蒸气或醇溶液能使被盐酸浸过的松木片呈红色,此反应可用于检验吡咯。

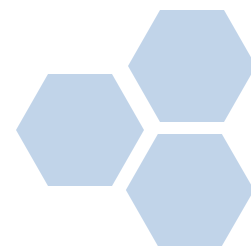
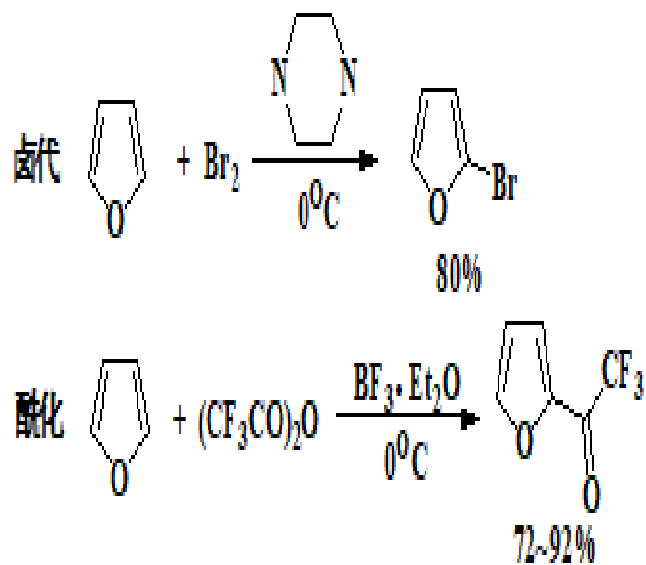
噻吩存在于煤焦油的粗苯中,常温下为无色液体,沸点 84°C , 难溶于水,易溶于有机溶剂。在浓硫酸存在条件下,与靛红一起加热显蓝色,此反应灵敏,可用于检验噻吩。

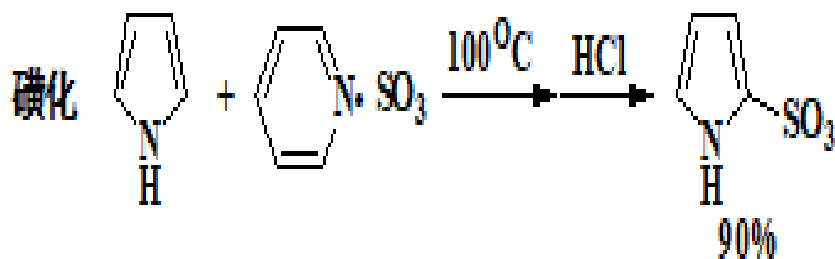
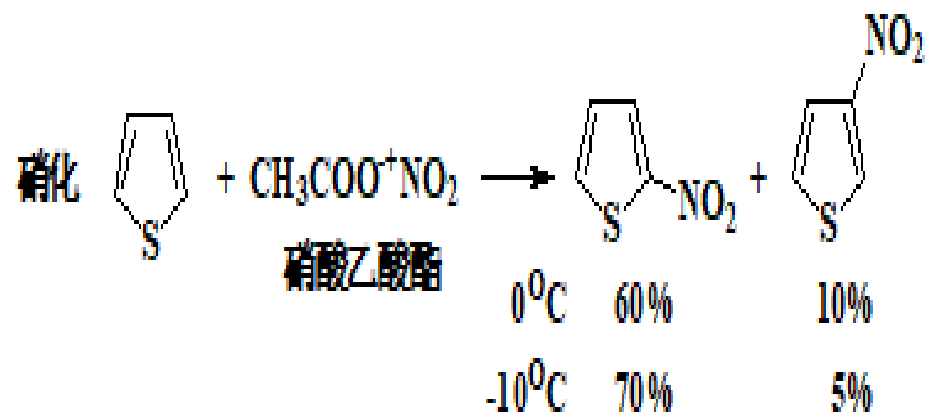




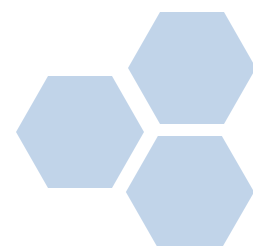
(二) 化学性质

1. 亲电取代反应



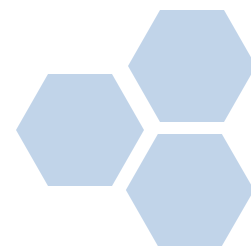
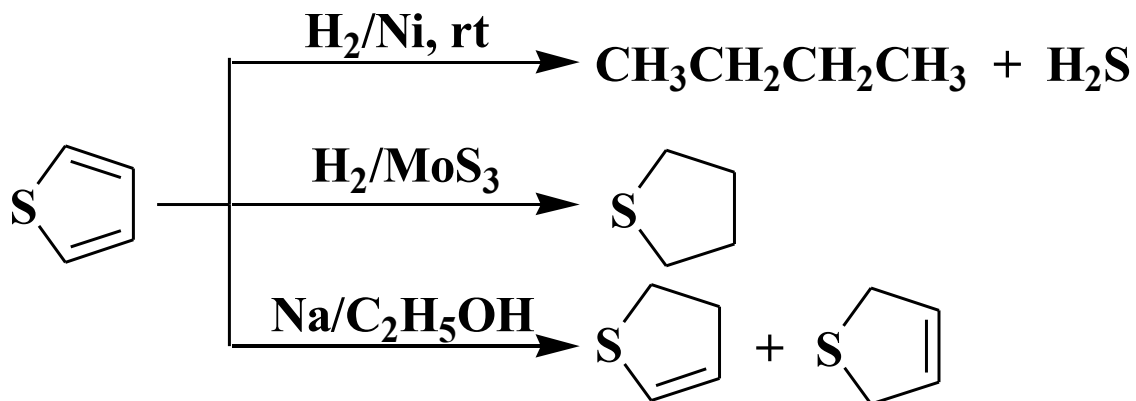
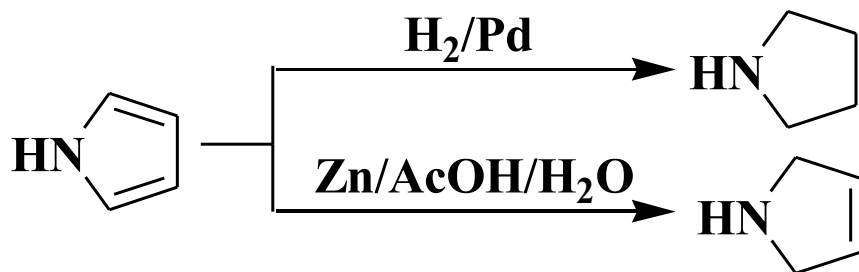
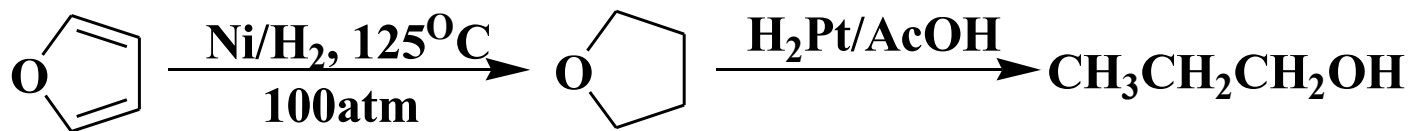


取代一般发生在 α - 位





2. 加成反应



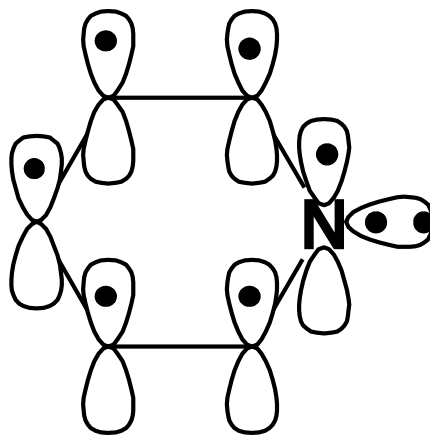


第三节

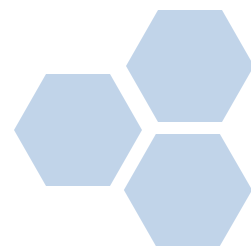
六元环化合物

一、吡啶及其衍生物

1. 吡啶的结构



5C、1N 共面，都是 sp^2 杂化，
6 个 p 轨道侧面交叠形成闭合大 π 键。





① N 上一对未成键电子在 sp^2 杂化轨道上，

未参与形成环上共轭体系，可接受 H^+ ——碱性

N 的电负性 $>C$ ，吸电子使环上电子云密度降低（性质与硝基苯相似）

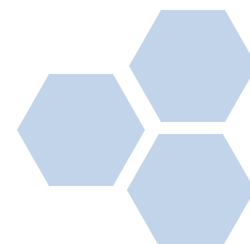


② 可发生亲电取代，活性不如苯，主要在间位

③ 邻对位可发生亲核取代

④ 邻对位的侧链 $\alpha-H$ 有酸性

⑤ 比苯难氧化，但易还原





(二) 吡啶的性质

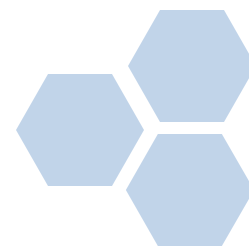
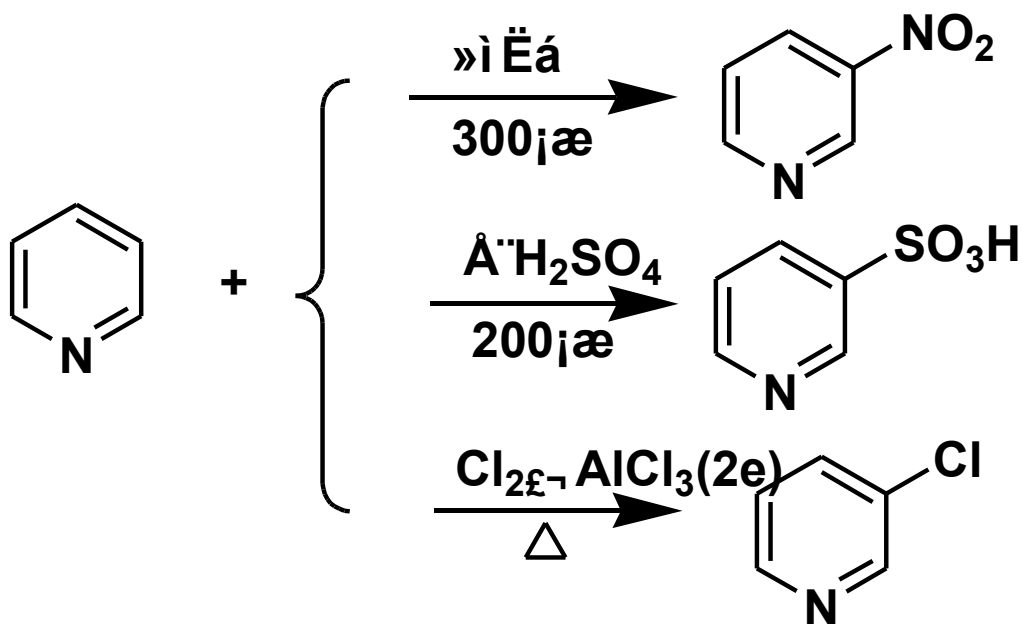
1。物理性质

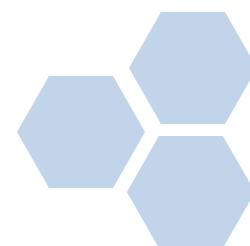
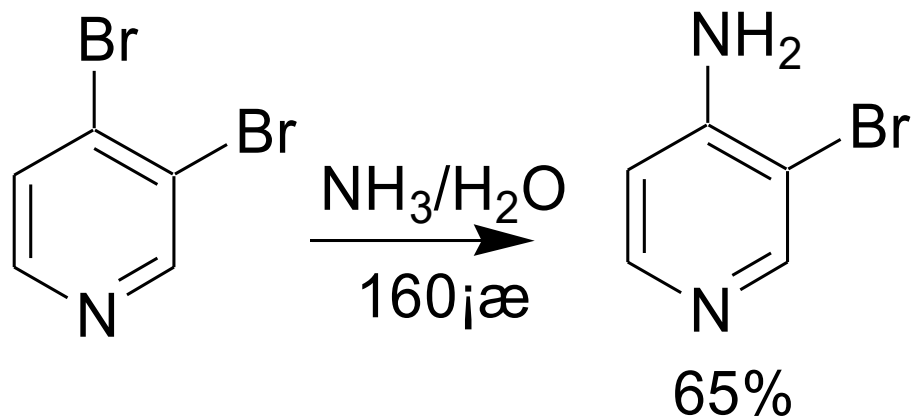
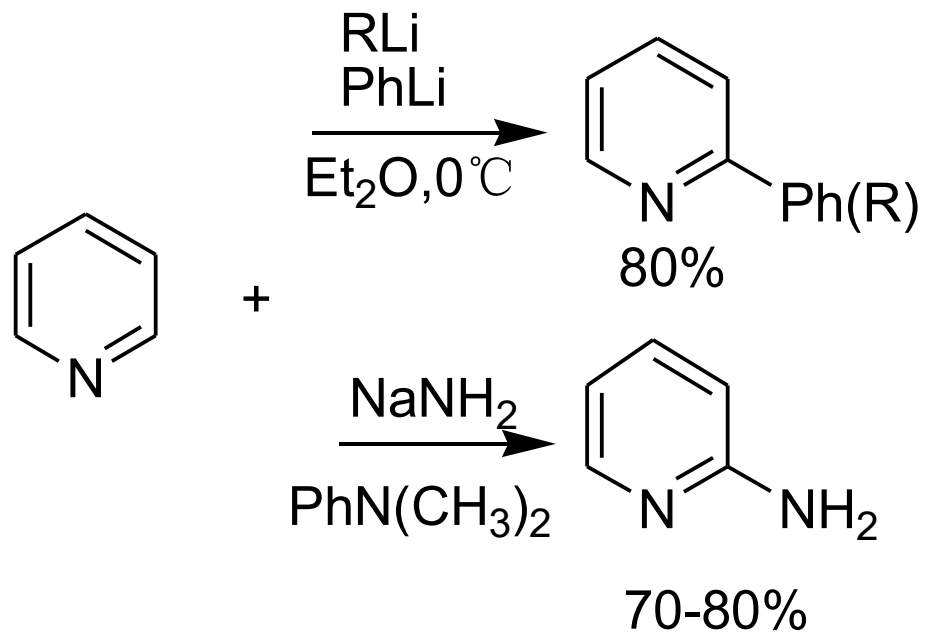
吡啶存在于煤焦油、叶岩油、骨焦油中，是具有特殊臭味的无色液体，沸点是 115°C ，相对密度 0.982，由于吡啶环上的氮原子能与水分子之间形成氢键，所以能以任何比例与水混溶，也能溶于有机溶剂；同时大多数极性和非极性有机化合物能溶于吡啶，甚至某些无机盐也可以溶于吡啶，所以吡啶又有广泛应用价值的溶剂。





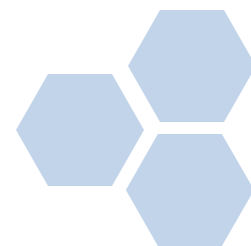
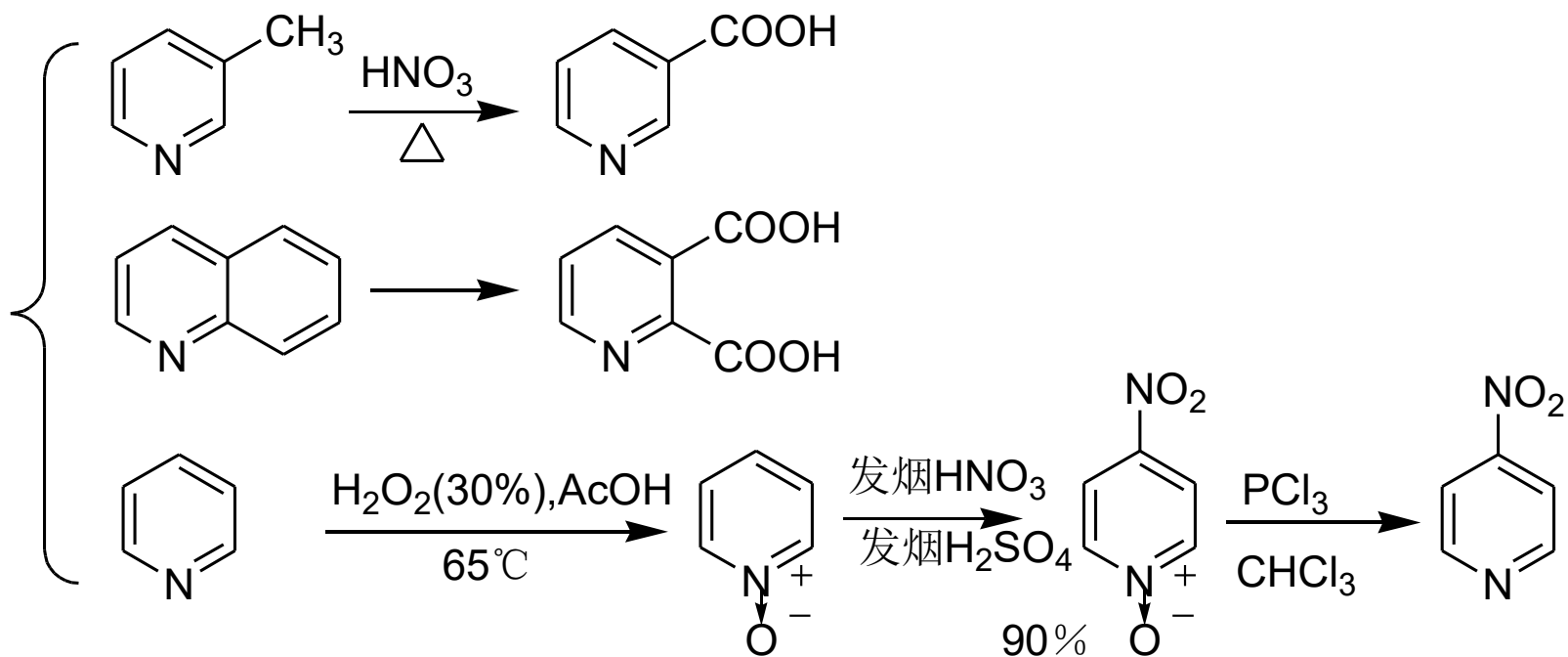
(1) 亲电取代反应

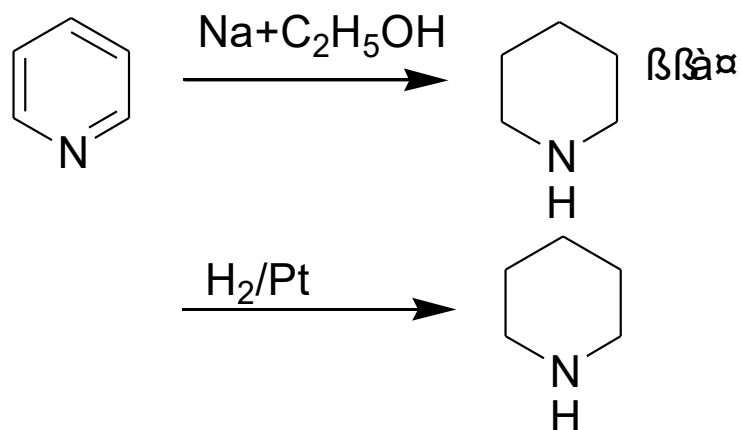




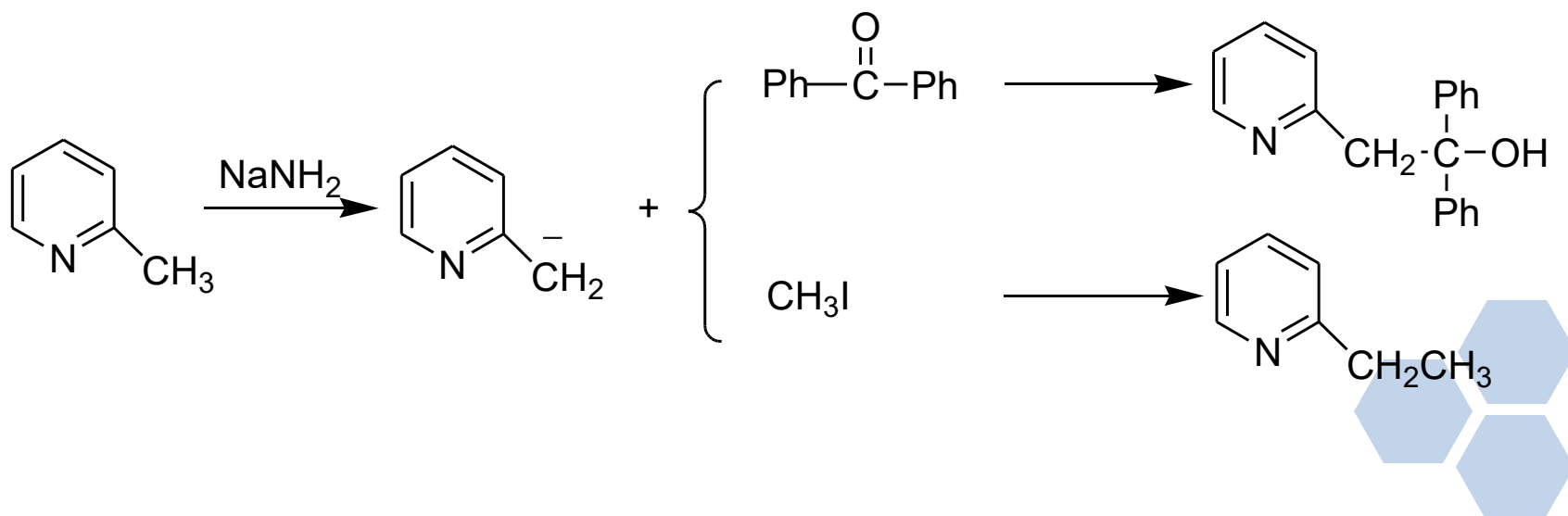


(3) 氧化还原反应





(4) 侧链 α -H 的反应性:
2,4,6- 位有烷基取代, 其 α -H 有酸性

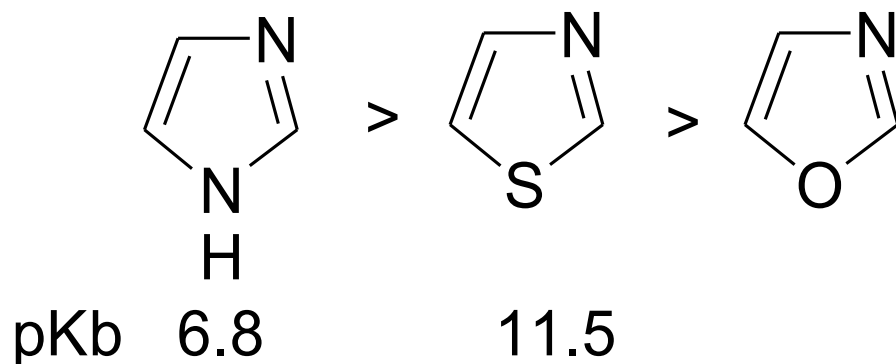




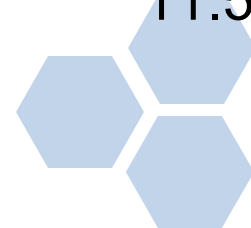
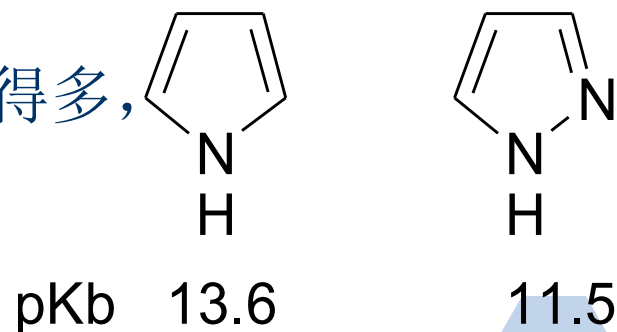
(5) 碱性

跟引入的 N 原子与另一杂原子的相对位置和性质有关：

1,3- 唑：另一杂原子在间位，诱导吸电子弱，碱性较强。

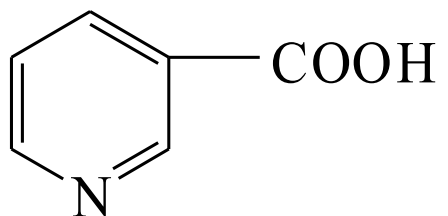


1,2- 唑：另一杂原子在邻位，诱导吸电子大得多，碱性较 1,3- 唑弱，但比吡咯强。

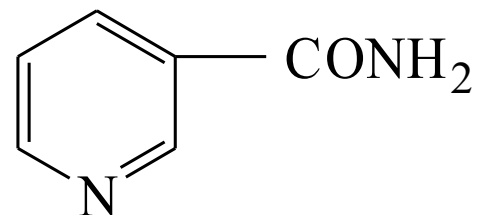




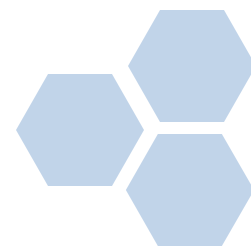
(三) 重要的吡啶衍生物



烟酸 (β -吡啶甲酸)



烟酰胺 (β -吡啶甲酰胺)



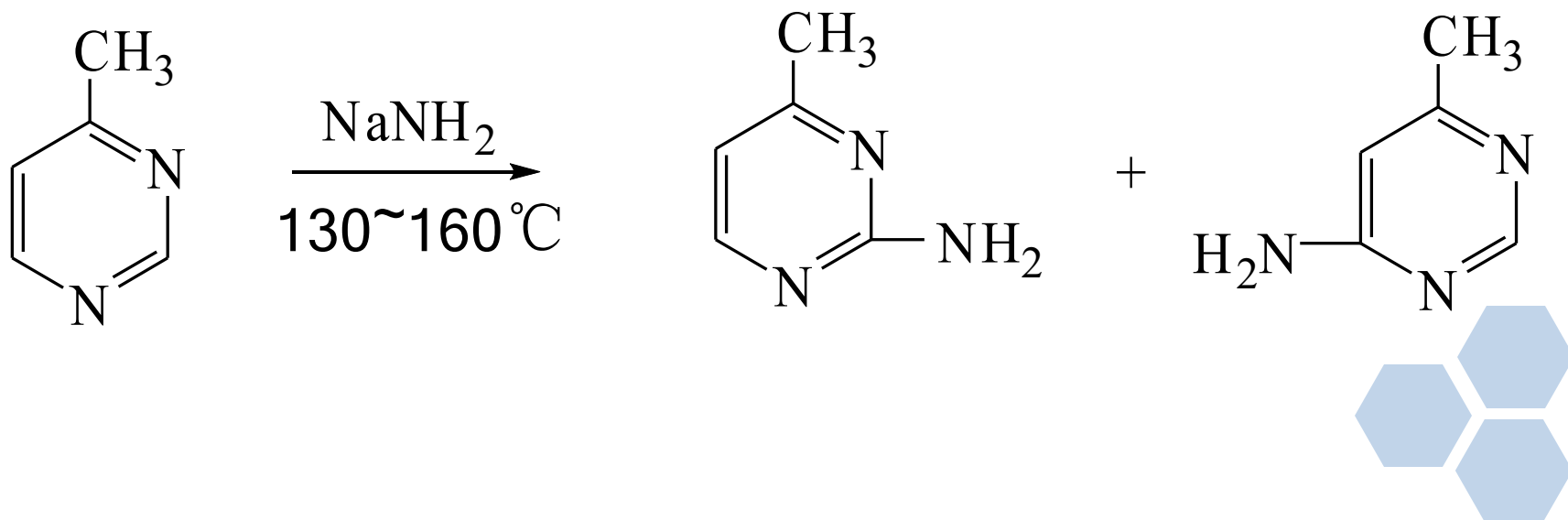


二、嘧啶及其衍生物

(一) 嘧啶的结构与性质

嘧啶为无色晶体，熔点为 22°C ，能与水形成氢键，易溶于水。

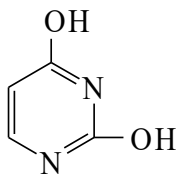
嘧啶的碱性比吡啶弱，亲电取代反应比吡啶困难，一般是在环被第一类定位基活化后，才能顺利进行。亲核取代反应比吡啶容易，主要发生在 2，4，6 位。



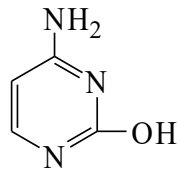


(二) 重要的嘧啶衍生物

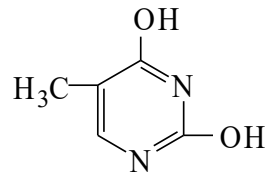
1. 尿嘧啶、胞嘧啶和胸腺嘧啶



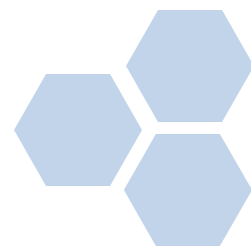
尿嘧啶



胞嘧啶

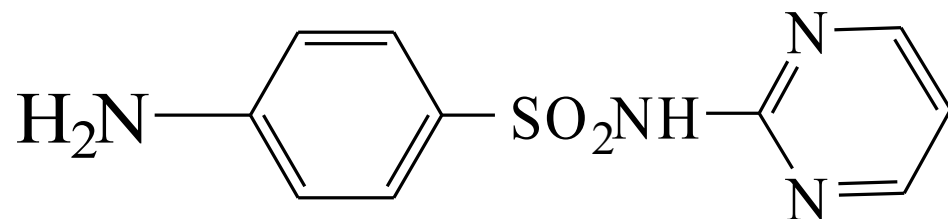


胸腺嘧啶





2. 磺胺嘧啶是一种含有嘧啶环的药物，主要用于抗菌消毒。



2-(对氨基苯磺酰氨基)嘧啶

磺胺嘧啶





第四节

重要的杂环化合物及其衍生物

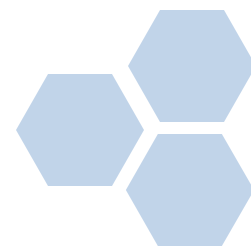
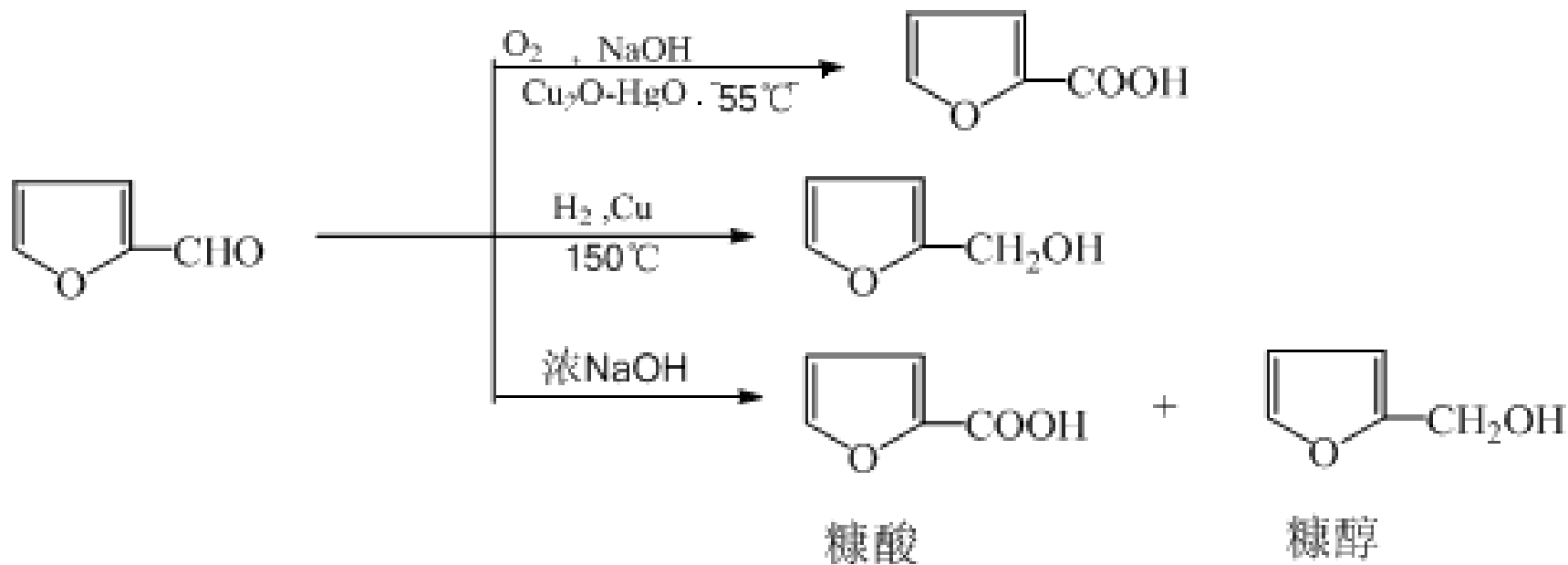
一、糠醛

α -呋喃甲醛是呋喃的重要衍生物，俗称糠醛。纯糠醛为无色液体，有刺激性气味，沸点 162°C ，熔点 -38.7°C ，相对密度 1.160。糠醛可溶于水，并能与醇、醚等有机溶剂混溶。在酸性条件或有铁离子催化条件下易被空气氧化，颜色逐渐变深，依次为黄色、棕色、黑褐色。糠醛与苯胺在醋酸作用下显红色，可用来检验糠醛。





糠醛的化学性质类似于苯甲醛，可发生氧化、还原、银镜、歧化等反应。

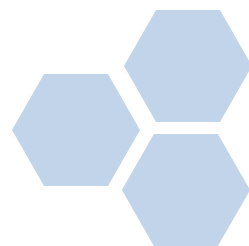




二、喹啉

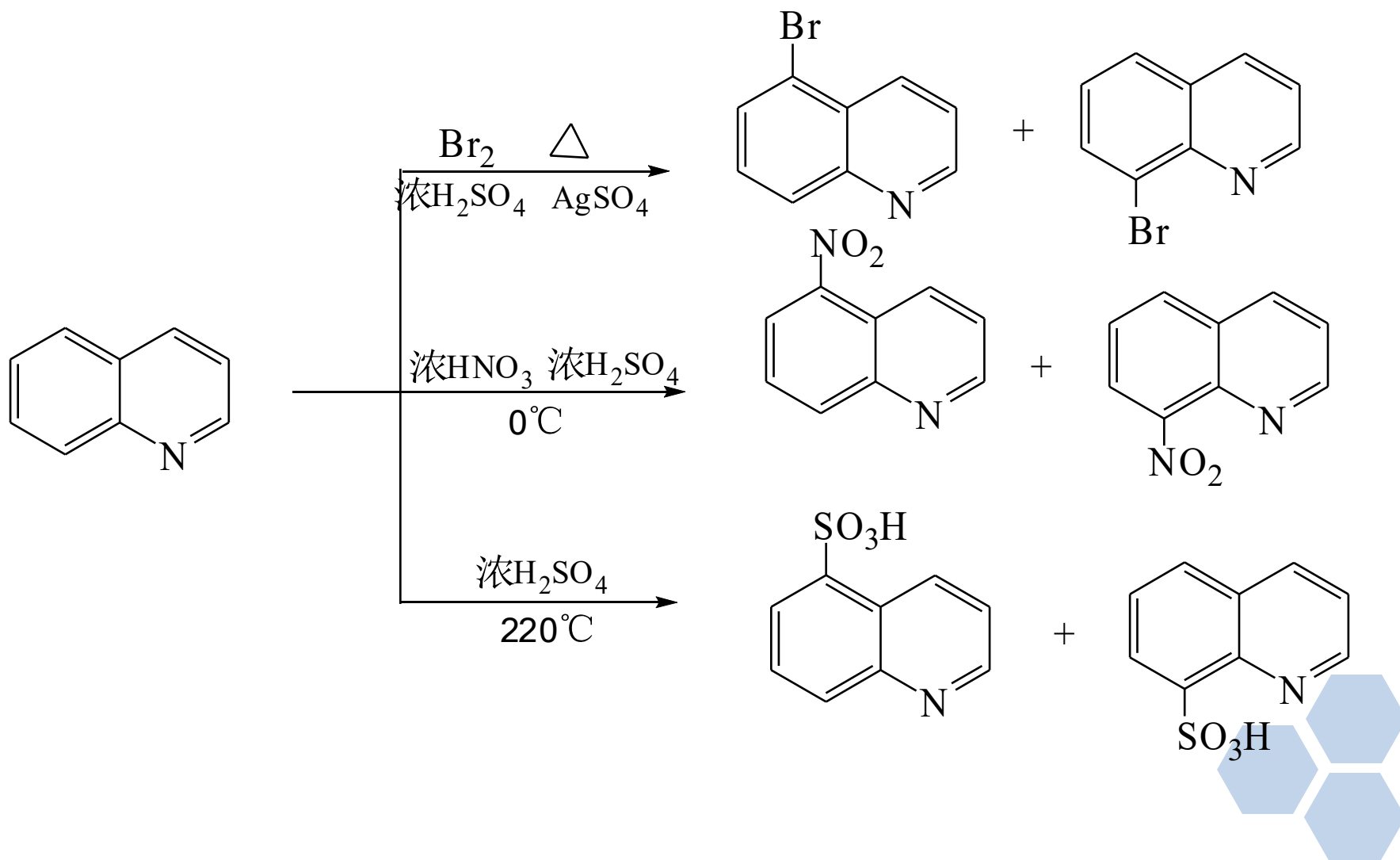
喹啉是苯环和吡啶环稠合而成的杂环化合物，存在于煤焦油和骨焦油中，可用稀硫酸提取，也可化学合成。喹啉是无色液体，有特殊臭味，沸点 238°C ，微溶于水，易溶于有机溶剂，是一种高沸点溶剂。

喹啉在一定条件下，既可以发生亲电取代反应又可以发生亲核取代反应。由于吡啶环上的氮原子电负性较强，使得吡啶环上的电子云密度低于苯环，所以亲电取代反应主要发生在苯环上，亲核取代反应主要发生在吡啶环上。



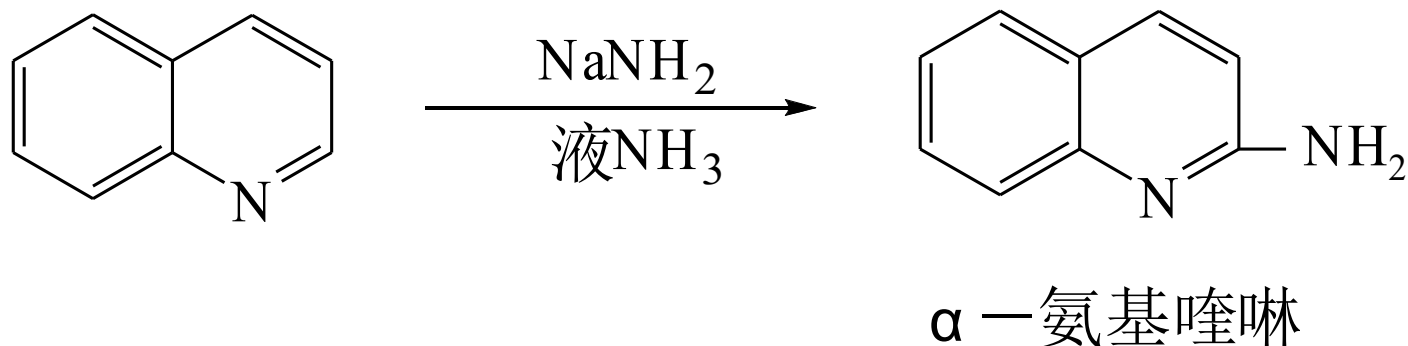


亲电取代反应主要发生在喹啉环的 5 位或 8 位上。

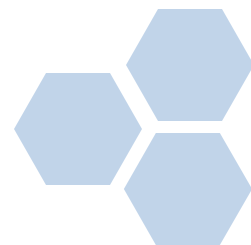
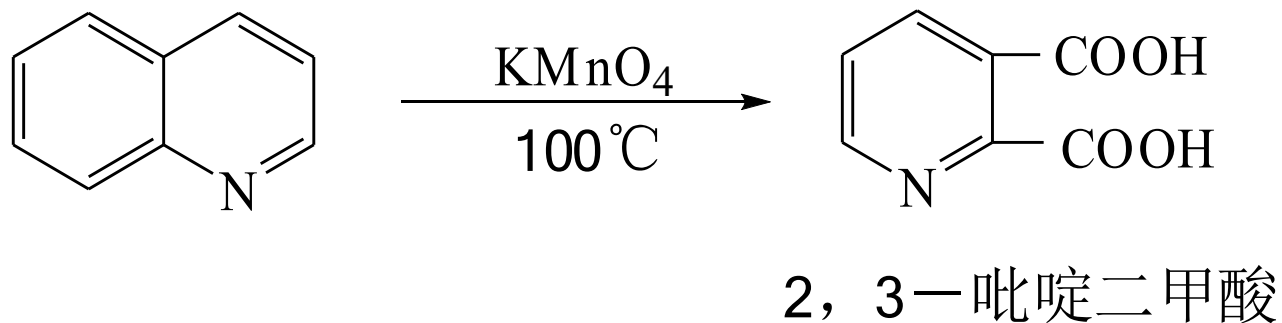




亲核取代反应主要发生在喹啉环的 2 位上。

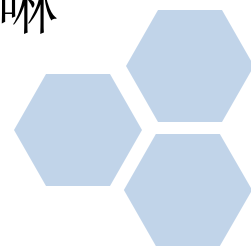
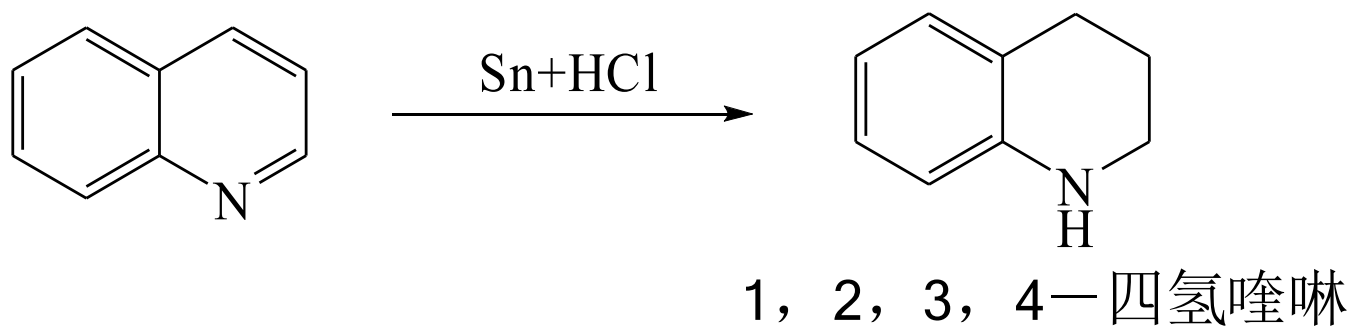
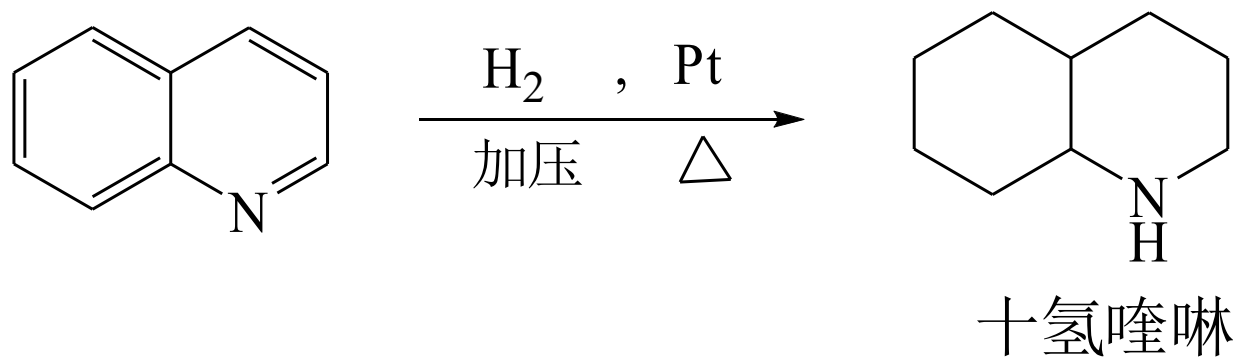


当用强氧化剂高锰酸钾氧化时，喹啉分子中的苯环被氧化。





喹啉在不同的还原条件下得到的产物不同。





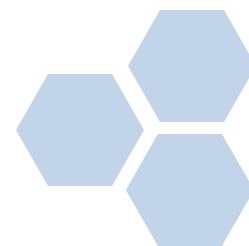
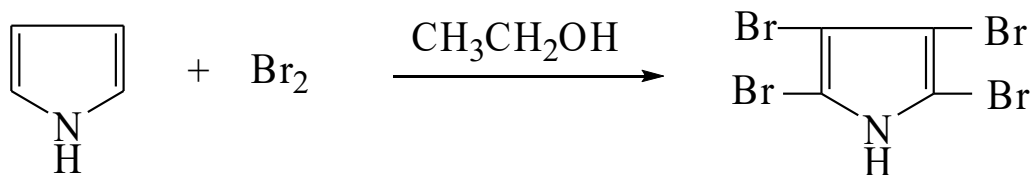
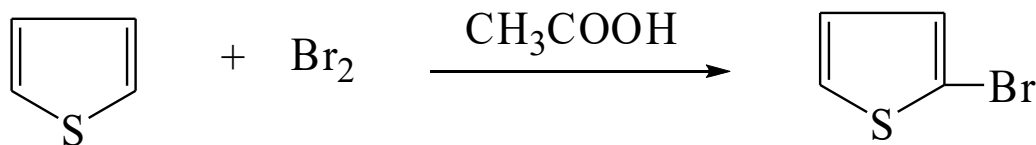
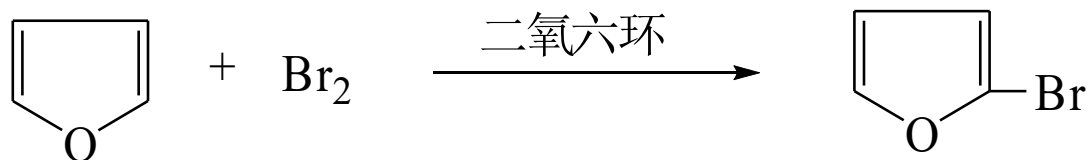
本章小结

1. 五元杂环化合物

呋喃、吡咯、噻吩在不同条件下均可发生下列反应。

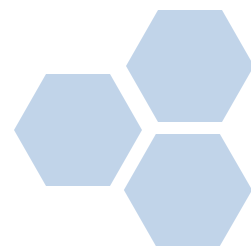
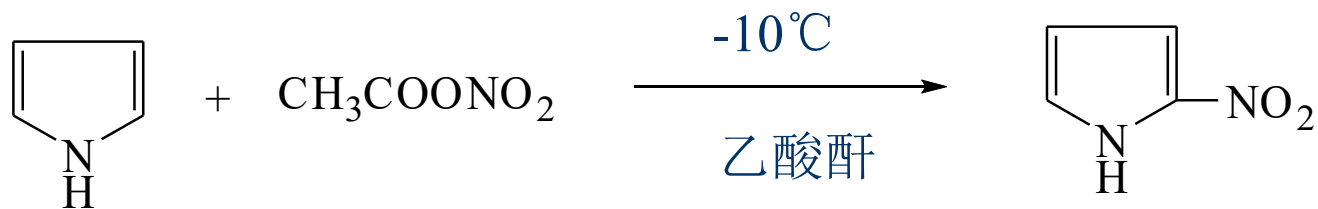
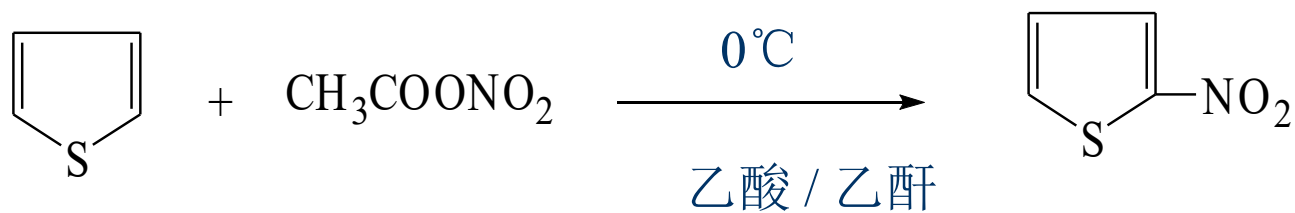
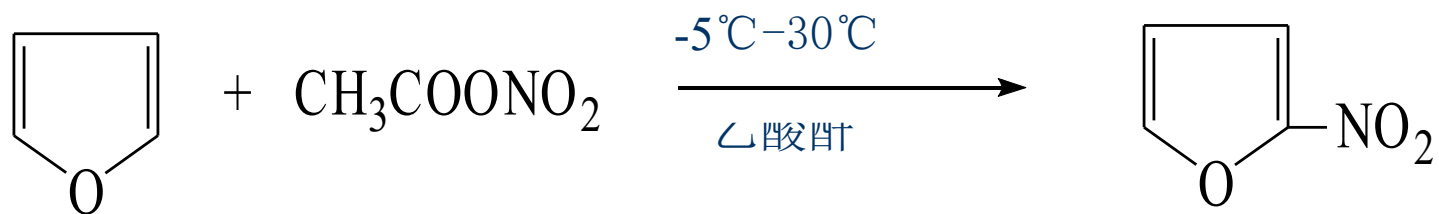
(1) 亲电取代反应

卤化反应



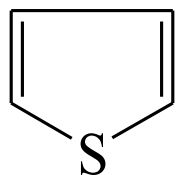


硝化反应



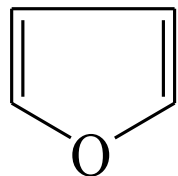
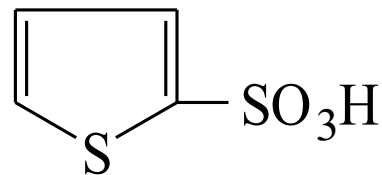


磺化反应



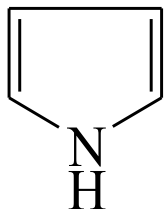
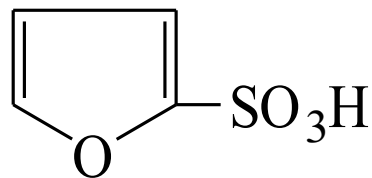
+

浓 H_2SO_4



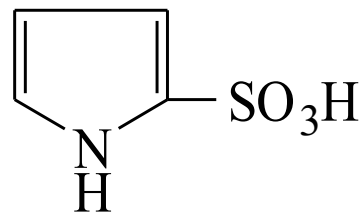
+

SO_3 -吡啶



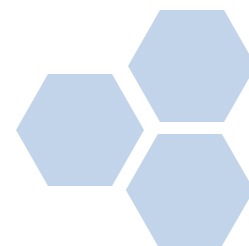
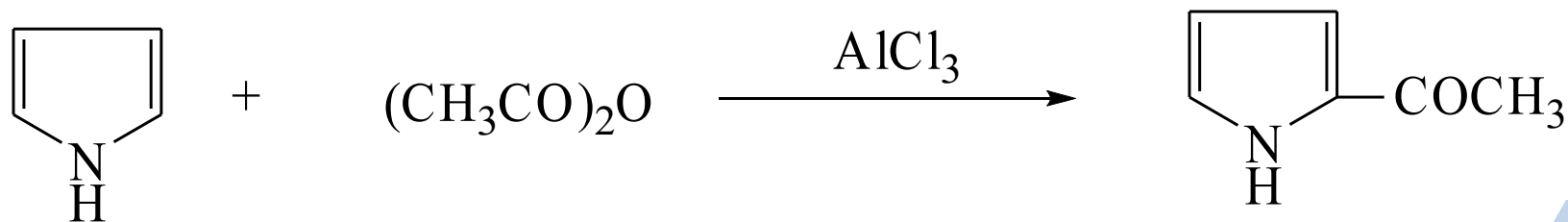
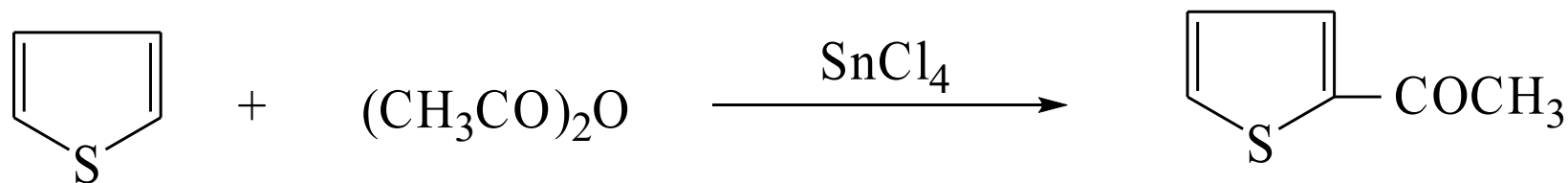
+

SO_3 -吡啶



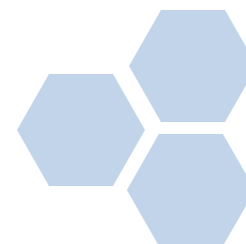
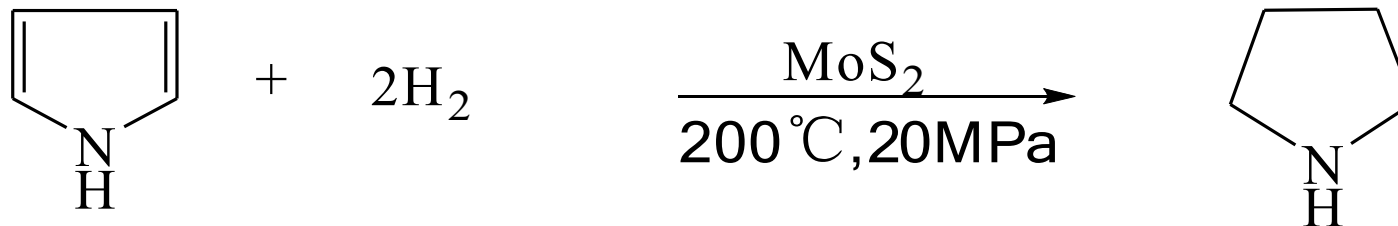
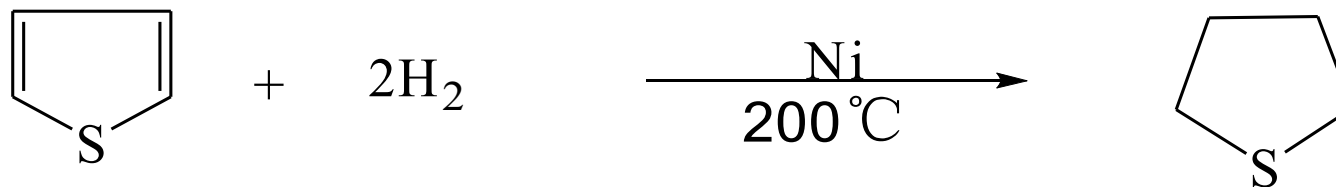
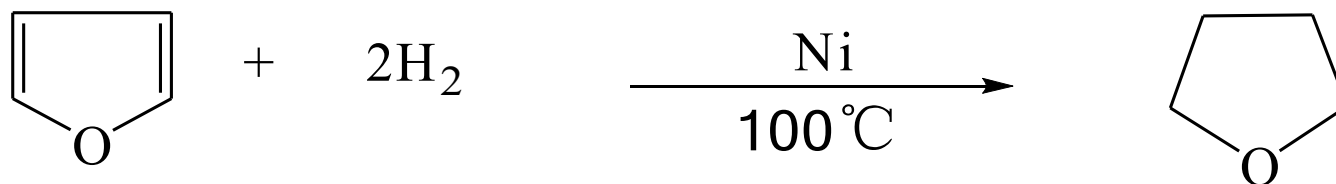


傅—克酰化反应



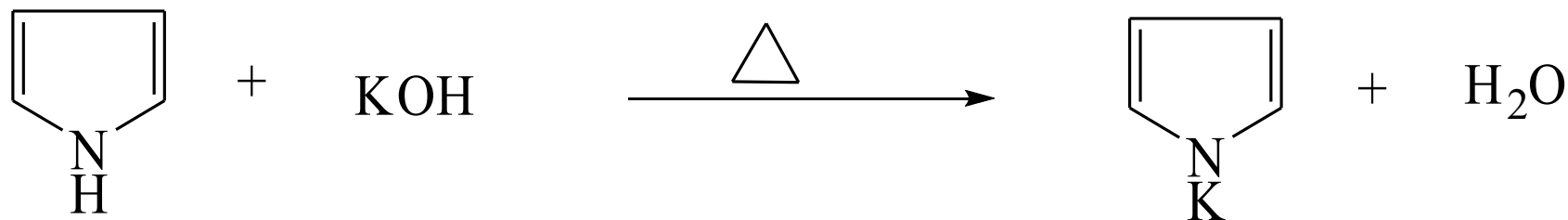


(2) 加成反应





(3) 吡咯的酸碱性

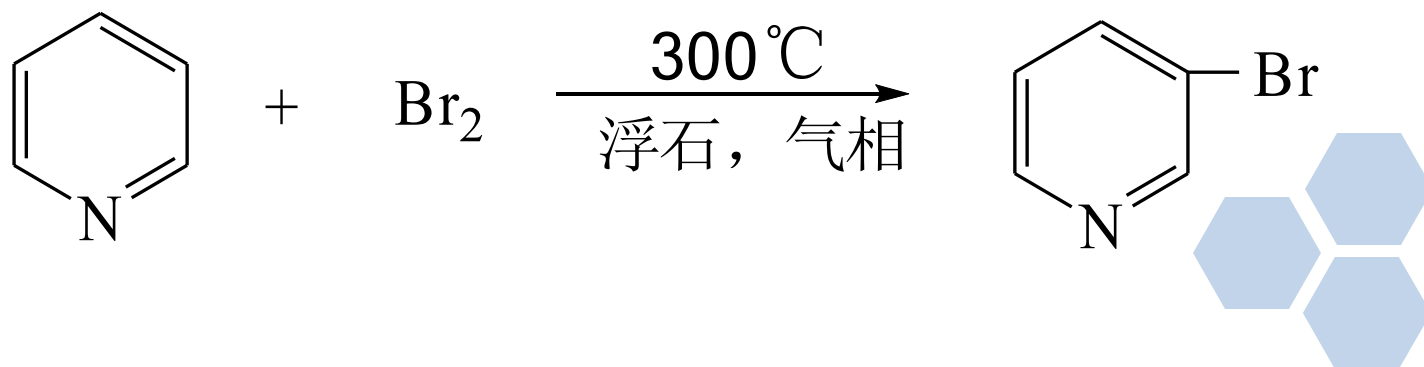


2. 六元杂环化合物

(1) 吡啶

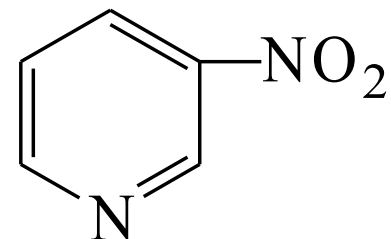
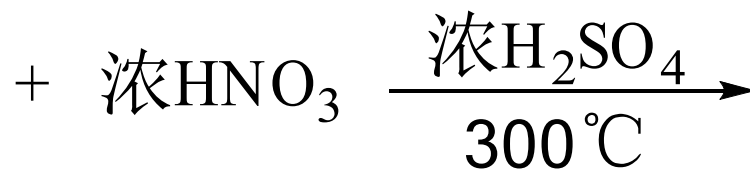
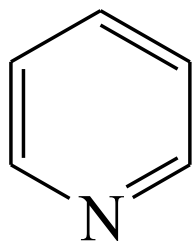
① 亲电取代反应

卤化反应

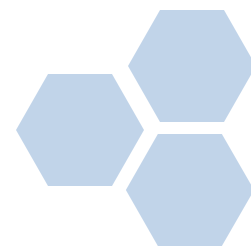
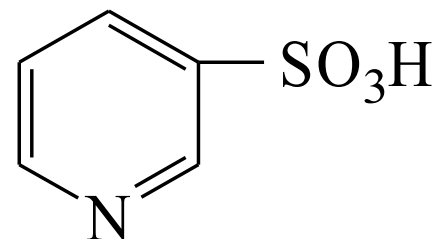
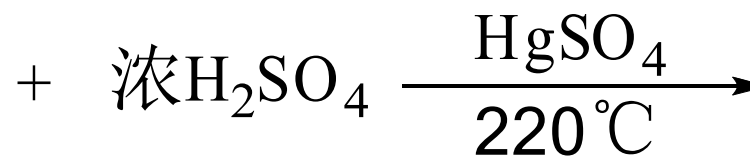
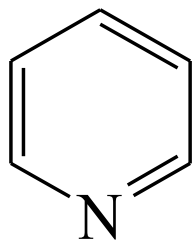




硝化反应

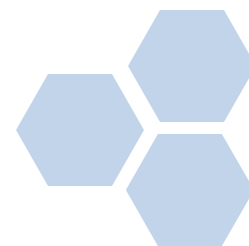
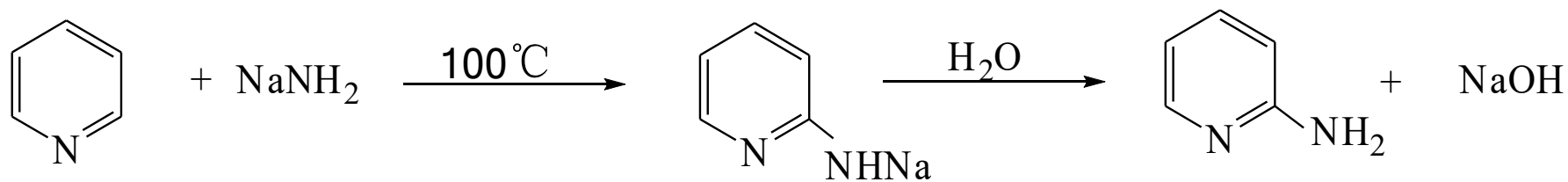
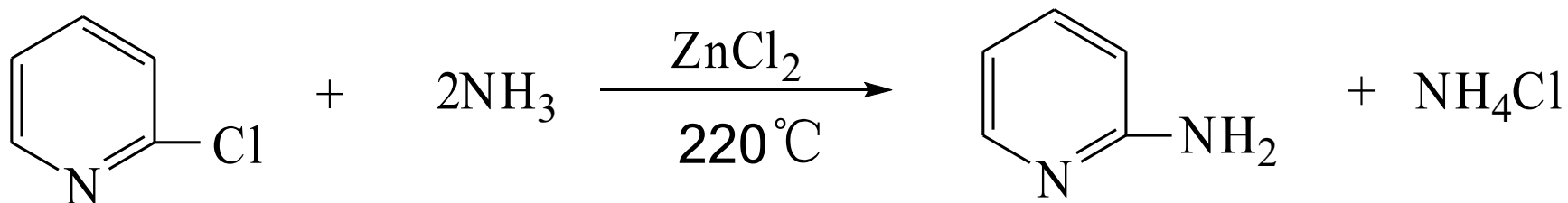


磺化反应



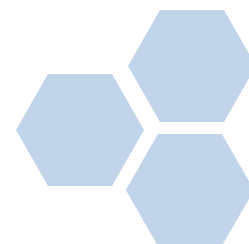
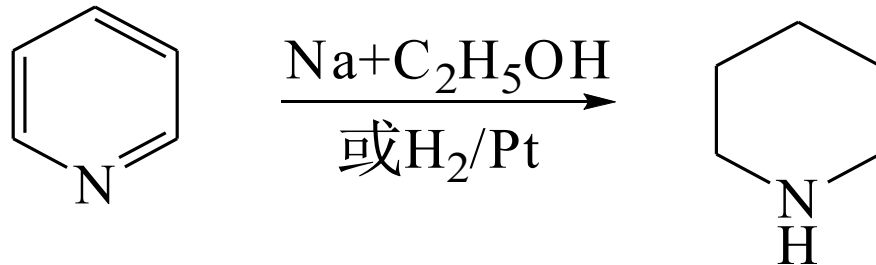
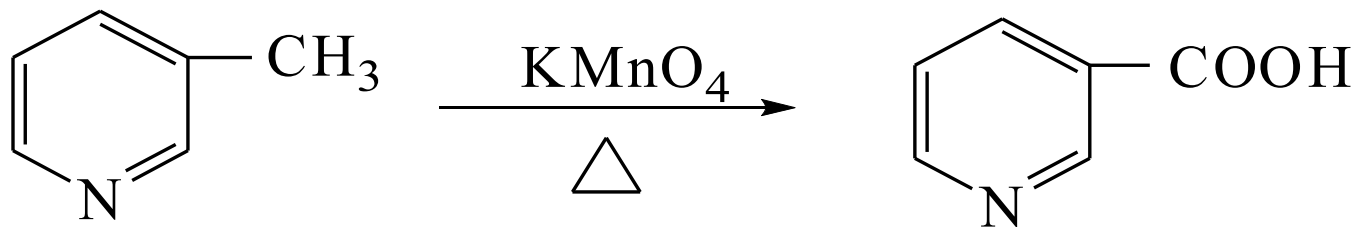


② 亲核取代反应





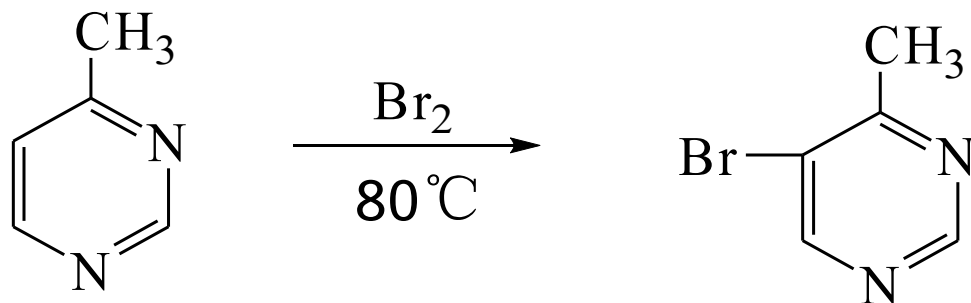
③ 氧化还原反应



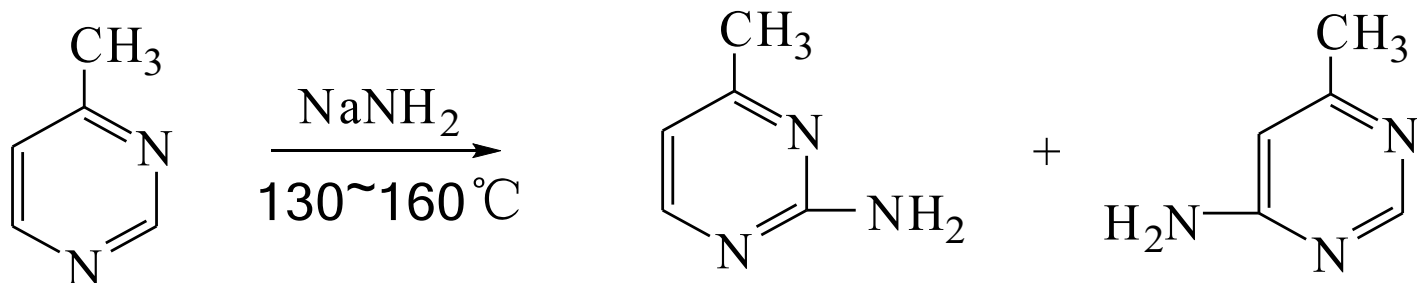


(2) 嘧啶

① 亲电取代反应

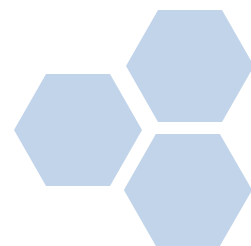


② 亲核取代反应



3. 杂环化合物的芳香性

苯 > 噻吩 > 吡咯 > 呋喃





Thank you

