



关于杂环化合物与 生物碱

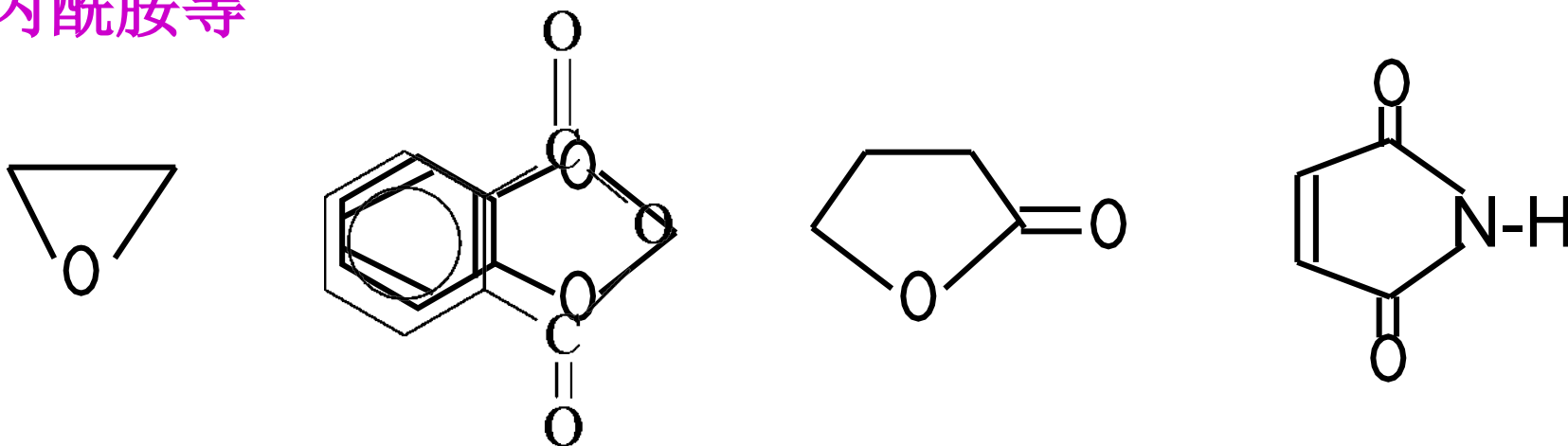
本章讲解：

- ◆1、杂环化合物的分类与命名——掌握
- ◆2、杂环化合物的结构——理解
- ◆3、杂环化合物的化学性质——理解
- ◆4、生物碱——了解

14.1 杂环化合物的分类与命名

“杂环”就是组成环的原子除C外，还含有其它元素的原子，这些非碳原子统称为杂原子。原则上二价以上的元素都可以成为杂原子，但最常见的是O、S和N。

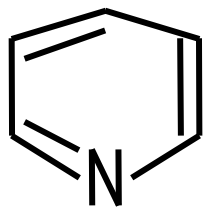
但不包括极易开环的含杂原子的环状化合物：内酐、内酯、内酰胺等



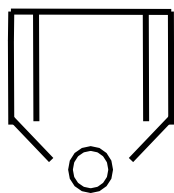
因其性质与相应的脂肪族化合物较相似，因此并入脂肪族化合物中讨论，而不列为杂环化合物。

14.1 杂环化合物的分类与命名

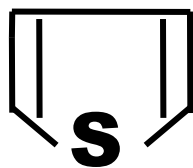
本章讨论的杂环化合物主要环内有 $4n+2$ 个 π 电子处于环闭共轭体系中，统称为芳(香)杂环化合物。



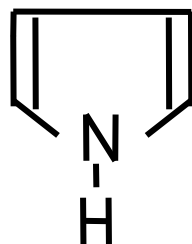
吡啶



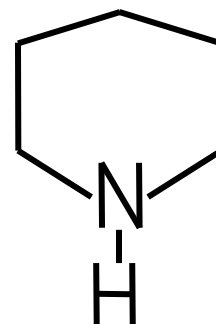
呋喃



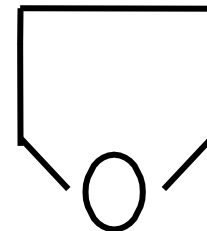
噻吩



吡咯



哌啶




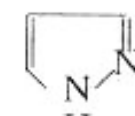
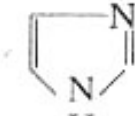


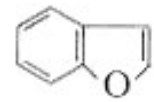
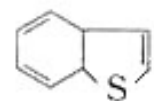
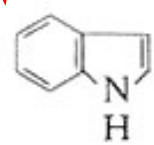
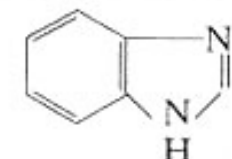
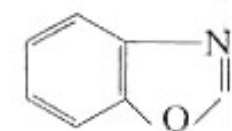
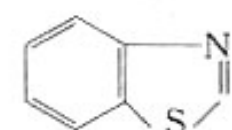


四氢呋喃

其它不具芳香性的杂环化合物，统称为非芳香杂环化合物或杂脂环化合物。

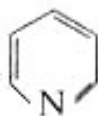

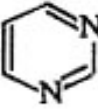
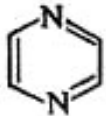
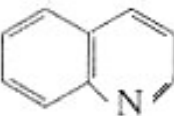
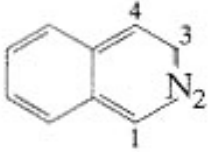
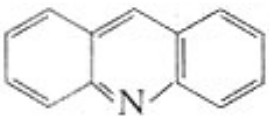
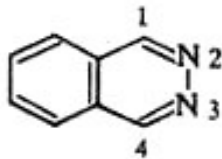
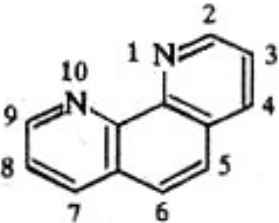
常见的杂环化合物如下：

五元杂环化合物分类及名称

类别	含一个杂原子	含二个杂原子
单环	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  呋喃 furan </div> <div style="text-align: center;">  噻吩 thiophene </div> <div style="text-align: center;">  吡咯 pyrrole </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  吡唑 pyrazole </div> <div style="text-align: center;">  咪唑 imidazole </div> <div style="text-align: center;">  噁唑 oxazole </div> <div style="text-align: center;">  噻唑 thiazole </div> </div>
稠环	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  苯并呋喃 benzofuran </div> <div style="text-align: center;">  苯并噻吩 thionaphthene </div> <div style="text-align: center;">  吲哚 (苯并吡咯) indole </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  苯并咪唑 benzoimidazole </div> <div style="text-align: center;">  苯并噁唑 benzoxazole </div> <div style="text-align: center;">  苯并噻唑 benzothiazole </div> </div>

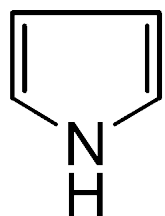
常见的杂环化合物如下：

六元杂环化合物分类及名称

类别	含一个杂原子	含二个杂原子
单环	 <p>吡啶 pyridine</p>	 <p>哒嗪 pyridazine</p>  <p>嘧啶 pyrimidine</p>  <p>吡嗪 pyrazine</p>
稠环	 <p>喹啉 quinoline</p>  <p>异喹啉 isoquinoline</p>  <p>吖啶 acridine</p>	 <p>酞嗪 phthalazine</p>  <p>1,10-菲咯啉 1,10-phenanthroline</p>

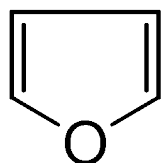
14.1 杂环化合物的分类与命名

杂环的命名常用音译法，是按外文名词音译成带“口”字旁的同音汉字。



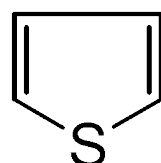
(pyrrole)

βÁċ©



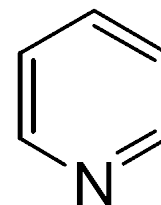
(furan)

β»à«



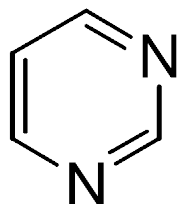
(thiophene)

àç·Ô



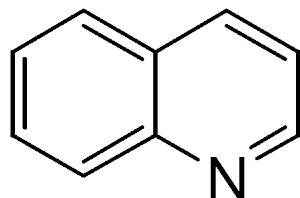
(pyridine)

βÁà□



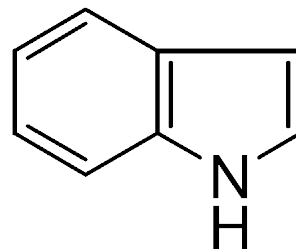
(pyrimidine)

à×à□



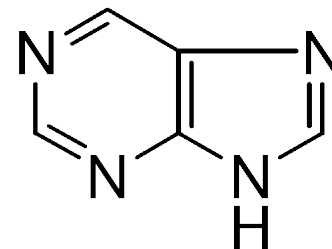
(quinoline)

à βø



(indole)

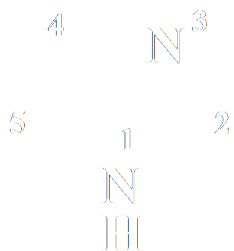
βÁβá



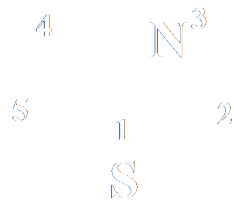
(purine)

àÑβÊ

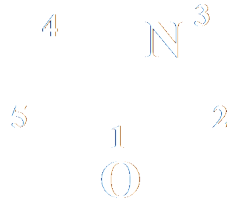
编号从杂原子开始。遇两相同杂原子,则由带取代基(或H)的杂原子开始。含多个不同杂原子,则按 **O、S、N-R、NH、N** 顺序编号。



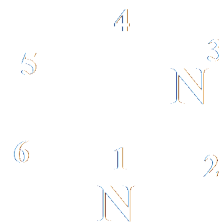
咪唑



噻唑



噁唑



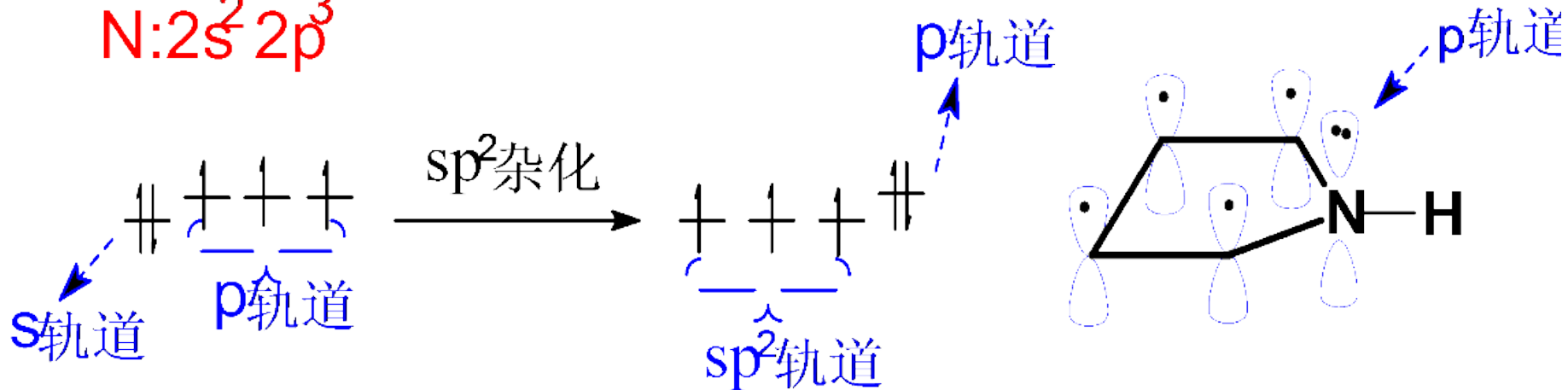
14.2 杂环化合物的结构

一、呋喃、噻吩、吡咯

呋喃、噻吩、吡咯分子中所有的原子共平面，具有与苯环类似的结构。

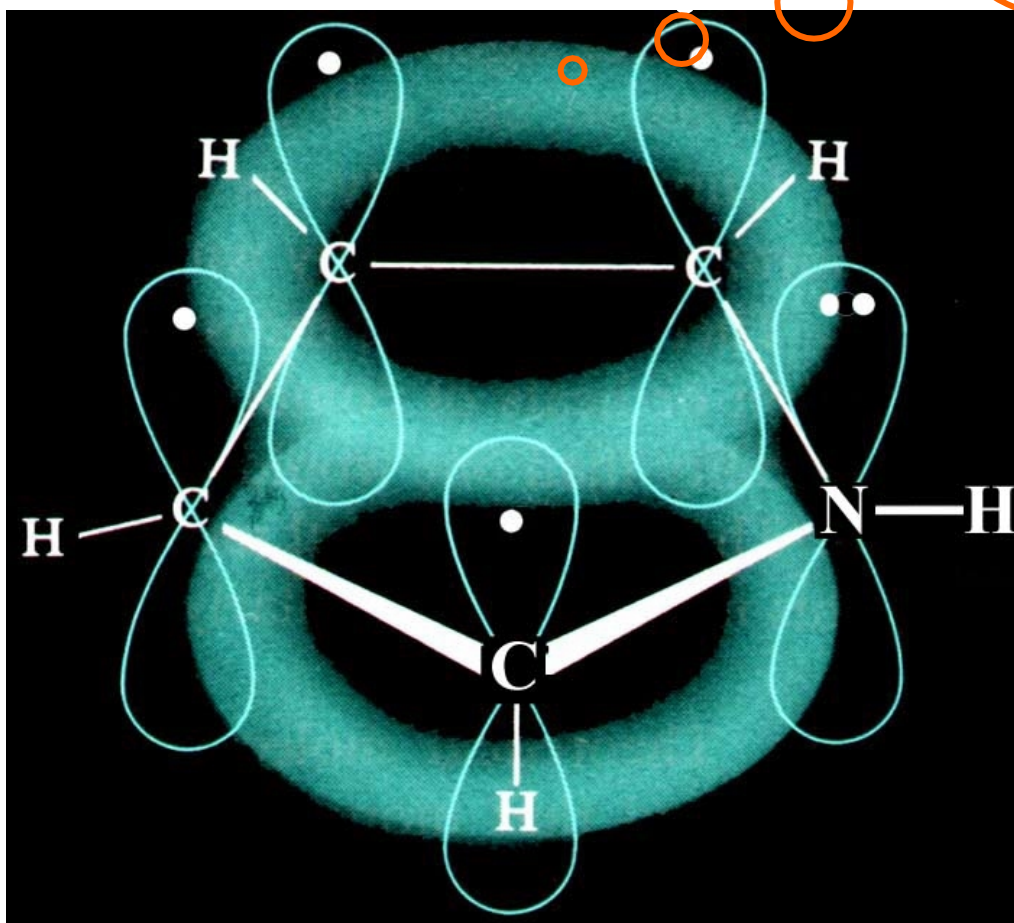
吡咯( N-H):

N: $2s^2 2p^3$



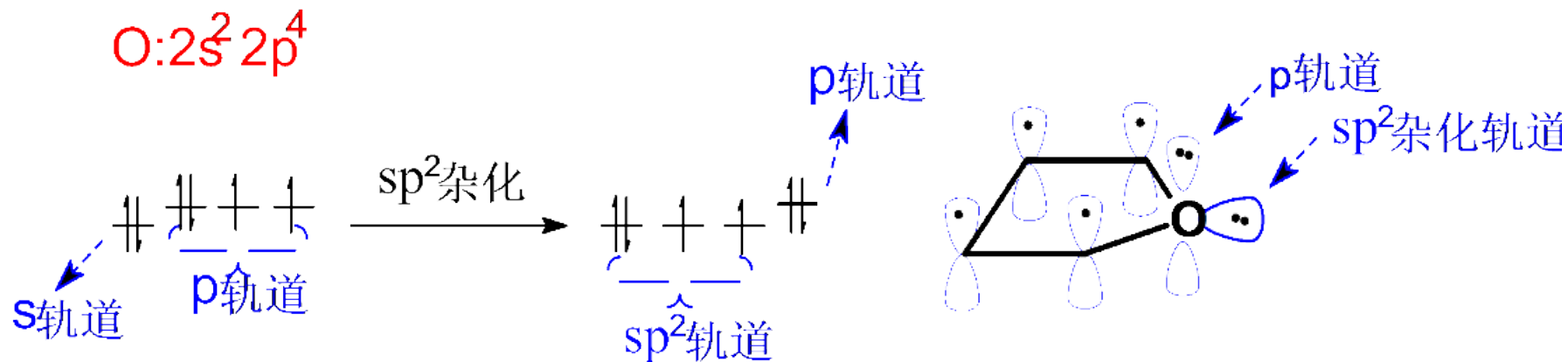
14.2 杂环化合物的结构

环状离域的大 π 键, 5个原子共用6个电子, 为富 π 电子体系。



14.2 杂环化合物的结构

呋喃(c1ccoc1):

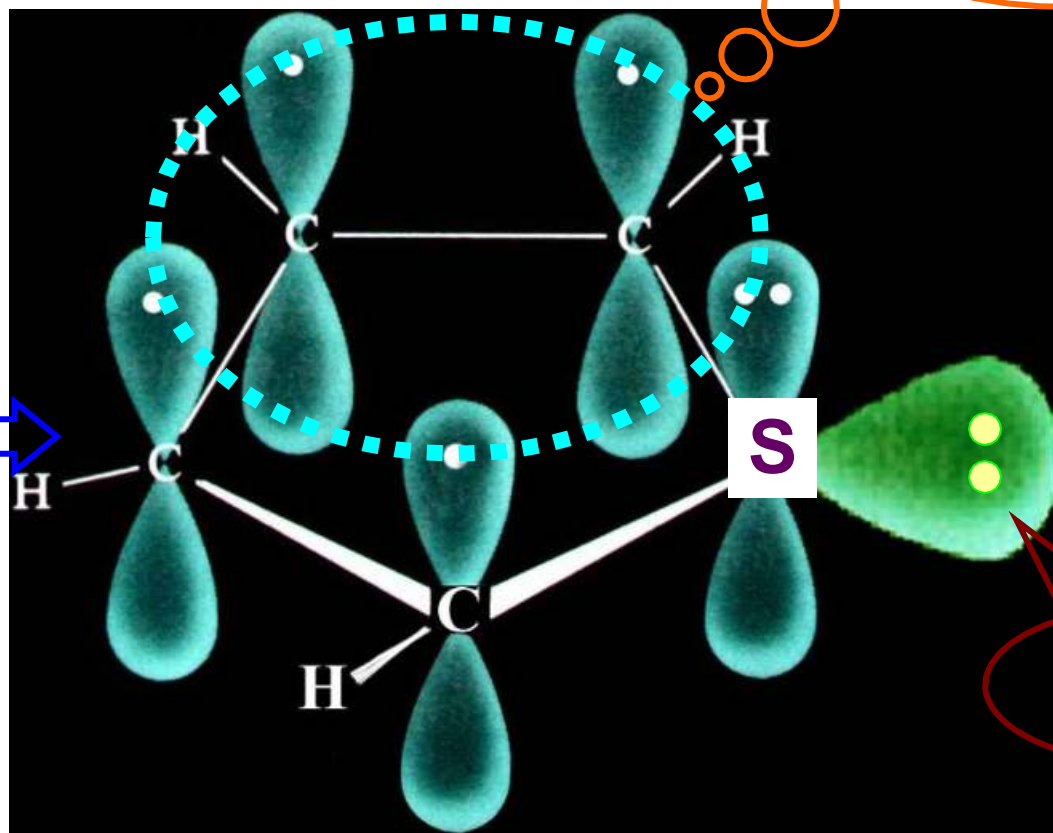


噻吩(c1ccsc1)具有与呋喃相似的结构。

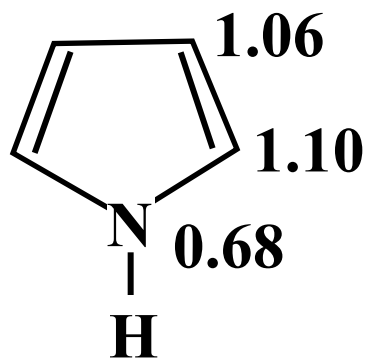
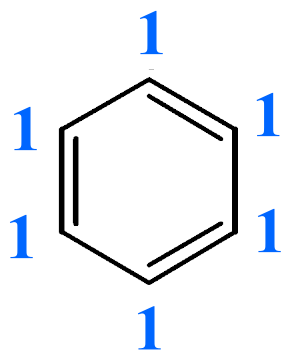
14.2 杂环化合物的结构

环状离域的大 π 键, 5个原子共用6个电子, 为富 π 电子体系。

呋喃环中的杂原子O (噻吩中为S) 的1个 sp^2 杂化轨道上有一对未共用电子对。



五元杂环为 Π_5^6 共轭体系，电荷密度比苯大，如以苯环上碳原子的电荷密度为标准（作为1），则五元杂环化合物的有效电荷分布为（以吡咯为例）：

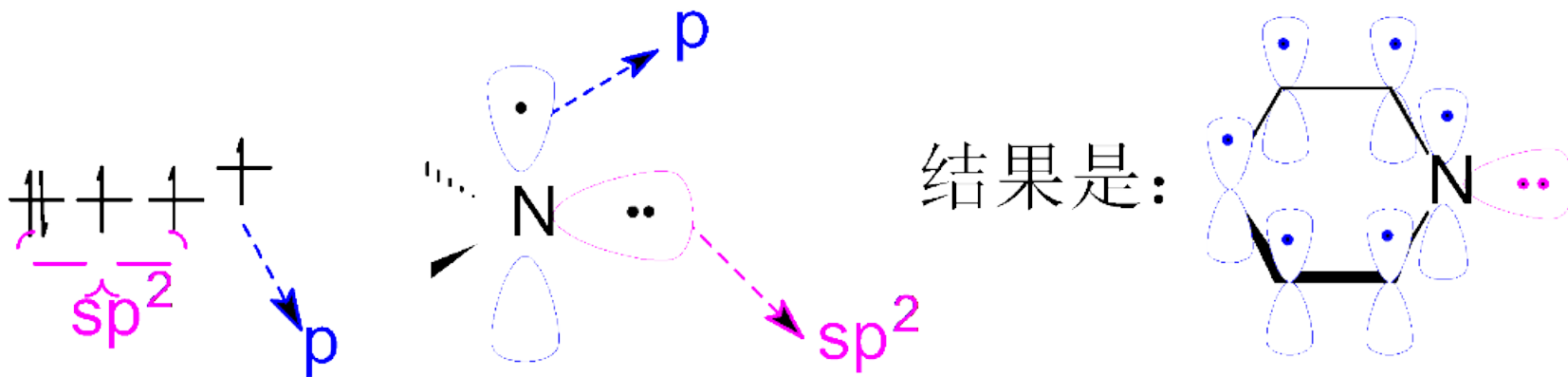


富电子芳杂环

五元杂环有芳香性，但其芳香性不如苯环，因环上的 π 电子云密度比苯环大，且分布不匀，它们在亲电取代反应中的速率也比要苯快得多。

二、吡啶的结构

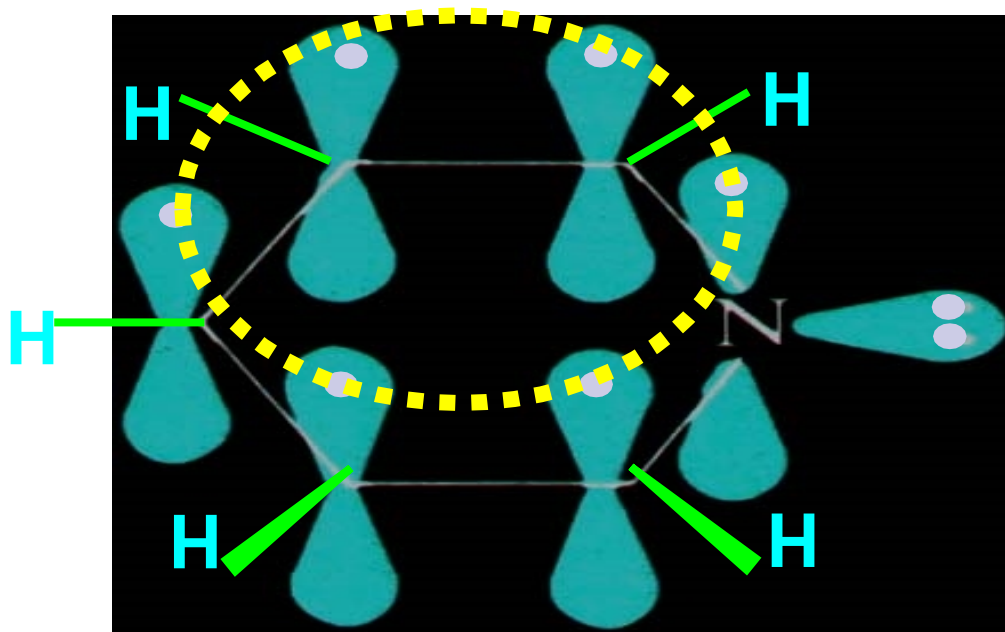
吡啶中氮原子采取不等性 sp^2 杂化：



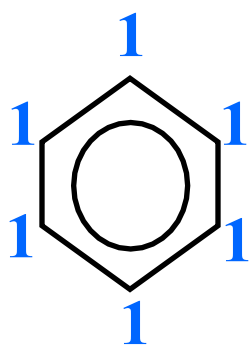
由于吡啶环中有6中心6电子的大 π 键，符合休克尔 $4n+2$ 规则，所以吡啶环亦有芳香性。但由于键长未完全平均化，其芳香性不及苯。

14.2 杂环化合物的结构

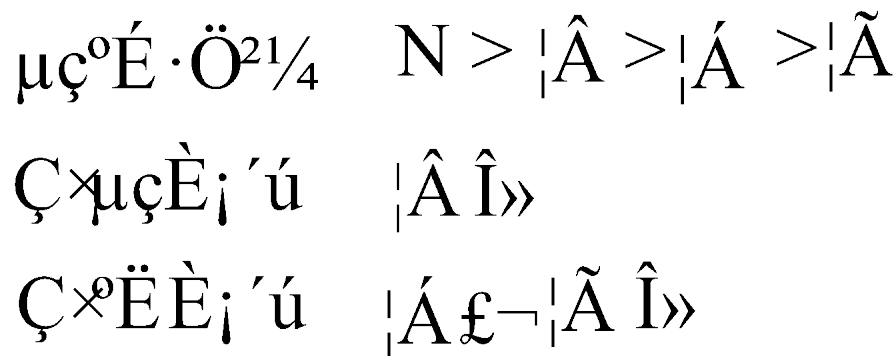
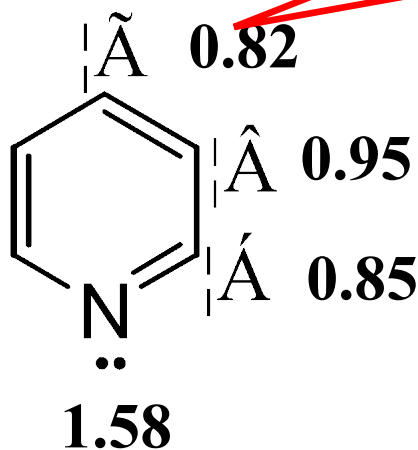
② 由于吡啶环中氮原子上的一对孤对电子与苯环共平面（填入 sp^2 轨道中），不参与环状共轭体系，所以这一对孤对电子很容易给出去从而表现出碱性。



π 电子云向电负性较大的N原子转移，使吡啶环上的电荷分布也是不均匀的。 π 电子云出现的几率密度如下：



吡啶环中C上 π 电子云比苯低，这类芳杂环亦称为“缺电子芳杂环”。



在性质上，亲电取代、氧化变难，亲核取代、还原变易；

另外 N 能给出其未共用电子对，具有一定程度的碱性，可成盐。

14.3 杂环化合物的化学性质

1、呋喃、噻吩、吡咯的反应

杂环中的 π 电子云分布不象苯环那样均匀，环的稳定性因而不如苯。**O**的电负性(3.5)较大，故呋喃环 π 电子共轭程度较弱，芳香性最小。**S**的电负性(2.5)在三者中为最小，且**S**为第三周期元素，原子半径较大，原子核对共轭 π 电子的吸引力较小，故噻吩环 π 电子共轭程度较大，芳香性在三者中是最大的。**N**的电负性(3.0)在**O**、**S**之间，故吡咯的芳香性介于呋喃与噻吩之间。

芳香性 (环的稳定性): 苯 > 噻吩 > 吡咯 > 呋喃

五元杂环化合物——呋喃、噻吩、吡咯的反应

为富电子芳杂环，亲电取代比苯容易。

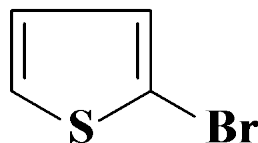
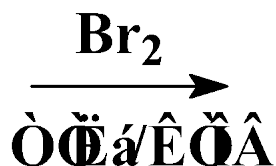
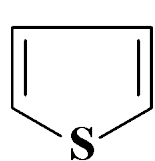
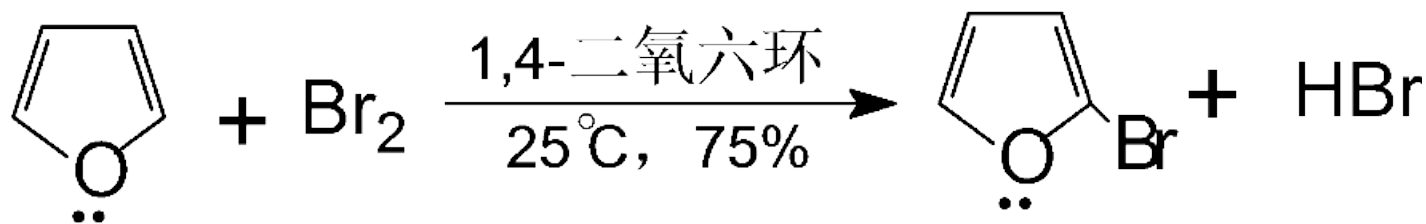
亲电取代活性：呋喃、吡咯 > 噻吩 > 苯

亲电取代反应主要在 α -位发生；若 α -位两个位置已有基团存在，则亲电取代在 β 位发生。

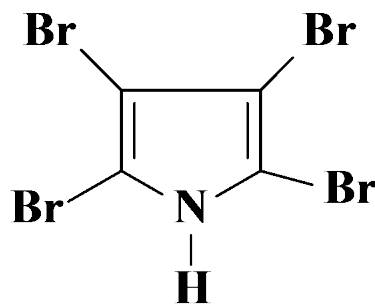
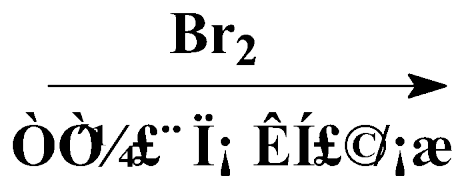
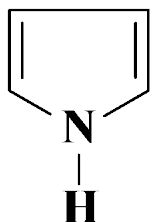
注意：这些杂环进行亲电取代反应时，须用缓和的试剂在温和的条件下进行（遇强酸及氧化剂很容易使环破坏）。

(1) 亲电取代

卤代



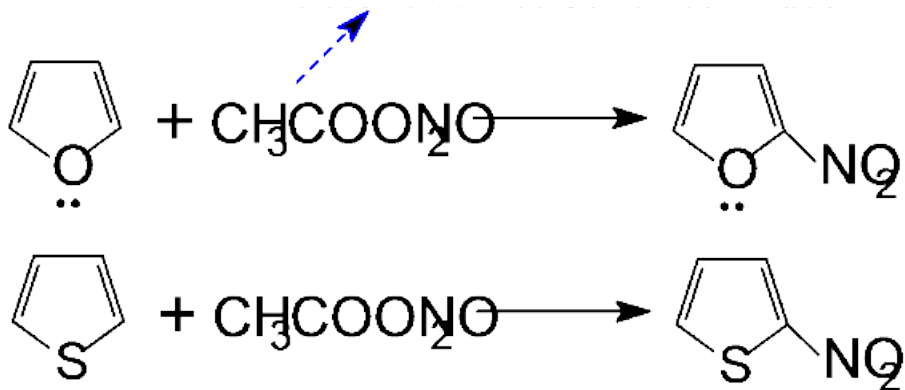
2-溴噻吩



2,3,4,5-四溴吡咯

乙酰基硝酸酯($\text{CH}_3\text{COONO}_2$), 一种弱的硝化试剂, 常在低温下进行

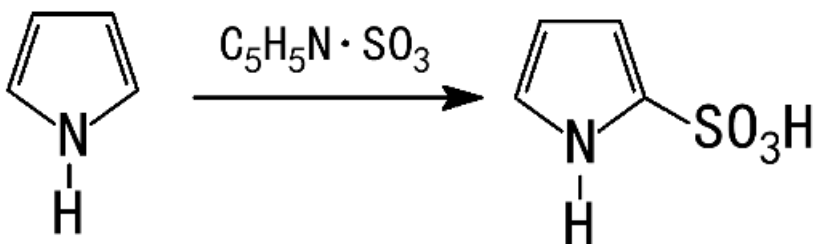
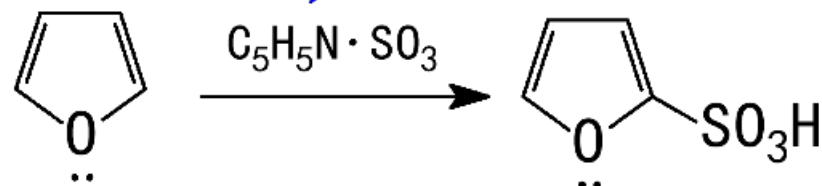
硝化



不用强酸, 否则噻吩或噻吩开环聚合!

吡啶三氧化硫，一种温和的磺化剂

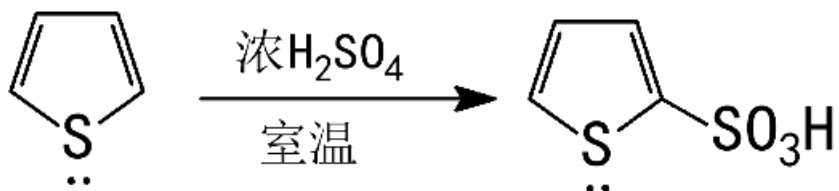
磺化



不能用强酸!

2-吡咯磺酸

(苯在室温下不能磺化!)



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/145301011030011200>