

**Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

**Кафедра химии**

# **ХИМИЯ**

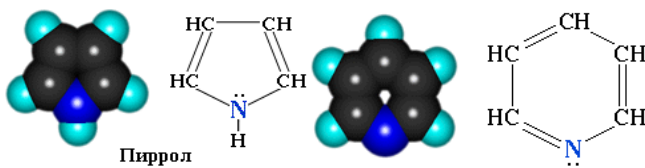
**Теоретический раздел  
Лекция  
Гетероциклические соединения**

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения – это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетеро-атомы).

Наиболее распространены гетероциклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.

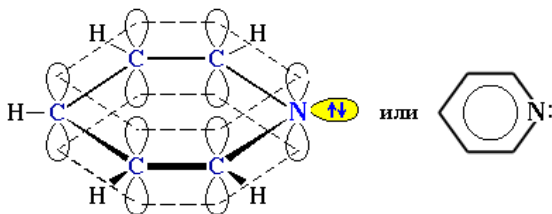
Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т. п.). Некоторые азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в природе.



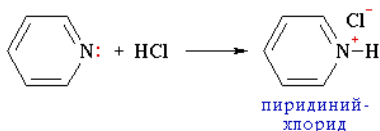
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как циклические амины.

Пиридин  $C_5H_5N$  – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, температура кипения составляет  $115^\circ C$ . Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.

Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола. Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Все  $\sigma$ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно  $120^\circ$ . Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных  $p$ -орбиталях, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему.

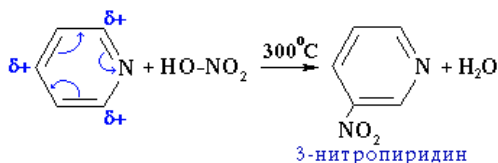


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют  $\sigma$ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в  $\pi$ -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

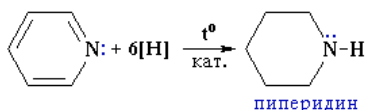


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2 и 4 (орто- и пара-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при температуре 300 °С) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле: реакция идет в положение 3.

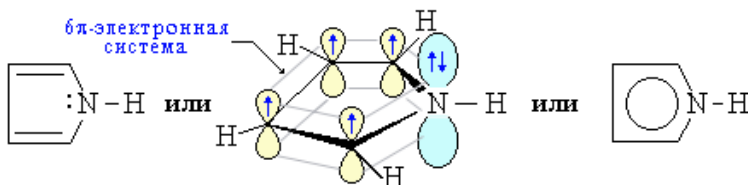


Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения пиперидина.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

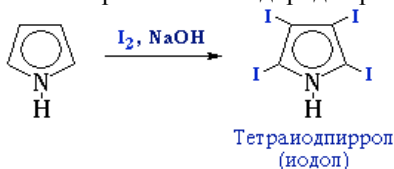
Пиррол  $C_4H_4NH$  – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет. Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.



Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.  $\sigma$ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной p-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя p-электронами атомов углерода.

Таким образом, в циклической системе сопряжения находится шесть электронов, что определяет ароматические свойства пиррола. Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, так как атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

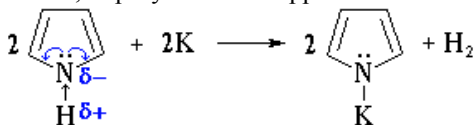
Пример: замещение четырех атомов водорода при иодировании:



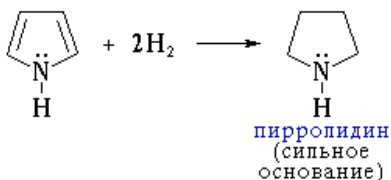
Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего четыре электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению

кислотных свойств. Как слабая кислота пирурол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пирурол-калий:

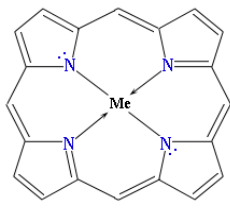


Пирурол может участвовать в реакциях присоединения: гидрирование приводит к образованию пируролидина:



Под действием сильных минеральных кислот пирурол вступает в реакции полимеризации.

Пируролы применяют для синтеза различных органических веществ. Пирурольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В<sub>12</sub> и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапирурольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом:



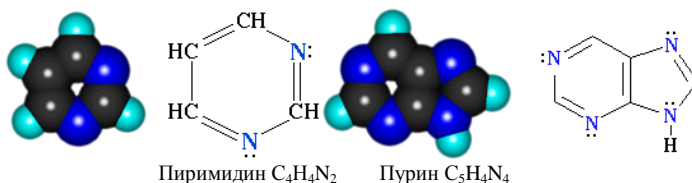
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине В<sub>12</sub>).

Пиримидин C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> – шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Проявляет свойства очень слабого основания, так как атомы азота в sp<sup>2</sup>-гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Для пиримидина, подобно пиридину, характерна π-электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью.

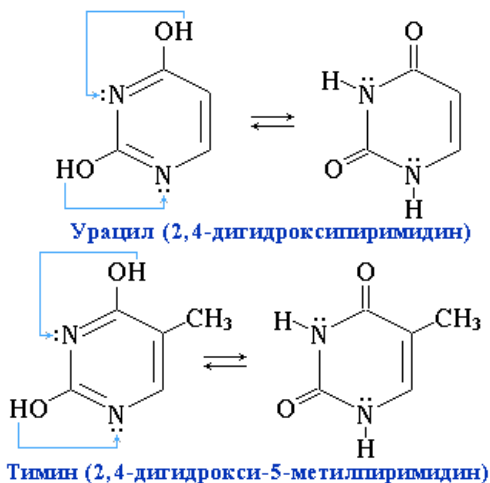
Пурин  $C_5H_4N_4$  – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.

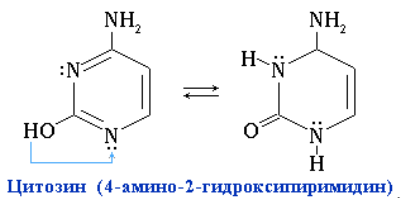
Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N–H пятичленного цикла по аналогии с пирролом.



Эти соединения являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

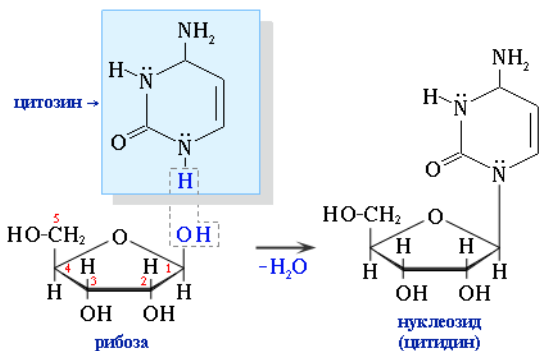
Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин. Для оснований, содержащих группу –OH, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту, и наоборот:





Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют «таутомерией». Данный частный случай относят к лактим-лактамной таутомерии.

Пиримидиновые основания входят в состав нуклеозидов – структурных компонентов нуклеиновых кислот. Нуклеозиды образуются за счет отщепления водорода от N–H-связи в молекуле азотистого основания и гидроксила при C<sub>1</sub> в молекуле углевода рибозы (или 2-дезоксирибозы).

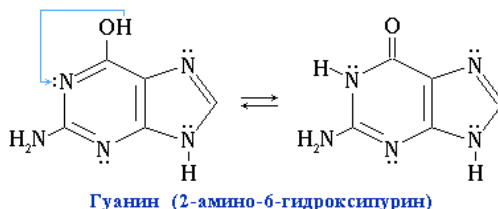


Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C<sub>1</sub>) в молекуле углевода.

Пуриновые основания – производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: аденин, гуанин.



Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:



Образование нуклеозидов происходит, как и в случае пиримидиновых оснований, по связи N–H.

Нуклеиновые кислоты – это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

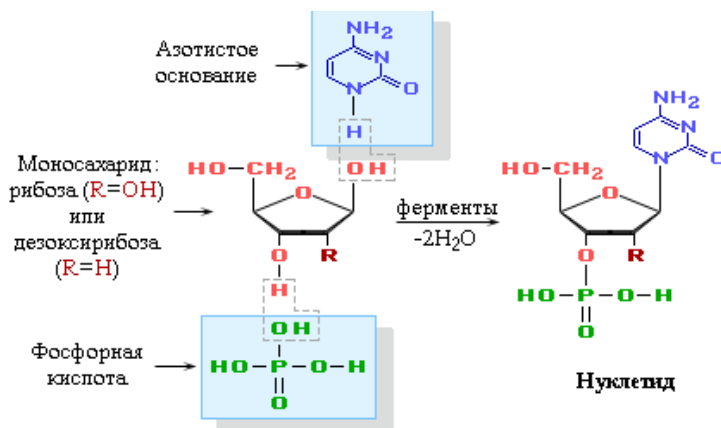
В состав нуклеотида – структурного звена нуклеиновых кислот – входят три составные части:

азотистое основание – пиримидиновое или пуриновое;

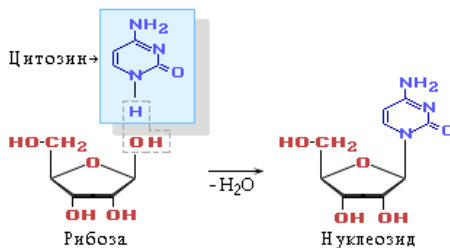
моносахарид – рибоза или 2-деоксирибоза;

остаток фосфорной кислоты.

Нуклеотид – фосфорный эфир нуклеозида.

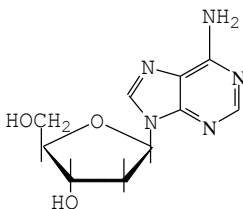


В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.



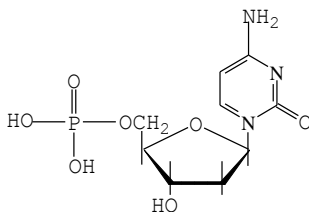
Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер синтезировал 2,6,8-триоксипурин (*мочевую кислоту*) исходя из барбитуровой кислоты. Из мочевой кислоты Фишер получил аденин, гуанин и ксантин. Аденин и гуанин являются обычными компонентами нуклеиновых кислот.

**Нуклеозидом** называется *N*-гликозид, агликон которого представляет собой, как правило, производное пиримидина или пурина. В зависимости от того, какой сахар – рибоза или дезоксирибоза – входит в их состав, нуклеозиды подразделяются на *рибозиды* и *дезоксирибозиды*.



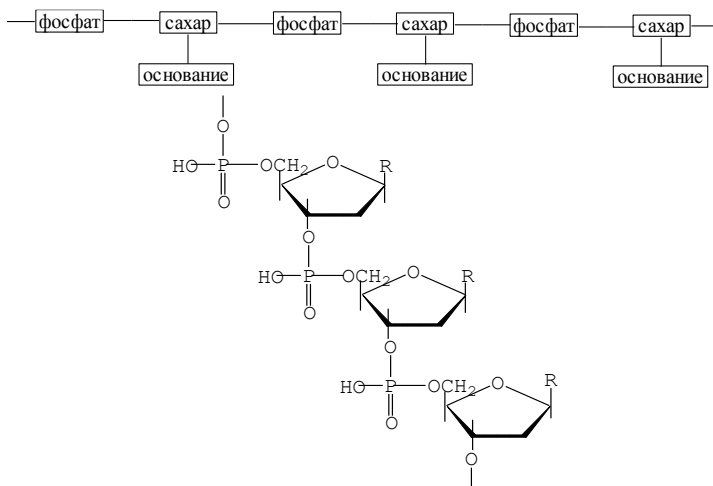
адениндезоксирибозид

**Нуклеотид** - соединение, построенное из молекулы сахара, азотистого основания и фосфорной кислоты.



цитозиндезоксирибонуклеотид

## Общая схема строения ДНК



### Строение цепей ДНК. R-азотистое основание

Число нуклеотидных единиц в ДНК может составлять от 3000 до 10000000. Последовательность азотистых оснований не установлена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. чл.-кор. РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
3. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
5. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
6. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
7. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед.информ. агентство, 2004. – 566 с.
8. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

### Составители

**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна