



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел  
Лекция  
Гетероциклические соединения**

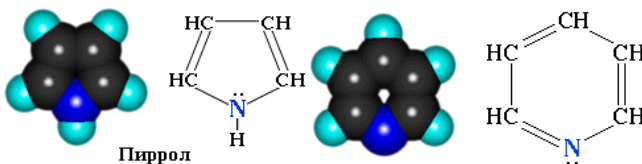


## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

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.

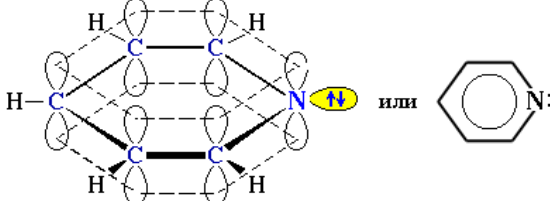


Пиррол

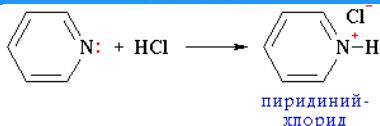
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как циклические амины.

Пиридин  $C_5H_5N$  – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, температура кипения составляет  $115\text{ }^\circ\text{C}$ . 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.

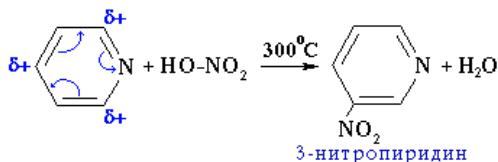


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют  $\sigma$ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в  $\pi$ -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии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

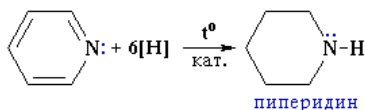


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака 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.

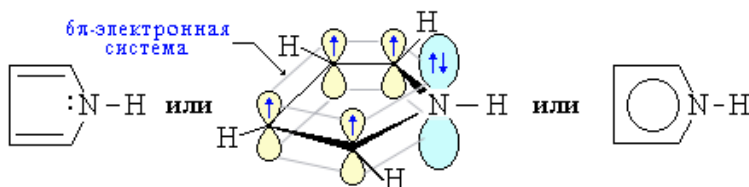


Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения пиперидина.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

Пиррол  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$  – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения 130 °С, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет. Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.

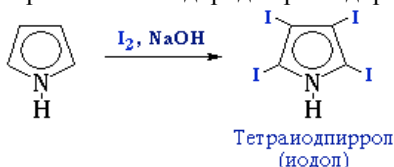




Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.  $\sigma$ -связи С–С, С–Н и С–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной  $p$ -орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя  $p$ -электронами атомов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

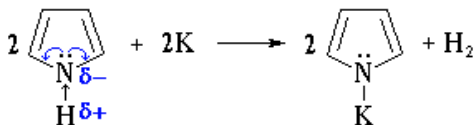
Таким образом, в циклической системе сопряжения находится шесть электронов, что определяет ароматические свойства пиррола. Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, так как атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность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

Пример: замещение четырех атомов водорода при иодировании:

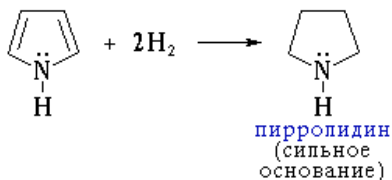


Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего четыре электрона) и 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 пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пиррол-калий:



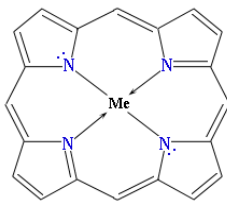
Пиррол может участвовать в реакциях присоединения: гидрирование приводит к образованию пирролидина:





Под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.

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



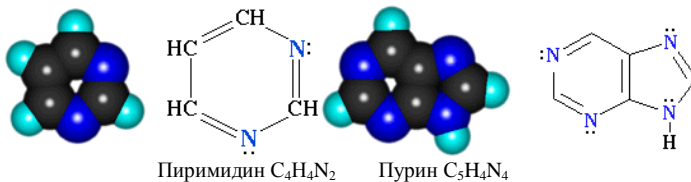
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине В<sub>12</sub>).

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  $\pi$ -электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью.

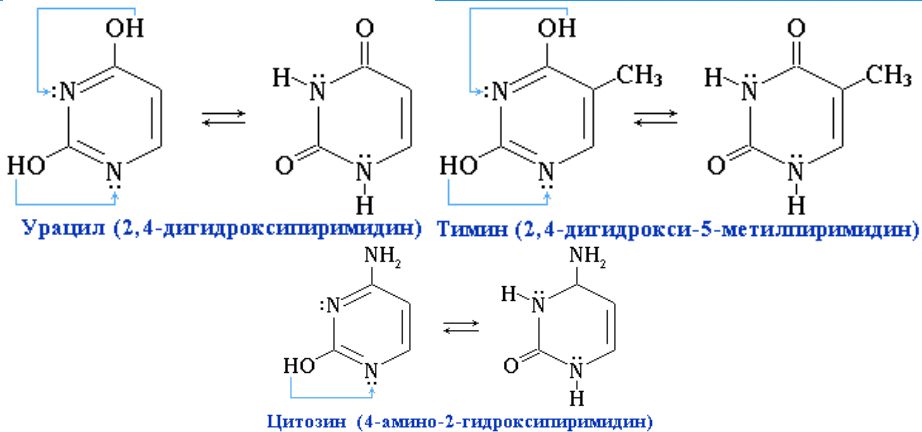
Пурин C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.

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.



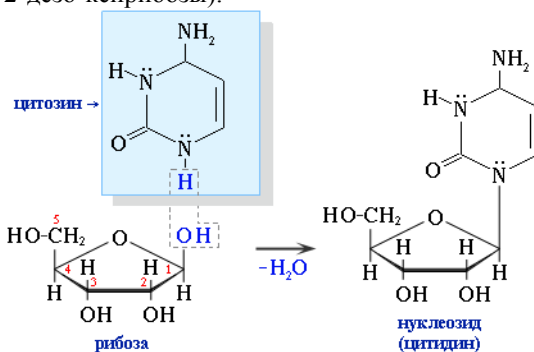
Эти соединения являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

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:



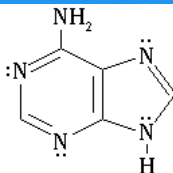
Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют «таутомерией». Данный частный случай относят к лактим-лактамной таутомерии.

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).



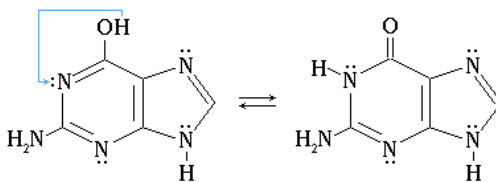
Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C<sub>1</sub>) в молекуле углевода.

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



Аденин (6-аминопурин)

Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:



Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

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.

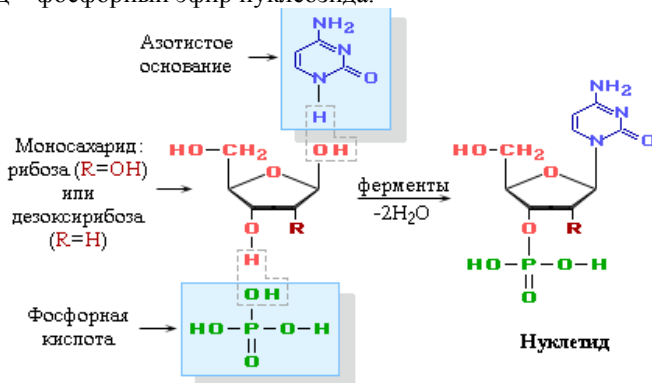
В состав нуклеотида – структурного звена нуклеиновых кислот – входят три составные части:

азотистое основание – пиримидиновое или пуриновое;

моносахарид – рибоза или 2-деоксирибоза;

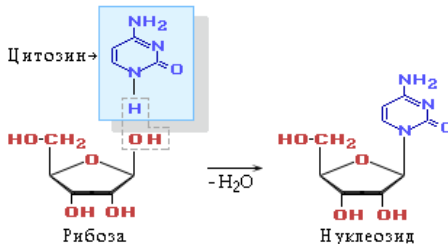
остаток фосфорной кислоты.

Нуклеотид – фосфорный эфир нуклеозида.



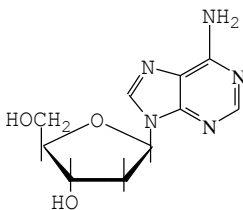


В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.



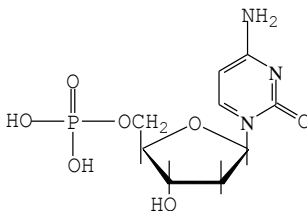
Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер синтезировал 2,6,8-триоксипурин (мочевую кислоту) исходя из барбитуровой кислоты. Из мочевой кислоты Фишер получил аденин, гуанин и ксантин. Аденин и гуанин являются обычными компонентами нуклеиновых кислот.

**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

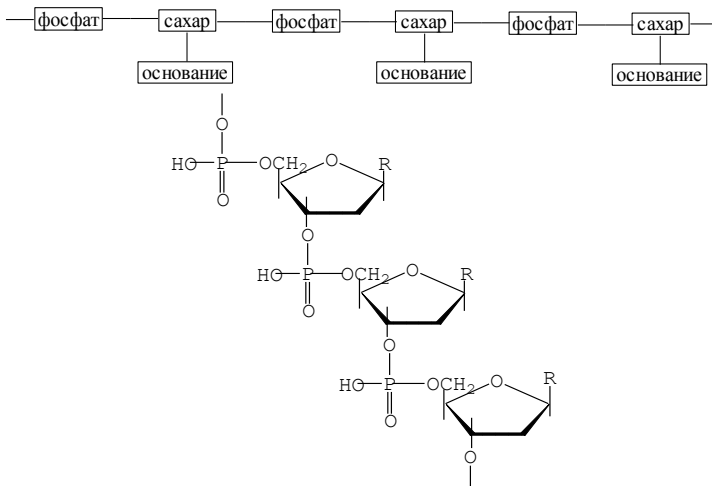
**Нуклеотид** - соединение, построенное из молекулы сахара, азотистого основания и фосфорной кислоты.



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

### *Основная*

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: учеб. пособие / Е. В. Барковский. – Минск: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
4. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. Е. С. Северина, А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
5. Биохимия животных: учебник для студ. зооинженер. и ветеринар. ф-тов с.-х. вузов / А. В. Четчин; под ред. А. В. Четчина. – М.: Высш. шк., 1982. – 511 с.
6. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по агрономическим специальностям / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стер. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
7. Жеребцов, Н. А. Биохимия: учебник / Н. А. Жеребцов, Т. Н. Попова, В. Г. Артюхов. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. – 696 с.
8. Князев, Д. А. Неорганическая химия / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 425 с.
9. Кононский, А. И. Биохимия животных: учебник для вузов / А. И. Кононский. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. – 432 с.
10. Практикум по общей и биоорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Издат. центр «Академия», 2008. – 240 с.
11. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
12. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
13. Химия. Общая химия с основами аналитической: учеб.-метод. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Горки: БГСХА, 2012. – 204 с.
14. Хомченко, Г. П. Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1990. – 574 с.
15. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
16. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 234 с.

### *Дополнительная*

1. Алешин, В. А. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. Березов, Т. Т. Биологическая химия: учебник / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – М.: Медицина, 1998. – 704 с.
3. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Высш. шк., 2003. – 96 с.
5. Зайцев, С. Ю. Биохимия животных / С. Ю. Зайцев. – СПб.: Изд-во «Лань», 2004. – 382 с.
6. Кудряшов, Л. С. Физико-химические и биохимические основы производства мяса и мясных продуктов / Л. С. Кудряшов. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 160 с.
7. Ленский, А. С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию / А. С. Ленский. – М.: Высш. шк., 1989.
8. Метревели, Т. В. Биохимия животных / Т. В. Метревели. – СПб.: Изд-во «Лань», 2004. – 295 с.
9. Микробиологический анализ мяса, птицы и яйцепродуктов / под ред. Дж. К. Мида; пер. с англ. И. С. Горожанкиной. – М.: Профессия, 2009. – 384 с.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



10. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед. информ. агентство, 2004. – 566 с.

11. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.

12. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

13. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.

14. Хазипов, Н. З. Биохимия животных: учебник / Н. З. Хазипов, А. Н. Аскарова. – Казань: КГАВМ, 2003. – 312 с.

#### ***Справочники***

1. Кольман, Я. Наглядная биохимия/Я.Кольман, К.-Г. Рем; пер. с нем. – М.:Мир, 2000. – 469 с.

2. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р. А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Составители  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна