# Гетероциклические соединения.



#### План

- Классификация гетероциклических соединений.
- Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
- Пятичленные гетоциклы с двумя и больше гетероатомами.
- Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом
- Шести и семичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Бициклические гетероциклы.
- Нуклеиновые кислоты. Строение и структура нуклеиновых кислот.
- ДНК (дезоксирибонуклеиновые кислоты).
- РНК (рибонуклеиновые кислоты).



#### Гетероциклические соединения

 Это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

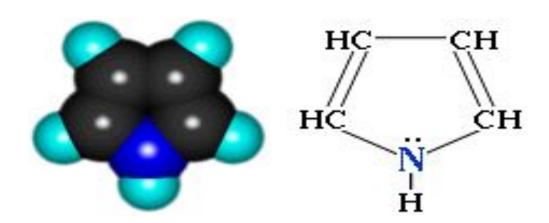


### Классификация гетероциклов

- Наиболее распространены в природе пяти и шестичленные циклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.
- В зависимости от природы гетероатома различают нитроген -, оксиген- и серосодержащие циклы.
- По степени насыщенности все гетероциклические соединения могут быть насыщенными, ненасыщенными и ароматическими.

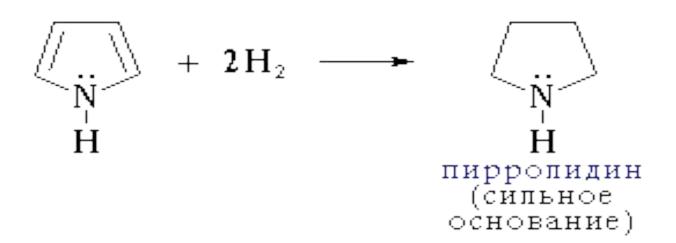
### Пиррол $C_4H_4NH$

 Пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения 130°С, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.



### re.

## Пиррол может участвовать в реакциях присоединения:

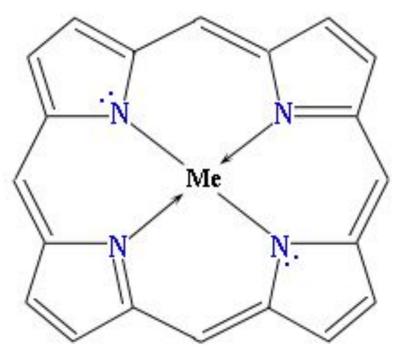




Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ.
 Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В<sub>12</sub> и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом



### Порфин



где Me - металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине B12).

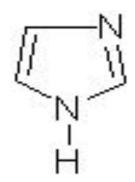


# Пятичленные гетоциклы с двумя и больше гетероатомами.

- При присутствии нескольких гетероатомов в пятичленном цикле с сопряженными двойными связями электронная плотность в кольце распределена неравномерно, это отображается на химических свойствах этих соединений.
- Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами более стабильны; для них характерная меньшая активность в реакциях электрофильного замещения сравнительно с пятичленными гетероциклами и одним гетероаатомом.



### Имидазол (т. кипения 256°C)

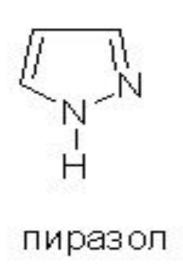


имидазол

Один с этих атомов аналогичный атому азота в пирроле и ответственный за слабокислотные свойства имидазола, другой похожий на пиридиновый атом азота и отвечает за слабоосновные свойства имидазола. Таким образом имидазол амфотерное соединение, образует соли с сильными кислотами и щелочными металлами.



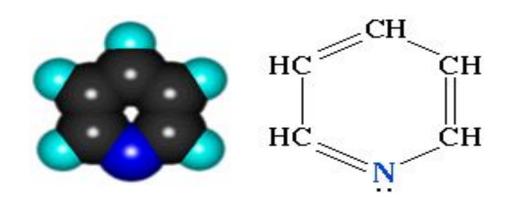
### Пиразол



- Пиразол в природе не встречается. Все его производные получают синтетическим путем. При частичном восстановлении пиразола получается пиразолин, а окислением последнего по С5 получают пиразолон-5.
- Ядро пиразолона-5 лежит в основе таких лекарственных препаратов, как амидопирин и анальгин.

# **Шестичленные гетероциклы с** одним гетероатомом

- Пиридин С<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N шестичленный гетероцикл с одним атомом азота.
- Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, т.кип. 115°С. Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.





# Электронное строение молекулы пиридина

Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp²-гибридизации. Все σ-связи С–С, С–Н и С–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120°. Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных р-орбиталях, образуют π-электронную ароматическую систему.



### Образование пиперидина

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

$$N$$
: + 6[H]  $\frac{t^0}{\text{кат.}}$   $\frac{\ddot{N}-H}{\pi u \pi e p u д u H}$ 

Пиперидиновое и пиридиновое ядра встречаются в многих алкалоидах. Важные производные пиримидина - некоторые витамины группы В, никотиновая кислота (ниацин) и никотинамид.

$$\bigcap_{N} OH$$

$$N \longrightarrow NH_2$$

Никотиновая кислота и никотинамид.

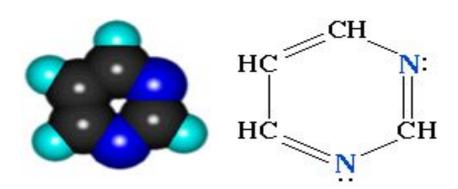
м

- Никотиновая кислота или витамин В<sub>3</sub> и ее производное никотинамид витамин РР, используются организмом в процессе преобразования пищи в энергию.
- Никотиновая кислота содержится во многих видах продуктов, и хорошо сбалансированная разнообразная диета обеспечивает организм необходимым количеством никотиновой кислоты.
- Рекомендованная диетическая норма составляет 15-25 мг.

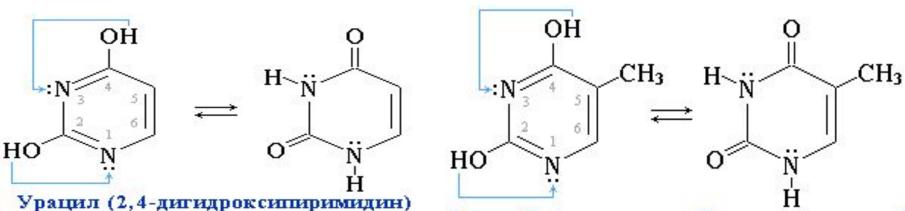
### 10

### **Шести и семичленные гетероциклы** с двумя гетероатомами.

- Пиримидин С<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>N<sub>2</sub> шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.
- Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp<sup>2</sup>-гибридизованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.



### Пиримидиновые основания



Тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)

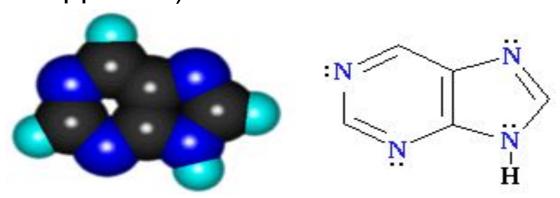
$$\begin{array}{c|c}
NH_2 & NH_2 \\
& NH_2 \\
N & NH_2 \\$$

Цитозин (4-амино-2-гидрок сипиримидин)



### Пурин $C_5H_4N_4$

- Это 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).



### Пуриновые основания

Аденин (б-аминопурин)

$$\begin{array}{c|c} OH & O \\ \hline \vdots N & \overrightarrow{N} \end{array} \end{array} \Longrightarrow \begin{array}{c} H - \overrightarrow{N} & \overrightarrow{N} \\ \hline \vdots N & \overrightarrow{N} \end{array} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \overrightarrow{N} \\ H_2 N & \overrightarrow{N} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \overrightarrow{N} \\ H \end{array}$$

Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

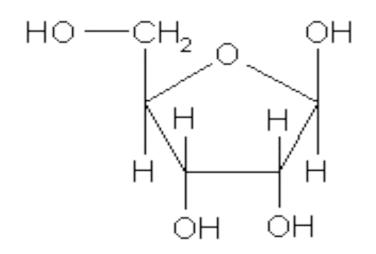


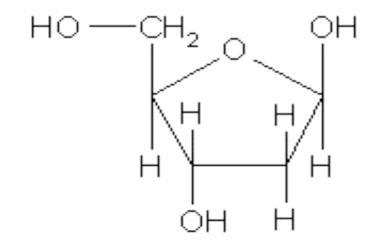
### Нуклеиновые кислоты.

- Нуклеиновые кислоты это природные высокомолекулярные соединения (полинуклеотиды), которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации в живых организмах. Молекулярная масса нуклеиновых кислот может меняться от 100 тыс. до 60 млрд.
- Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX веке, однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX века.



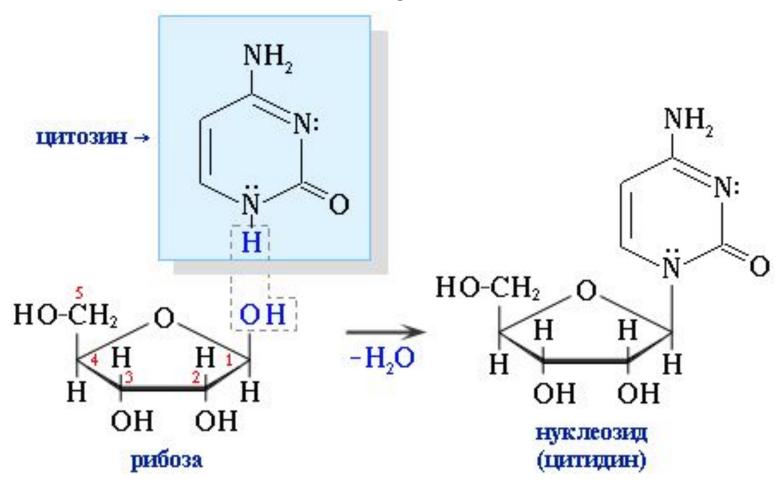
### Рибоза и дезоксирибоза





#### М

### Образование нуклеозида



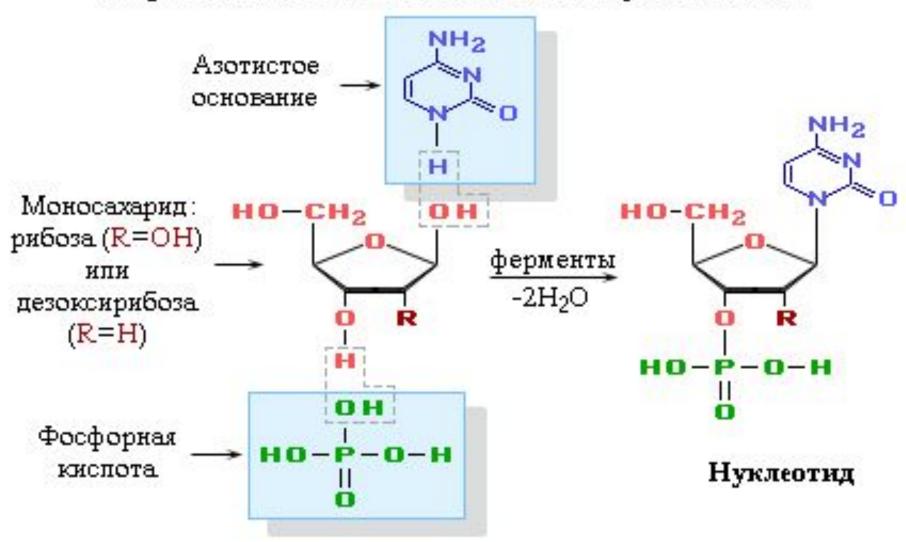
### м

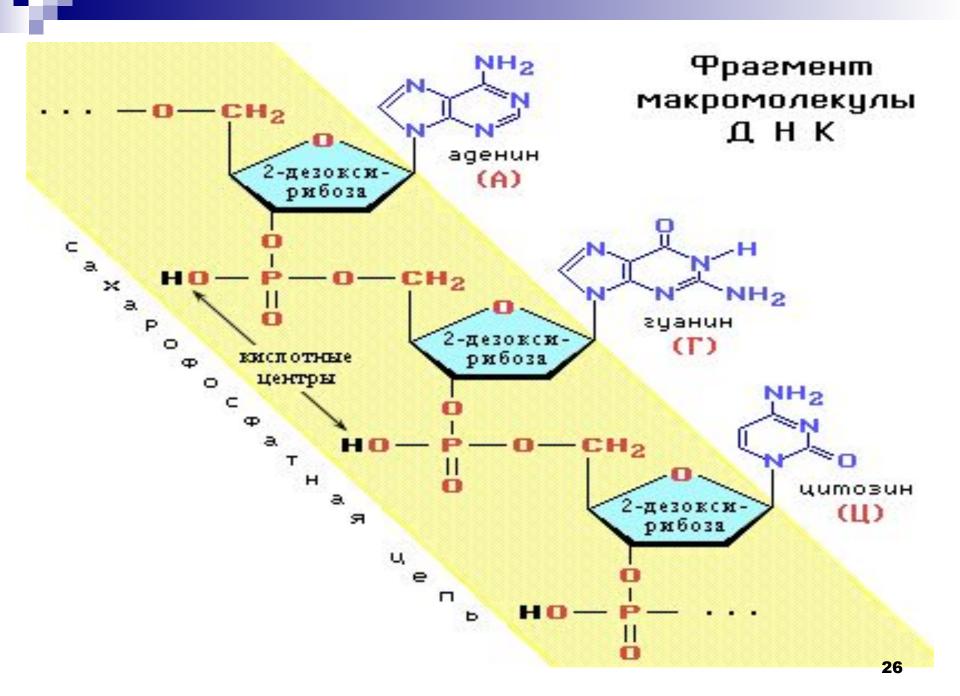
### Нуклеотиды

Нуклеотид - основная структурная единица нуклеиновых кислот, их мономерное звено. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называются рибонуклеиновые кислоты (РНК). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называются дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). В состав молекул РНК входят нуклеотиды, содержащие основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав молекул ДНК входят нуклеотиды, содержащие аденин, гуанин, цитозин и тимин. Для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — G, тимин — Т, цитозин — С, урацил — U.

### w

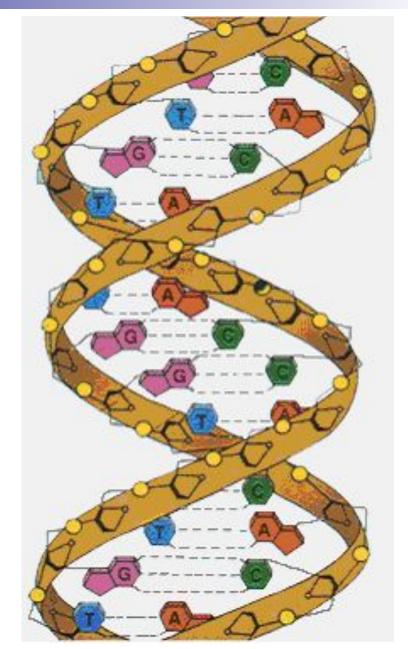
#### Строение и составные части нуклеотида



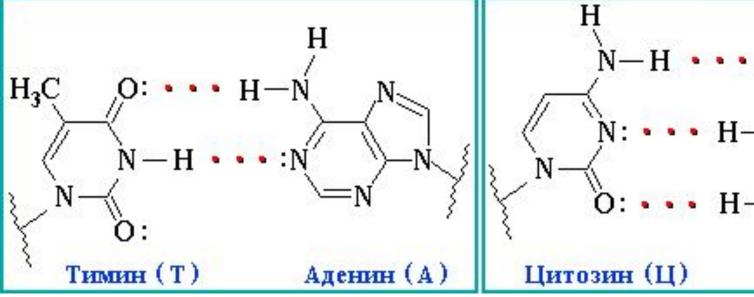


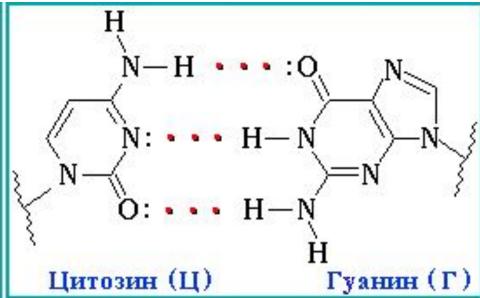


Макромолекула ДНК представляет собой две параллельные неразветвленные полинуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси в двойную спираль.



Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Водородные связи возникают между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой цепи. Эти основания составляют комплементарные пары (от лат. complementum - дополнение).





### Комплементарность цепей в ДНК Угиеводные остатки нуклеотид фосфорной Н-связи

Азотистые основания



#### РНК

 молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи колеблется от 75 до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 2500 до нескольких млн.



 Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры. Она может складываться сама на себя и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

