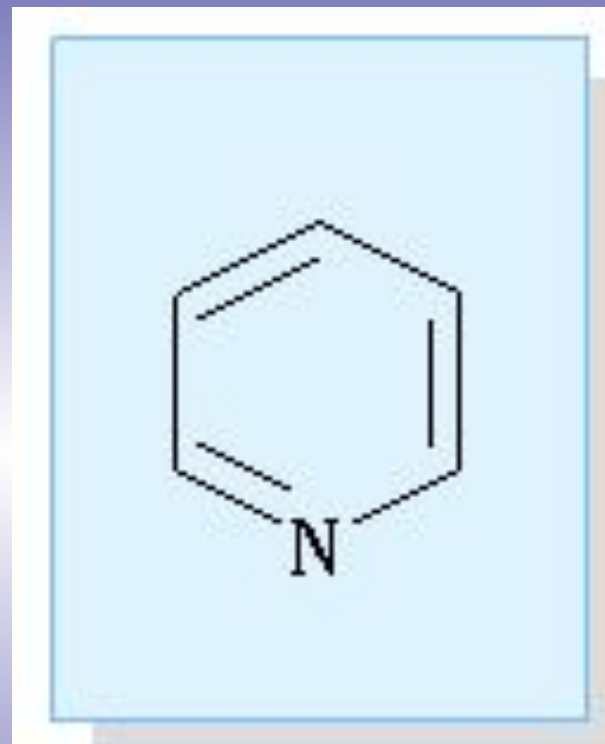
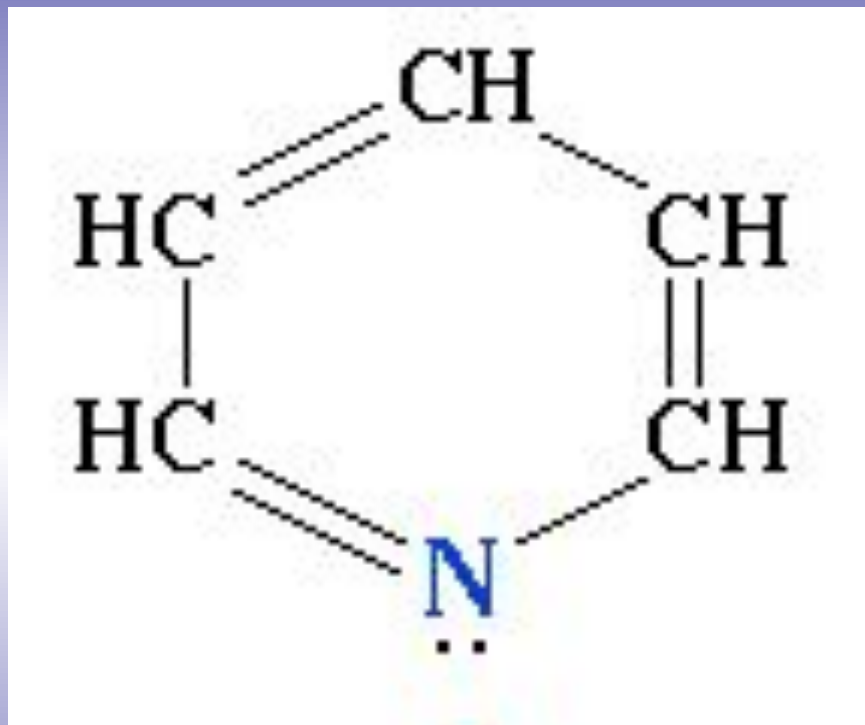
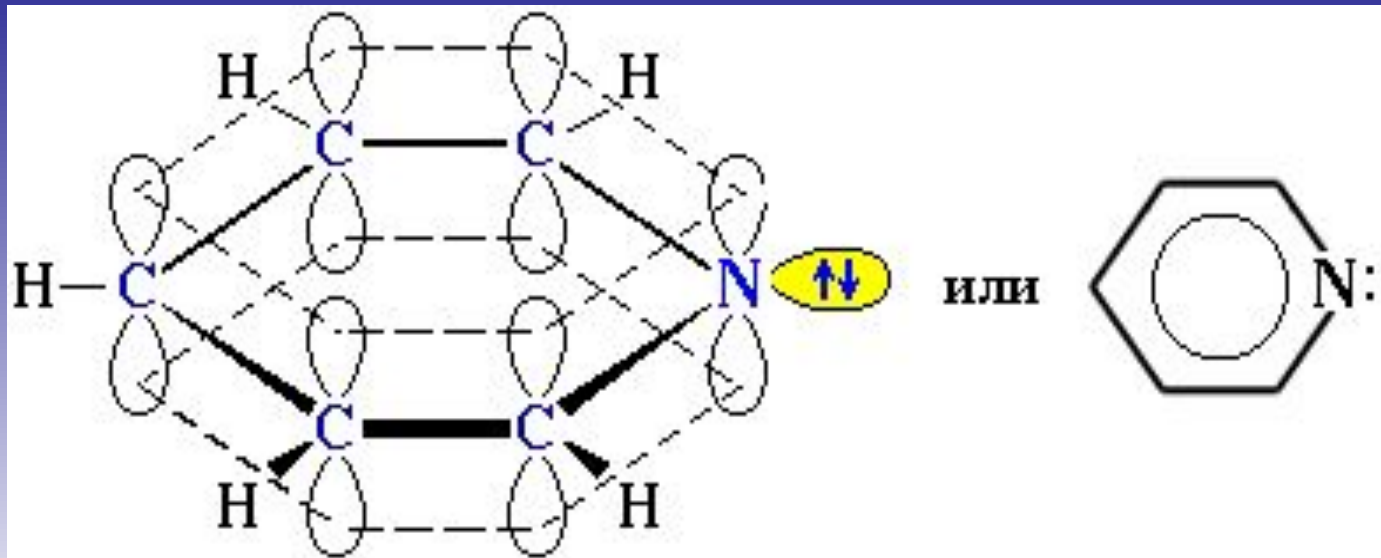


*Азотистые
гетероциклические
соединения*

Пиридин



Пиридин C_5H_5N – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота .
Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, т.кип. $115\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.



Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола.

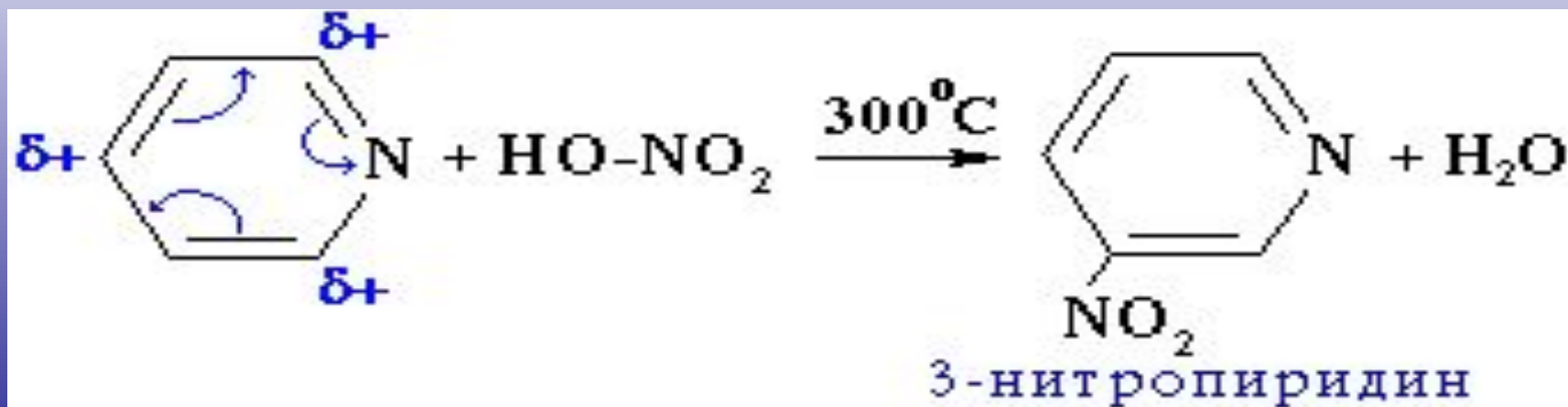
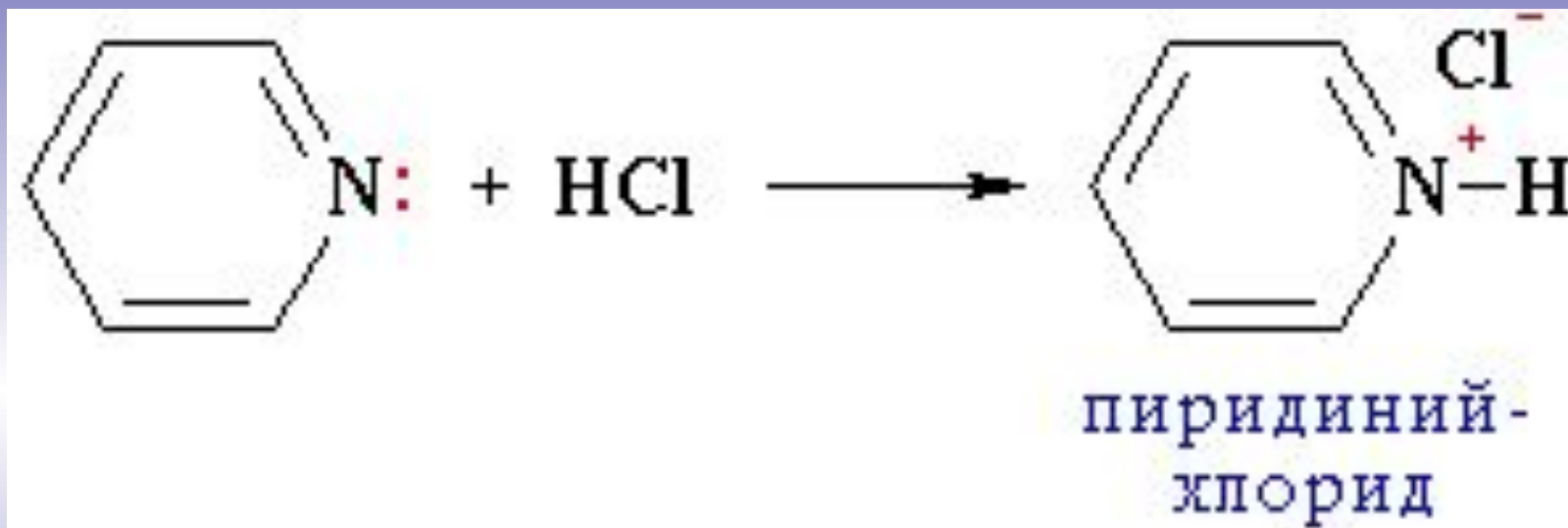
Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все π -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120° . Поэтому цикл имеет плоское строение.

Шесть электронов, находящихся на негибридных p -орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему.

Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют σ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в σ -электронной системе.

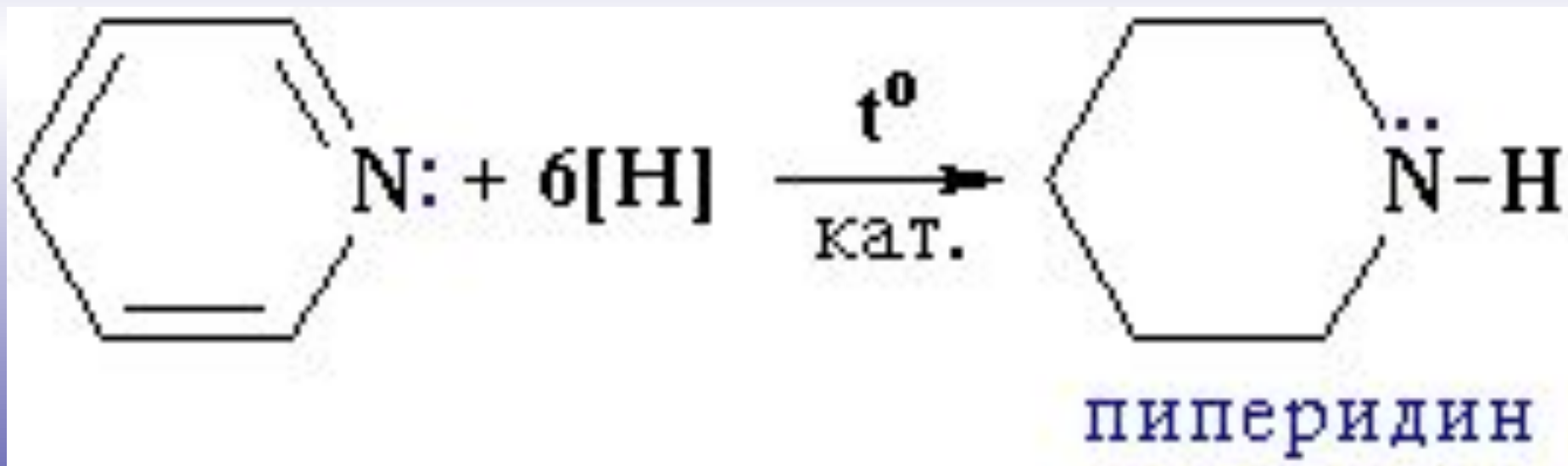
Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания:

- водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет;
- при взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния

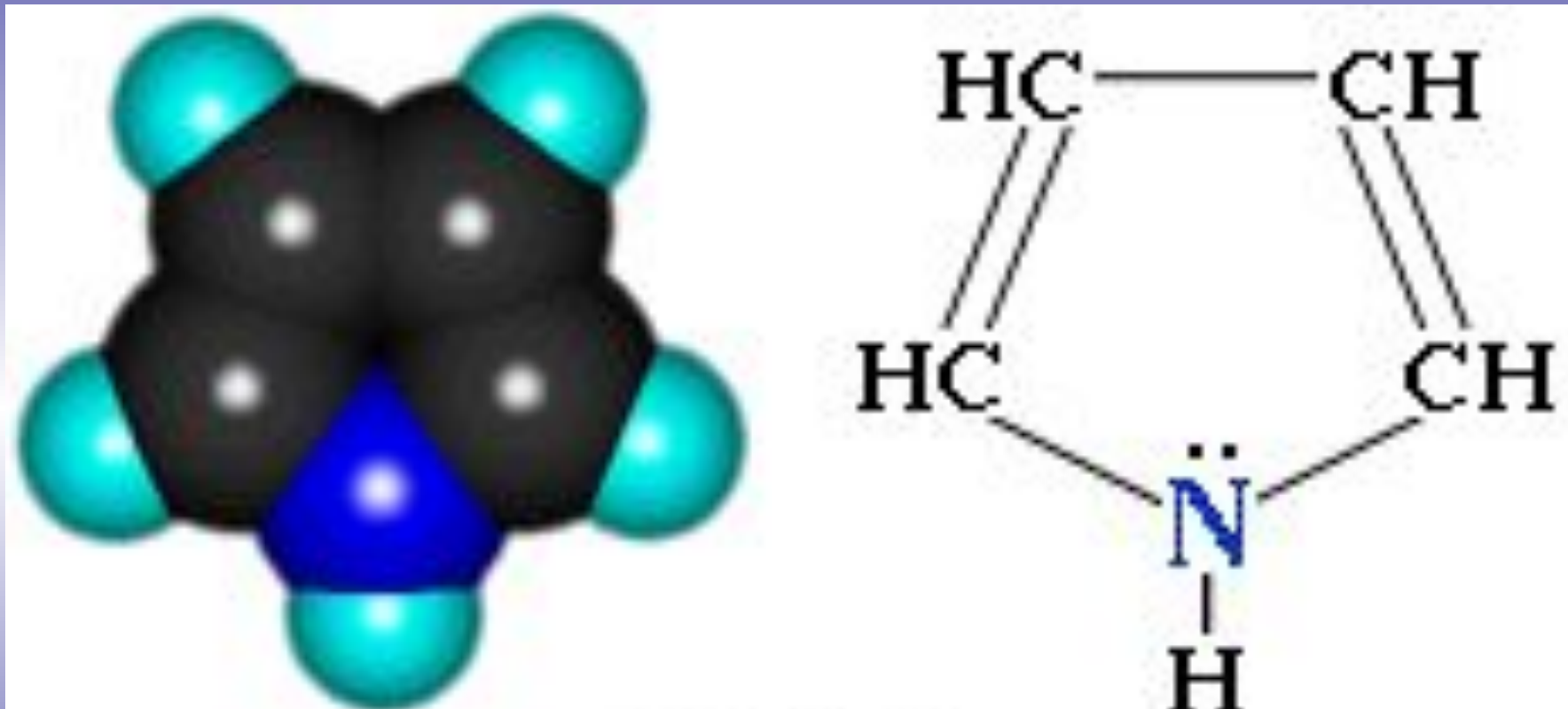


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения *ниже, чем у бензола*.

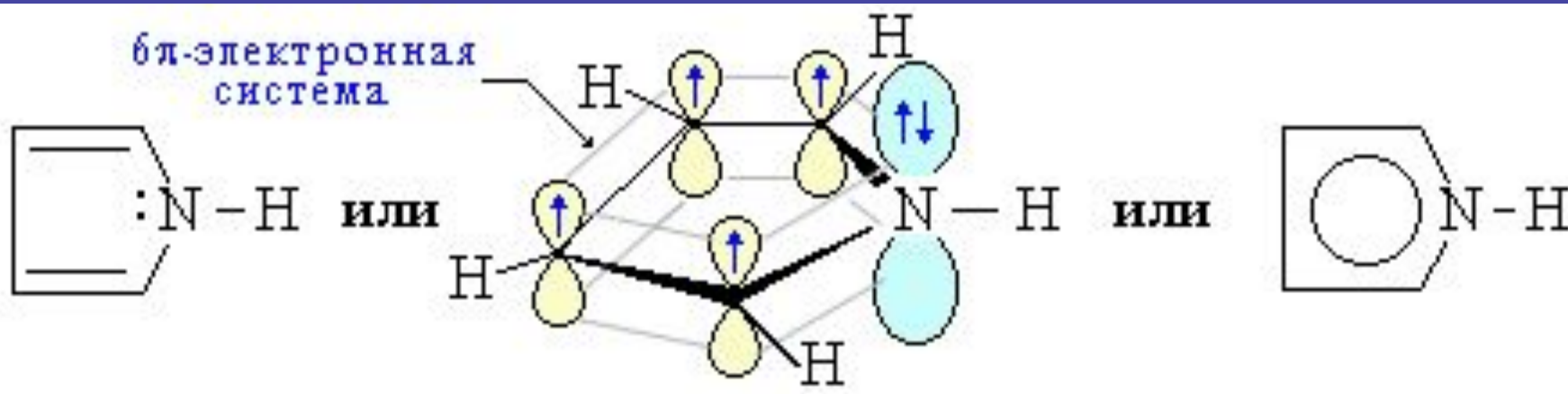
Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения *пиперидина*. Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).



Пиррол

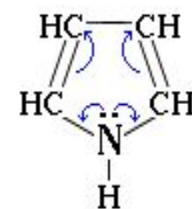


Пиррол C_4H_4NH – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.

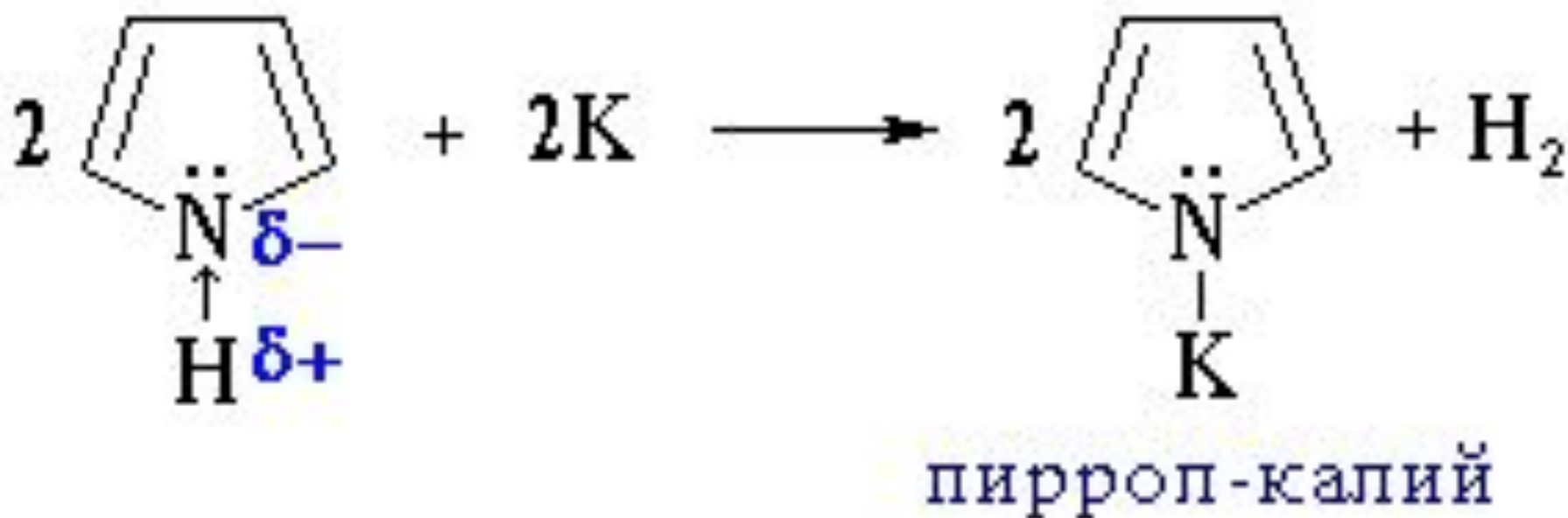


Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. σ -Связи C—C, C—H и C—N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной p -орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя π -электронами атомов углерода.

Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет ароматические свойства пиррола.

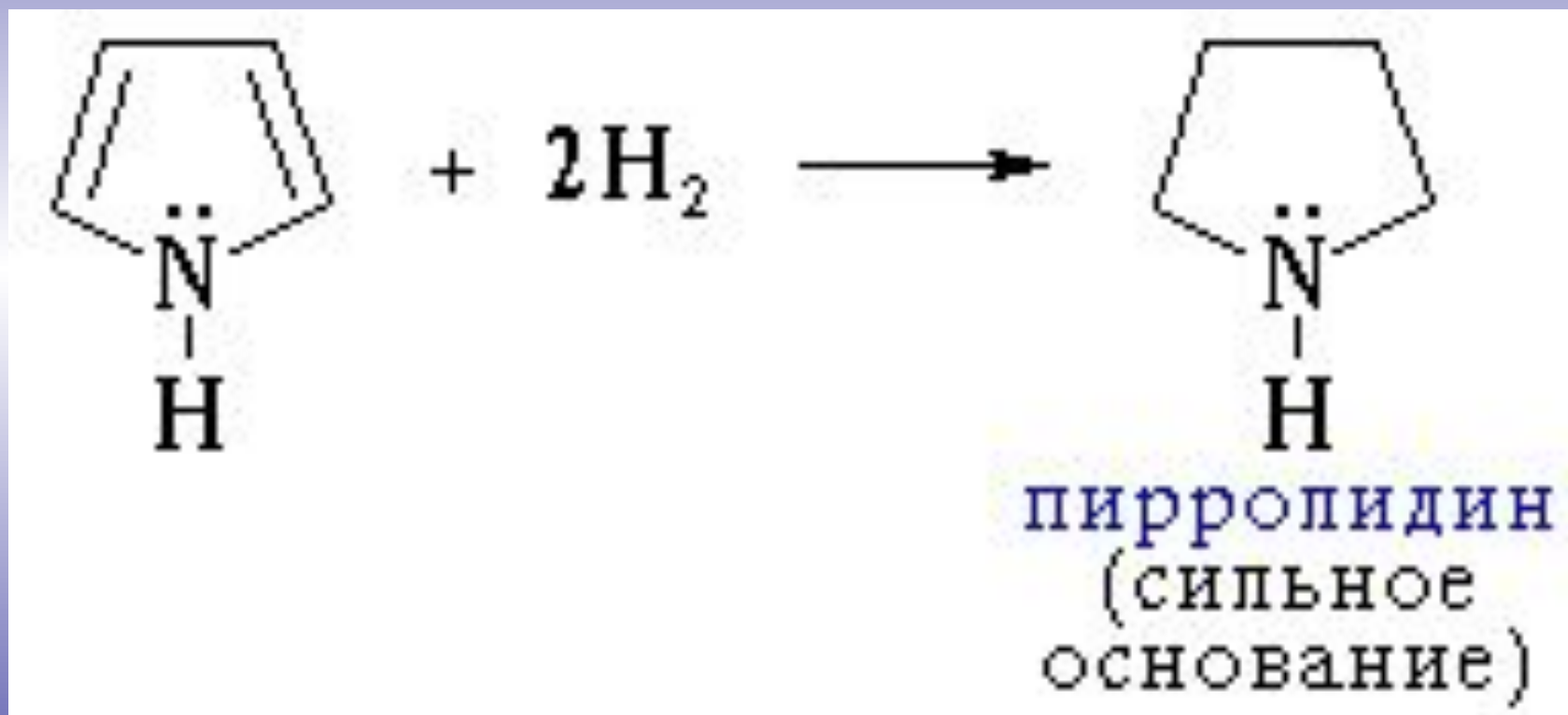


Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению кислотных свойств. Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – *пиррол-калий*

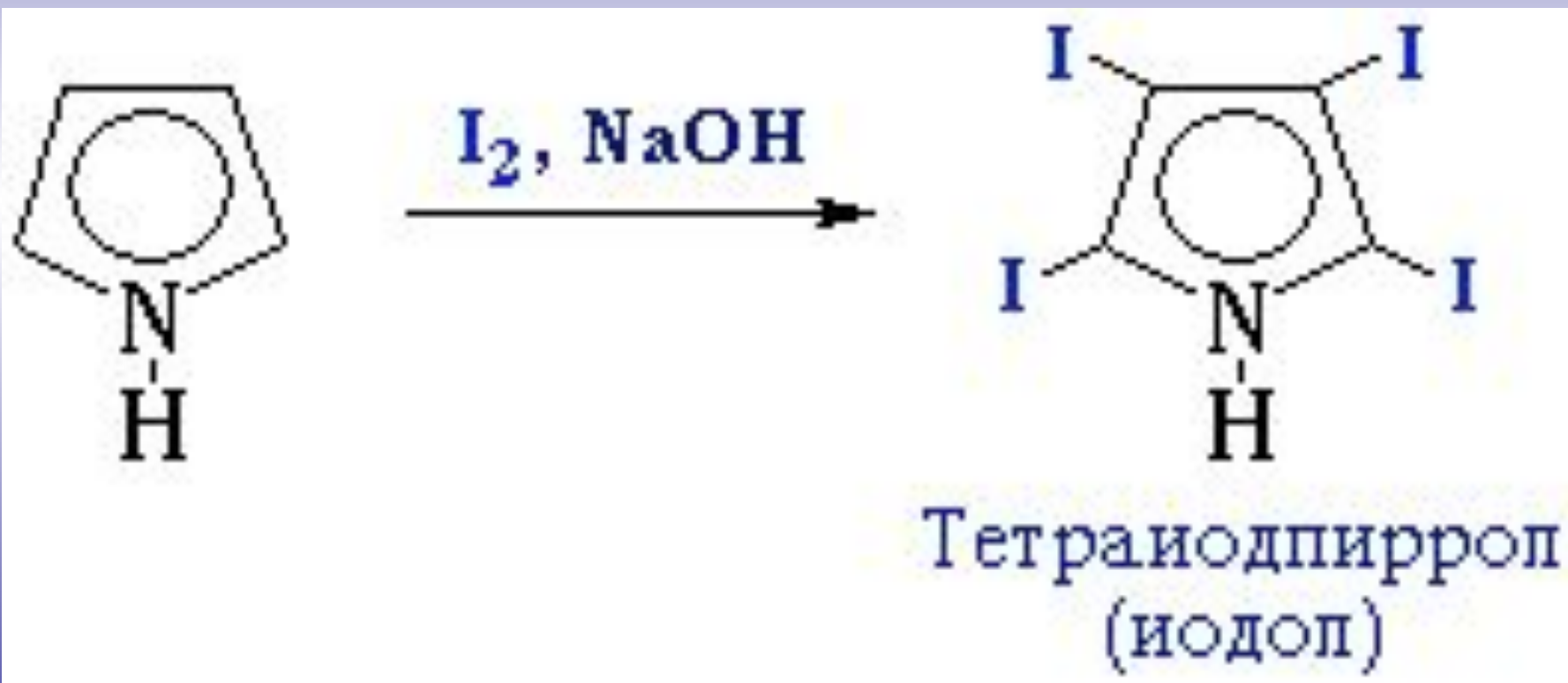


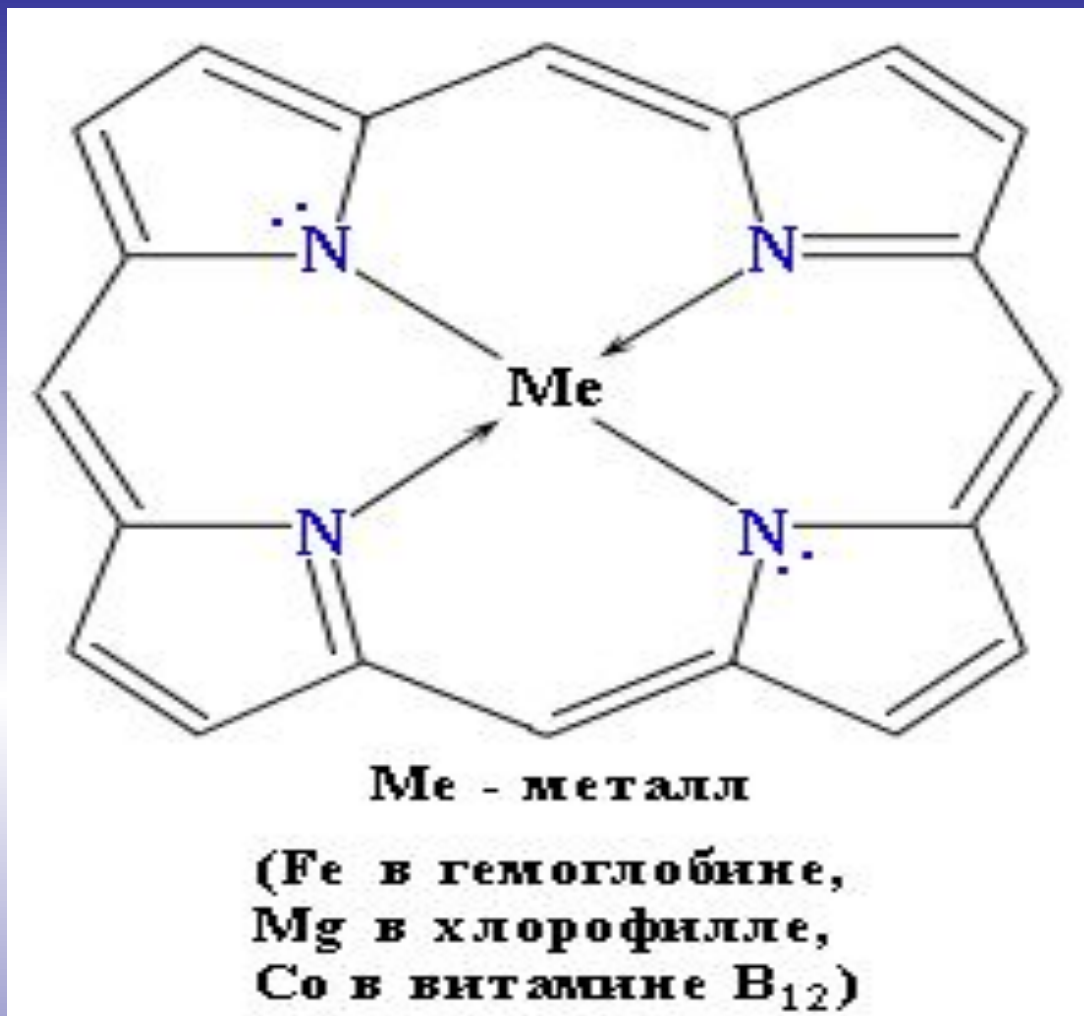
Пиррол может участвовать в реакциях присоединения:

- гидрирование приводит к образованию *пирролидина*;
- под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.



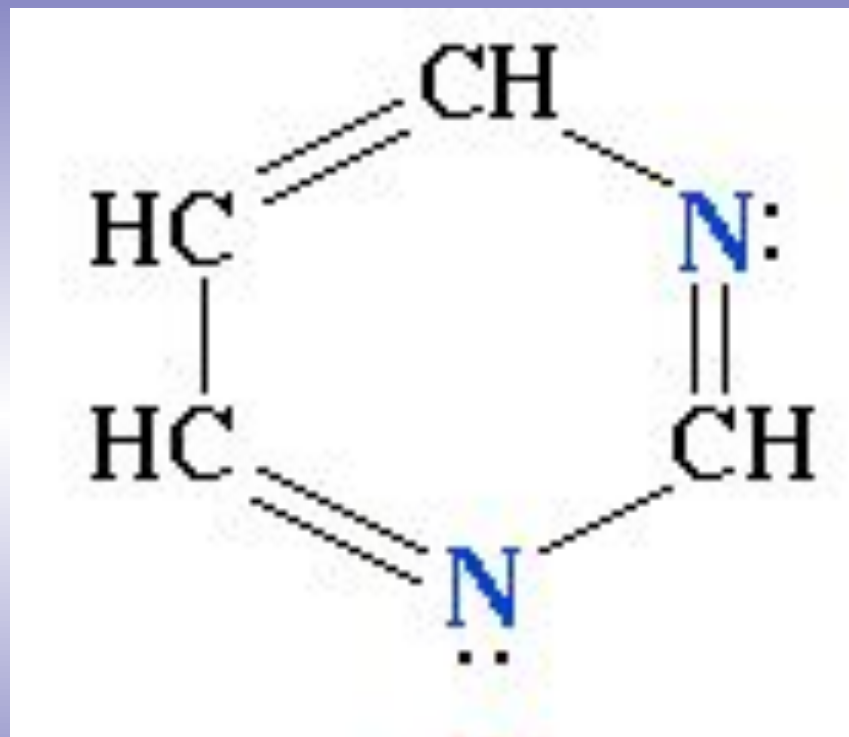
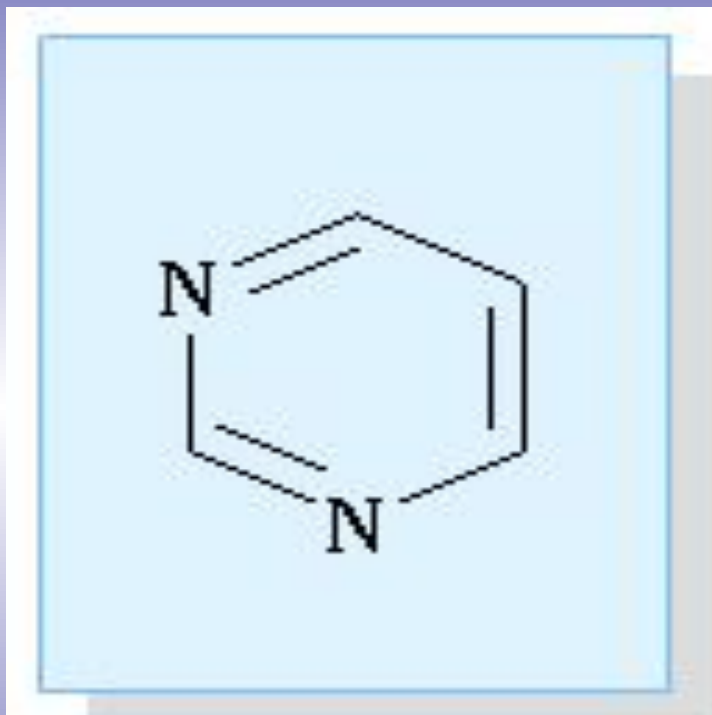
Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, т.к. атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность в цикле. Пример - замещение 4-х атомов водорода при иодировании.





Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине B₁₂ и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (*порфин*) в виде комплекса с металлом.

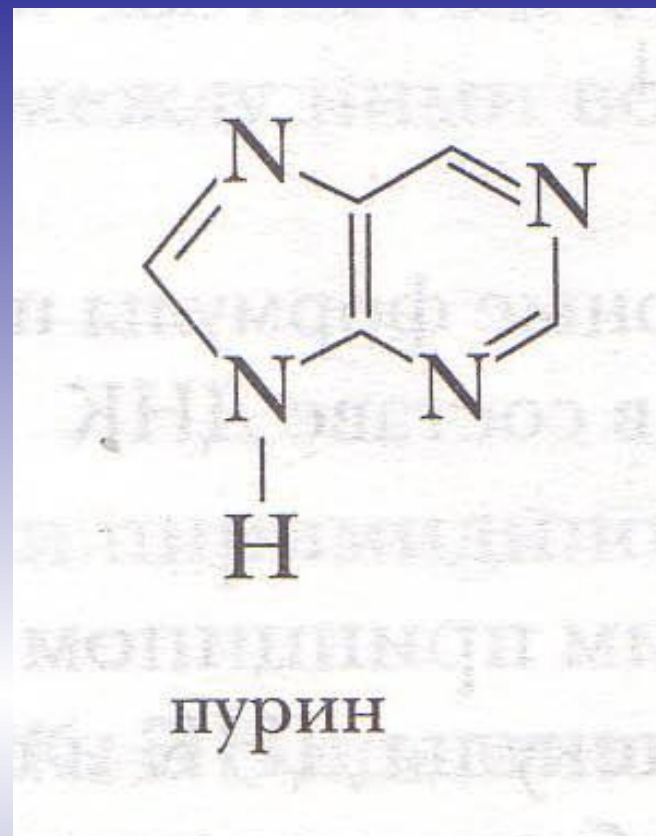
Пиримидин



Пиримидин $C_4H_4N_2$ - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота . Электроны, находящиеся на негибридных p -орбиталях, образуют 6π -электронную ароматическую систему.

Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp^2 -гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

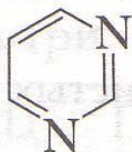
Пурин



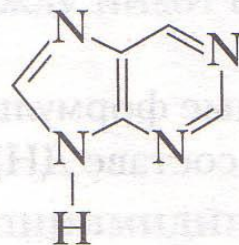
Пурин $C_5H_4N_4$ – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.

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).

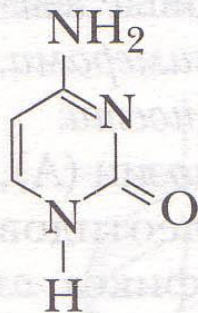
Пиримидин и пурин являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.



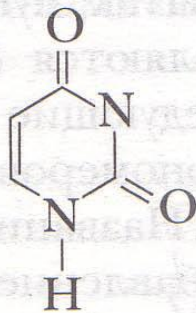
пиримидин



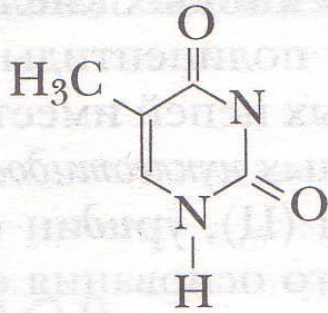
пурин



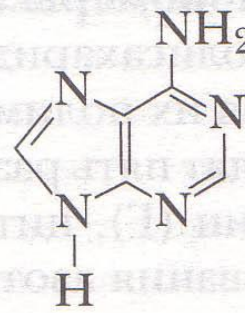
цитозин



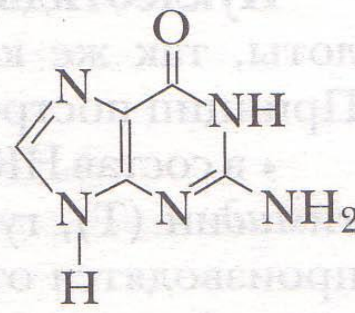
урацил



тимин



аденин



гуанин

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав *нуклеиновых кислот*: урацил, тимин, цитозин.

Для этих оснований, содержащих группу –ОН, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту и наоборот:

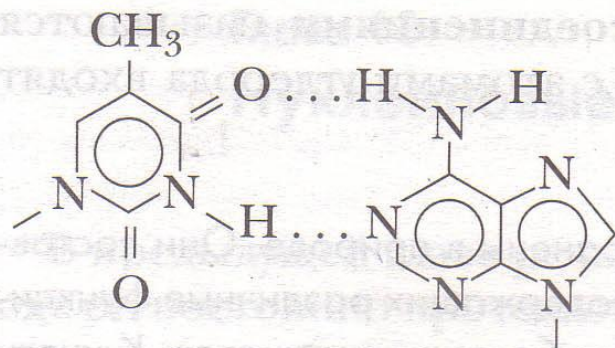
*урацил ,
тимин ,
цитозин .*

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

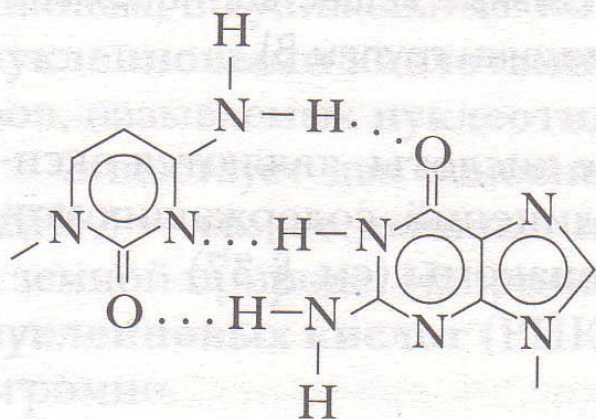
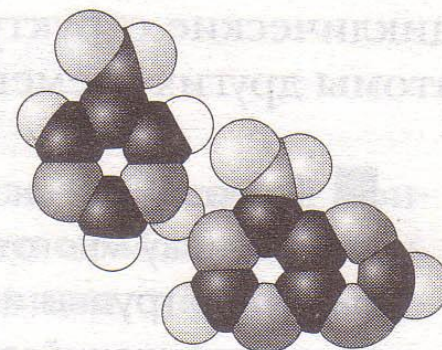
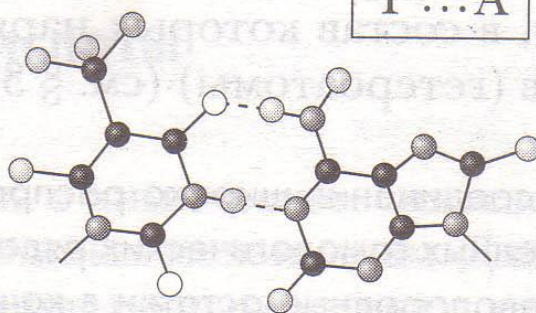
Для гуанина характерно динамическое равновесие между структурными изомерами, обусловленное переносом подвижного атома водорода.

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

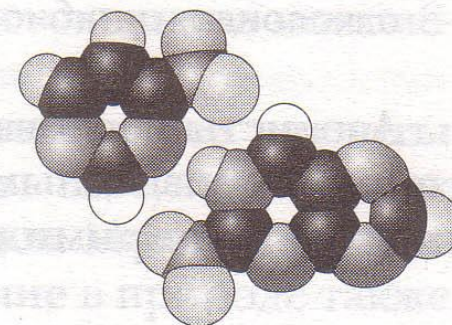
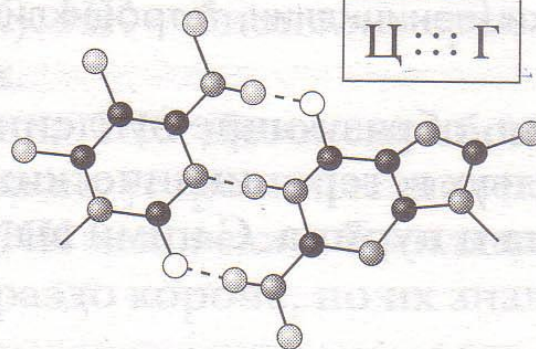




T :: A



Ц :: Г



В молекулах ДНК пуриновые и пиримидиновые основания соединены водородными связями и располагаются по принципу комплементарности.



Вопросы для контроля:

Какие азотистые соединения называют гетероциклическими?

Почему пиридин проявляет основные свойства? Приведите примеры реакций.

Почему пиррол проявляет свойства слабой кислоты? Приведите примеры реакций.

Какова биологическая роль пурина и пиримидина?

Какие азотистые основания входят в состав нуклеиновых кислот?