

Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения

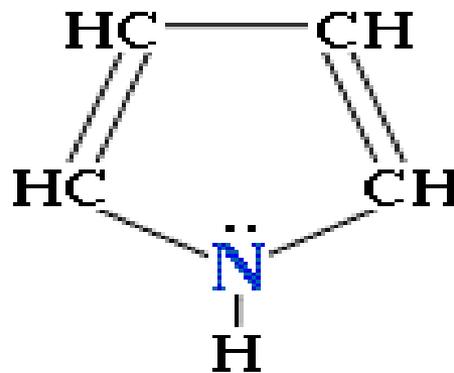
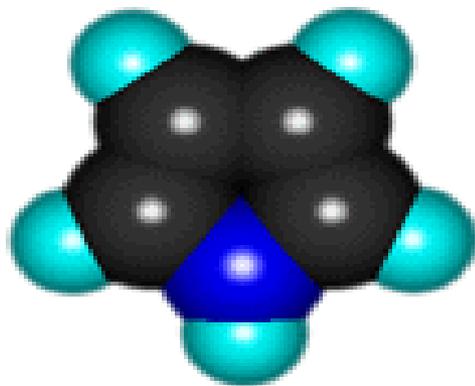
- Это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

Классификация гетероциклов

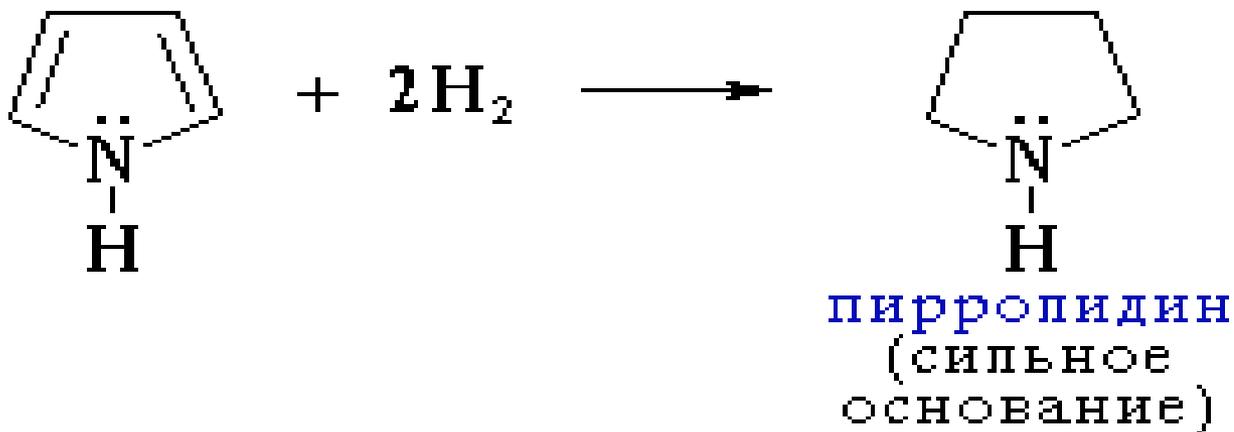
- Наиболее распространены в природе пяти и шестичленные циклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.
- В зависимости от природы гетероатома различают нитроген-, оксиген- и серосодержащие циклы.
- По степени насыщенности все гетероциклические соединения могут быть насыщенными, ненасыщенными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

Пиррол C_4H_4NH

- Пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения $130^\circ C$, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.

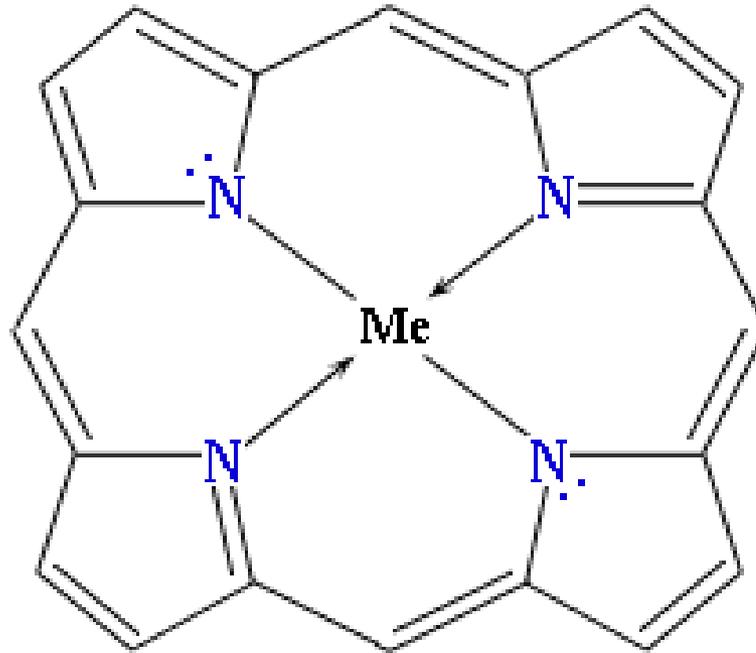


Пиррол может участвовать в реакциях присоединения:



- Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ.
Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В₁₂ 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 гетероатомом.

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

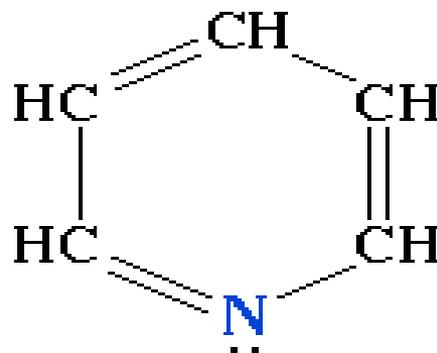
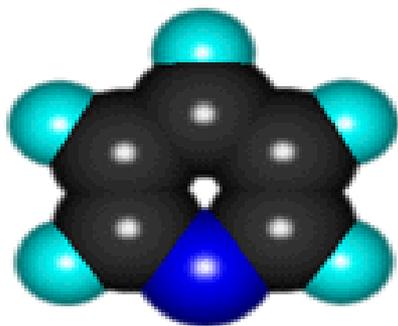


пиразол

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

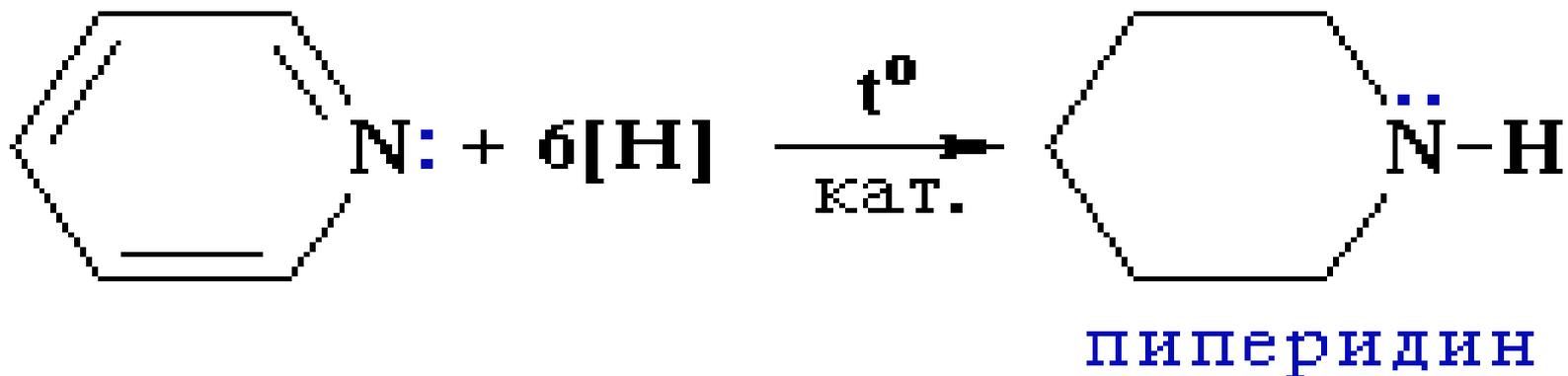


Электронное строение молекулы пиридина

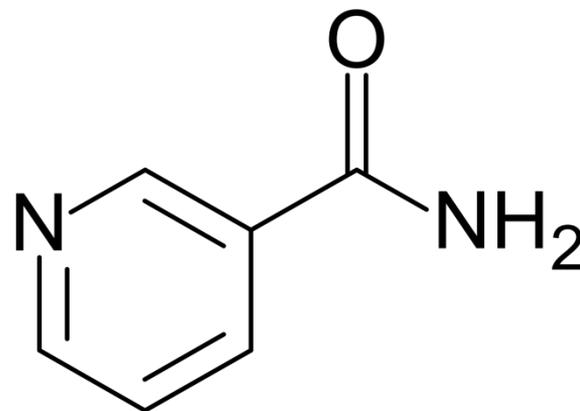
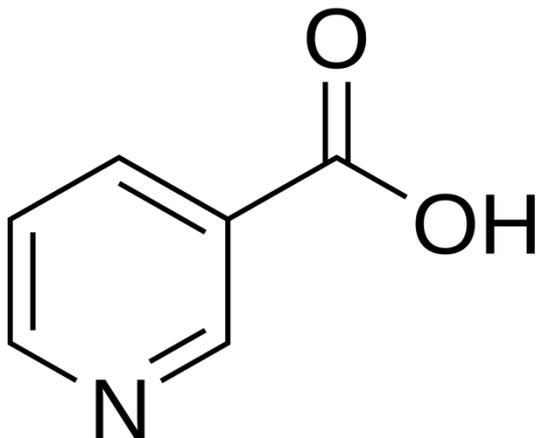
- Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все σ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120° . Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных p-орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему.

Образование пиперидина

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



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

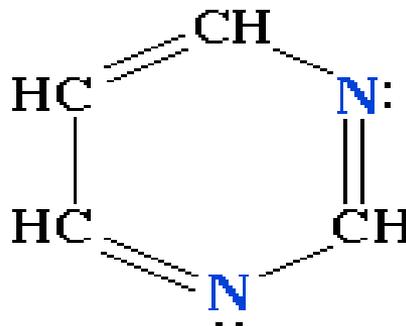
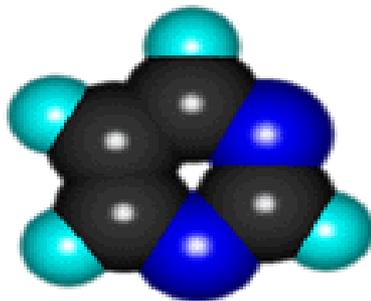


Никотиновая кислота и никотинамид.

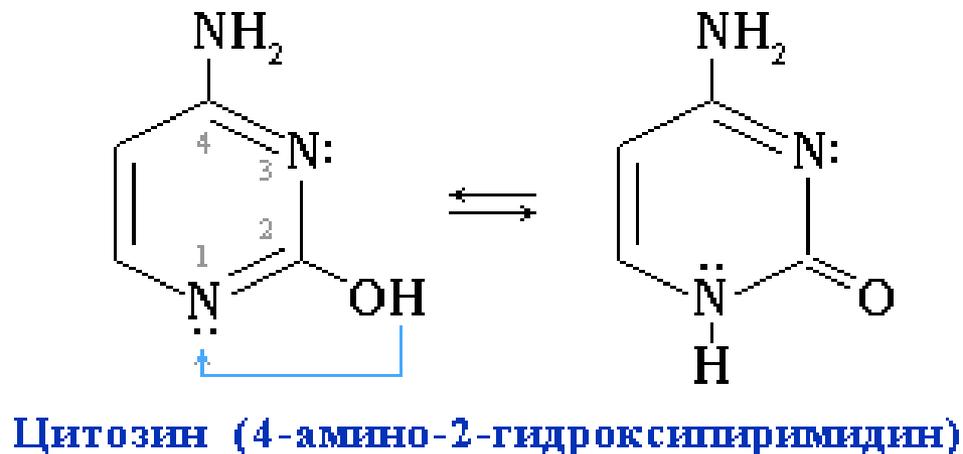
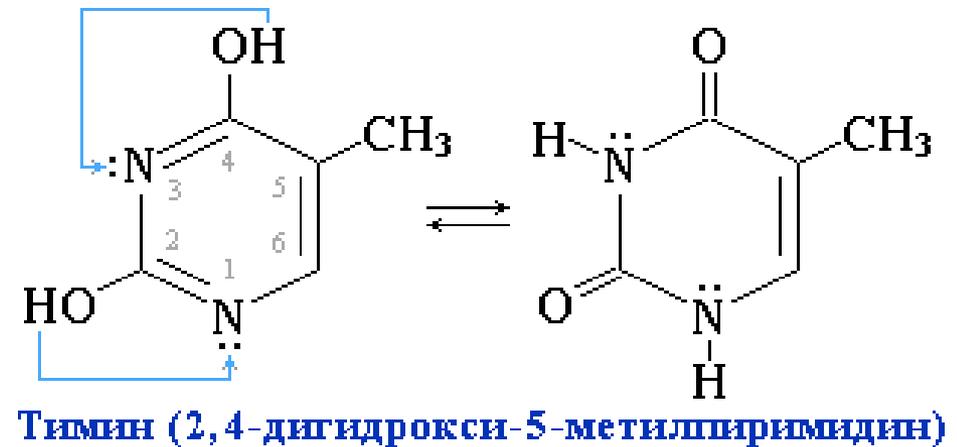
- Никотиновая кислота или витамин В₃ и ее производное никотинамид – витамин РР, используются организмом в процессе преобразования пищи в энергию.
- Никотиновая кислота содержится во многих видах продуктов, и хорошо сбалансированная разнообразная диета обеспечивает организм необходимым количеством никотиновой кислоты.
- Рекомендованная диетическая норма составляет 15-25 мг.

Шести и семичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.

- Пиримидин $C_4H_4N_2$ - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.
- Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp^2 -гибридизованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

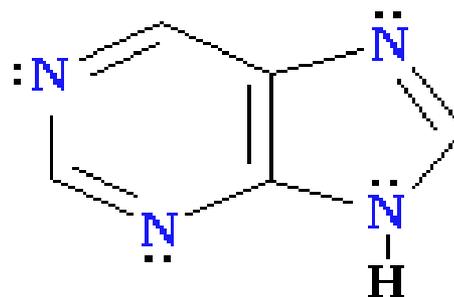
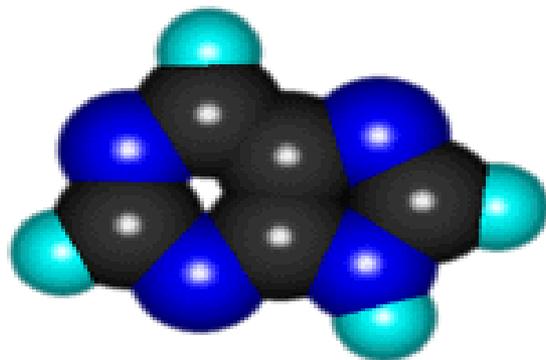


Пиримидиновые основания

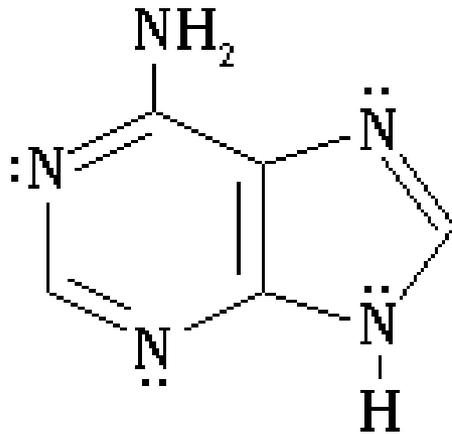


Пурин $C_5H_4N_4$

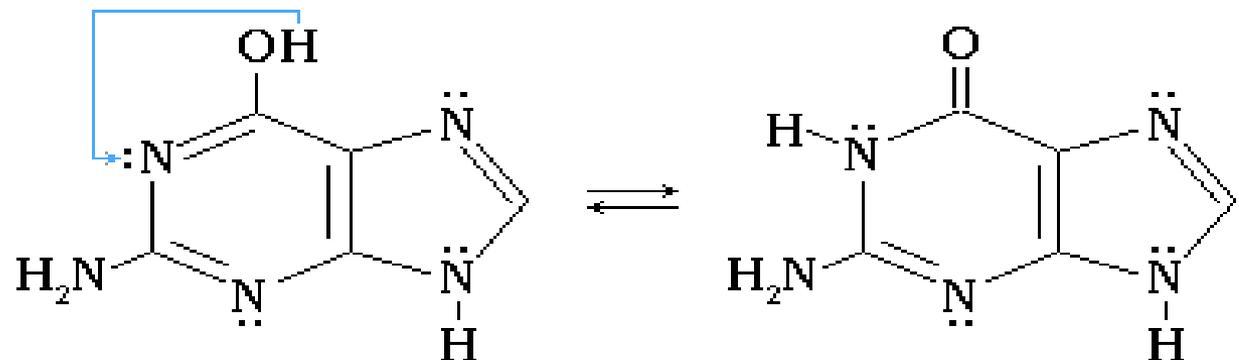
- Это соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.
- Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N-H пятичленного цикла (по аналогии с пирролом).



Пуриновые основания



Аденин (6-аминопурин)

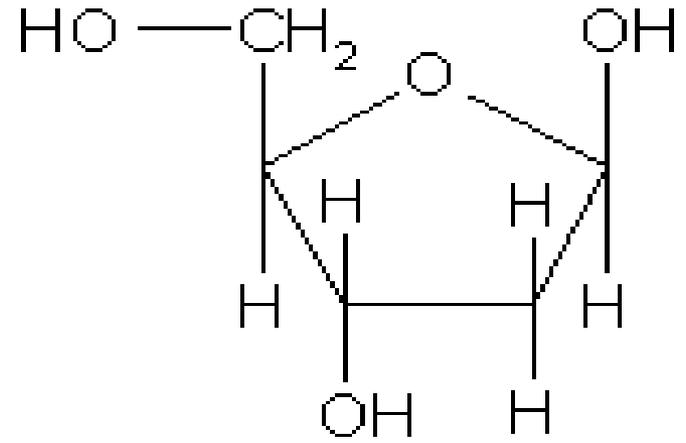
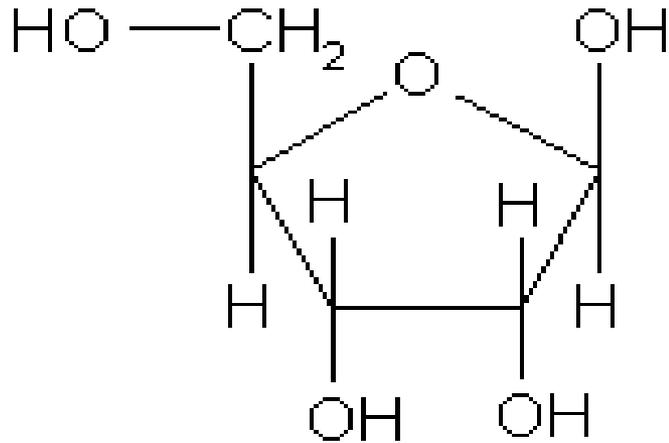


Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

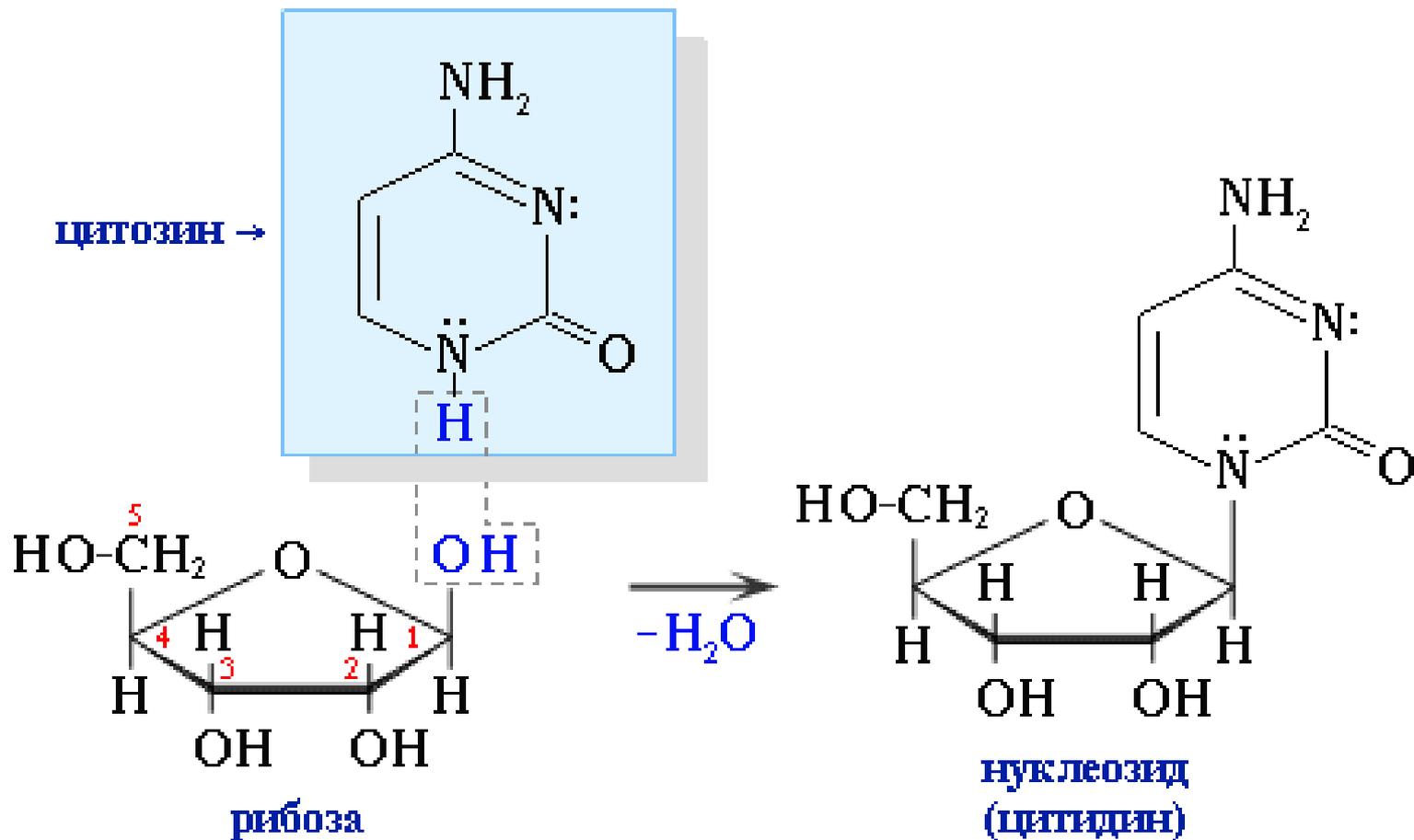
Нуклеиновые кислоты.

- **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



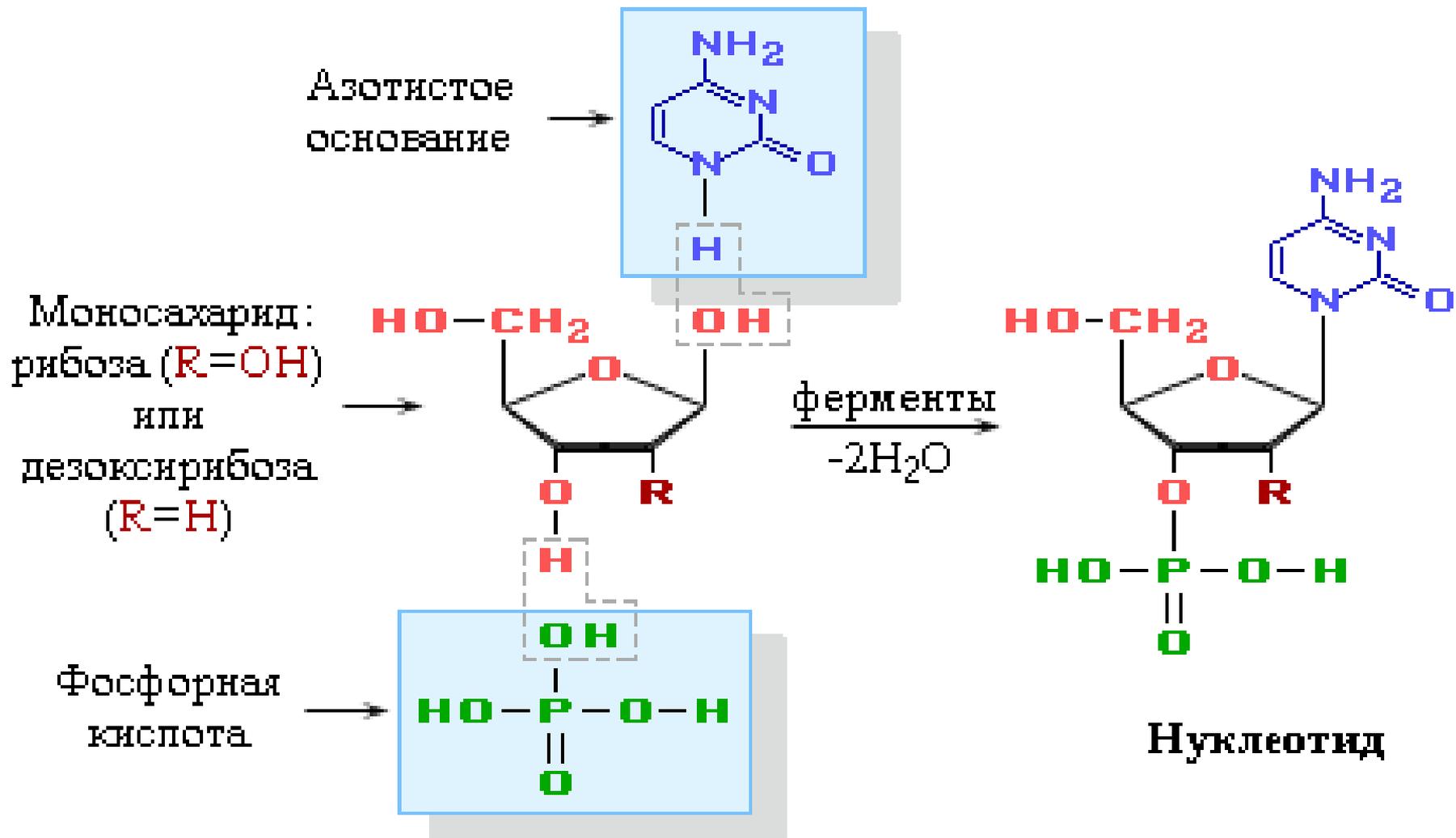
Образование нуклеозида



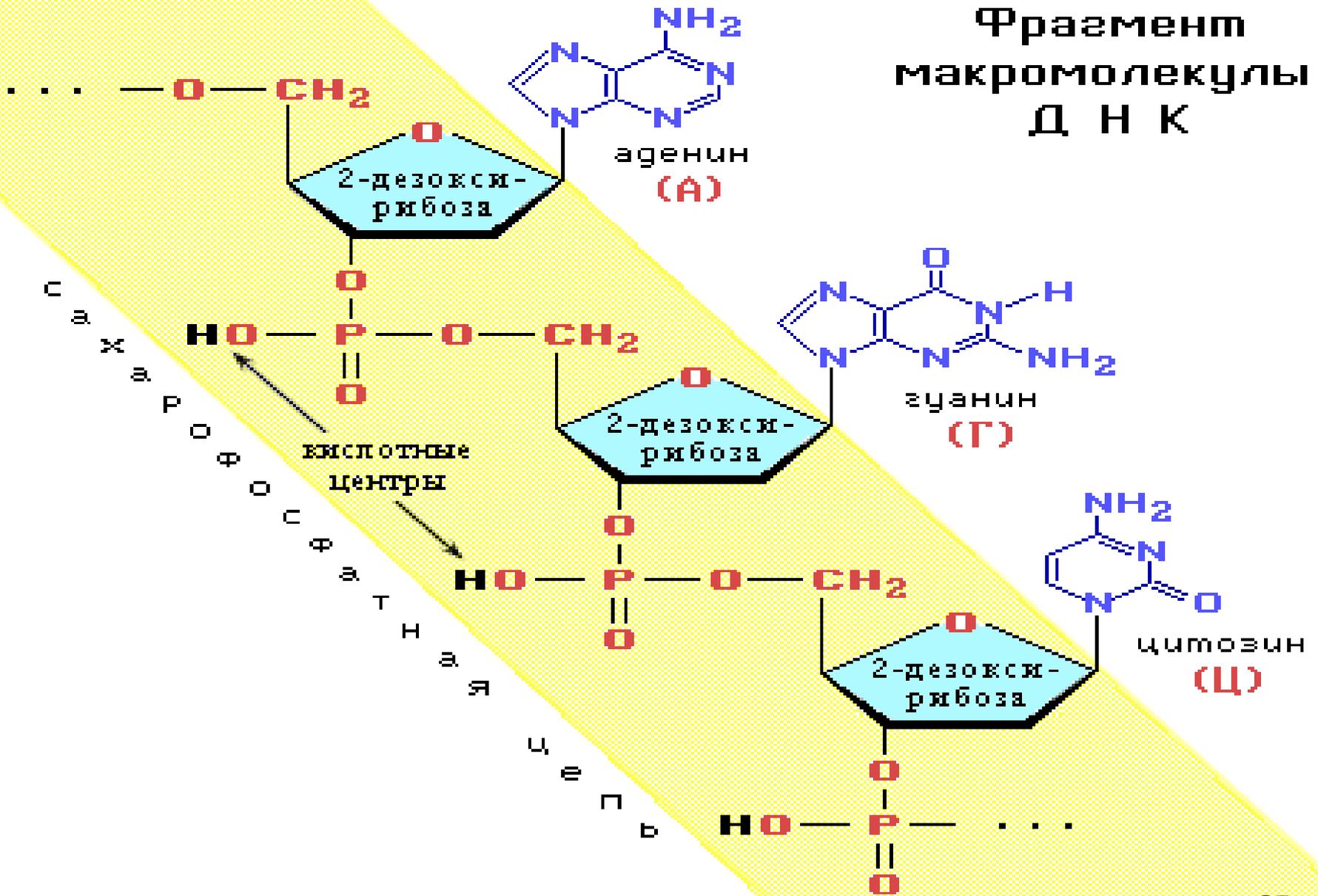
Нуклеотиды

- **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.

Строение и составные части нуклеотида

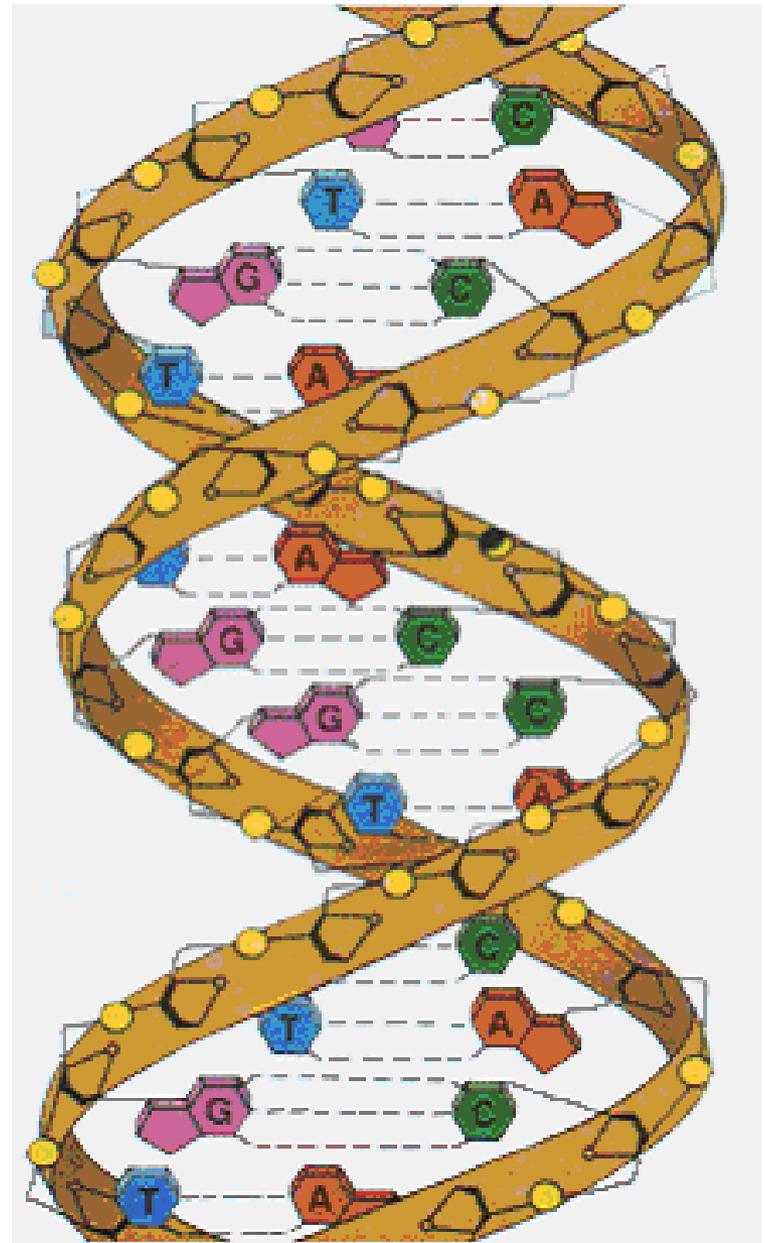


Фрагмент макромолекулы ДНК

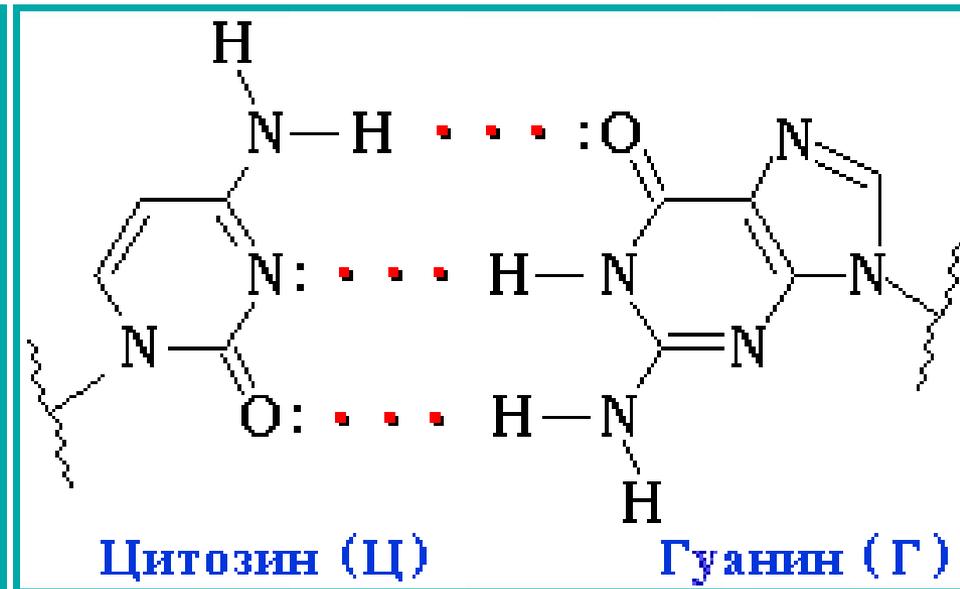
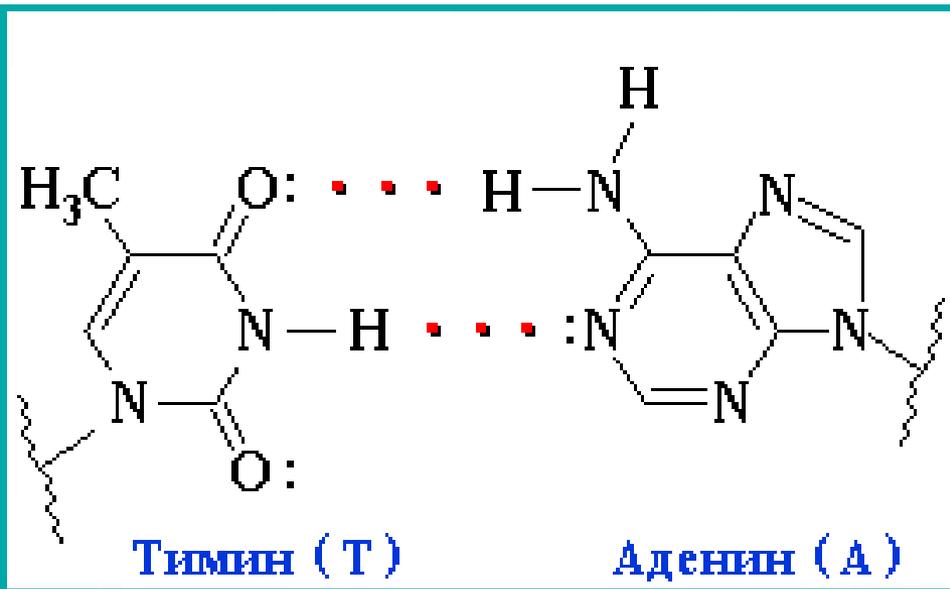


ДНК

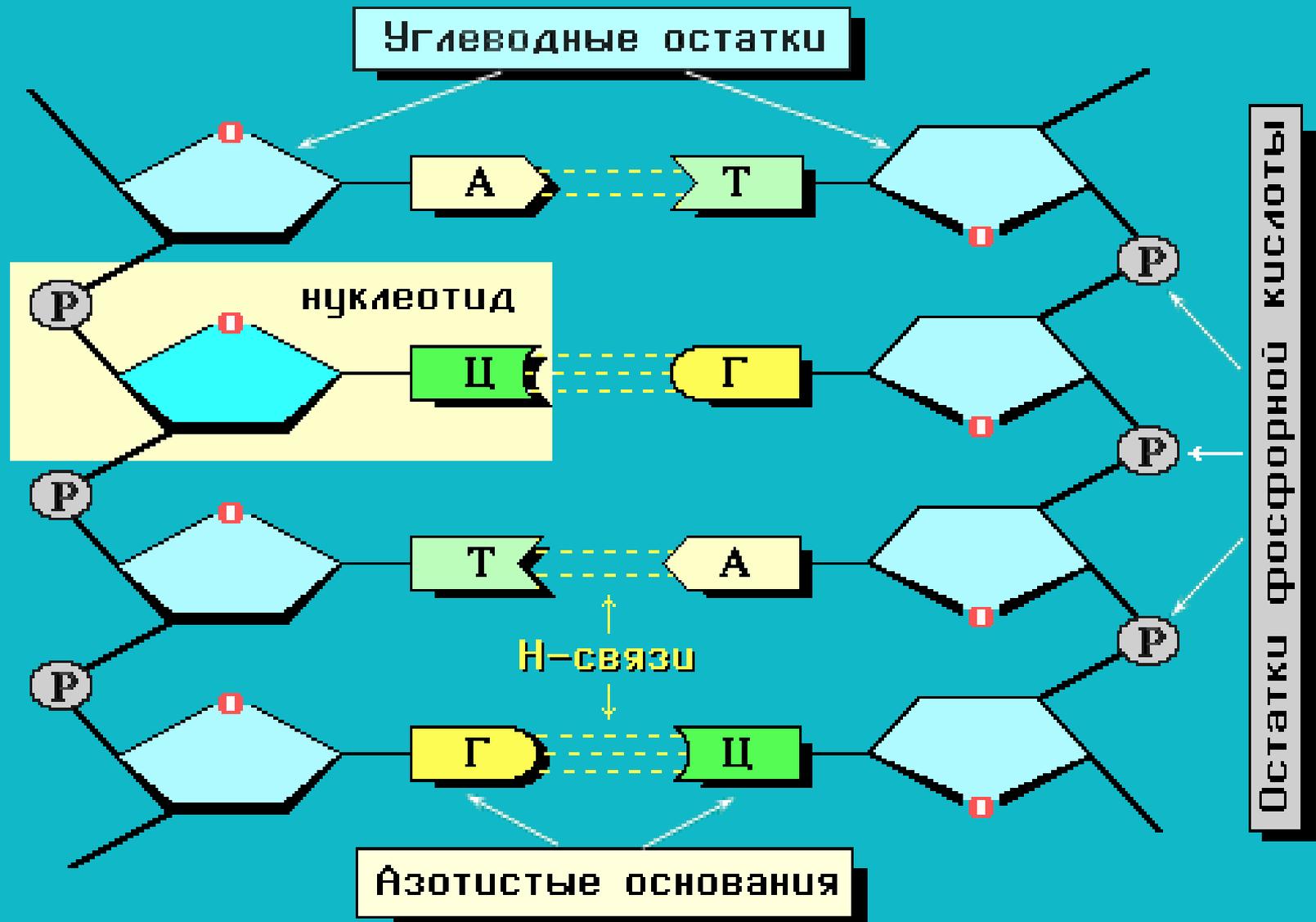
- Макромолекула ДНК представляет собой две параллельные неразветвленные полинуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси в **двойную спираль**.



- 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



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 .

