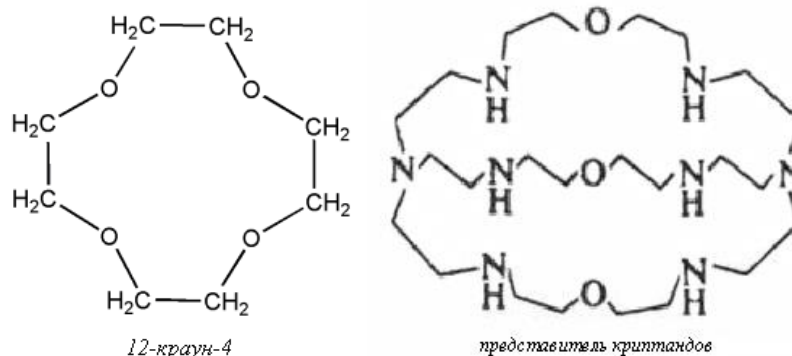


## Гетероциклические азотсодержащие соединения

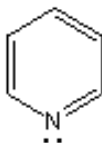
Гетероциклами называют циклические органические соединения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят и атомы других элементов – гетероатомы. Наибольшее значение имеют соединения, в которых в состав шести- и пятичленных колец входят атомы азота, кислорода или серы. Изученные нами циклические формы углеводов относятся к кислородсодержащим гетероциклам.

Гетероциклическими являются и другие важные природные вещества, ряд ценных лекарственных препаратов, красители и т.д. Синтетические гетероциклы – краун-эфиры и криптанды – используются как эффективные комплексообразователи:



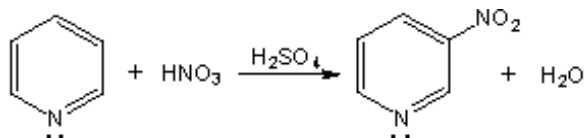
Мы лишь кратко познакомимся с некоторыми азотсодержащими гетероциклами.

Ненасыщенный шестичленный гетероцикл с одним атомом азота в кольце – *пиридин* – можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа  $\text{CH}$  заменена атомом азота:

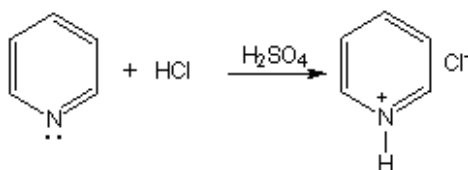


Шесть  $p$ -электронов двойных связей пиридина образуют единое  $\pi$ -электронное облако. Поэтому пиридин, подобно бензолу, проявляет ароматические свойства.

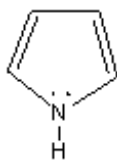
Пиридин устойчив к действию окислителей, для него нехарактерны реакции присоединения по двойным связям. Пиридин вступает в реакции электрофильного замещения, но в этих процессах он существенно менее реакционноспособен, чем бензол.



Неподеленная электронная пара азота не входит в  $\pi$ -электронное облако ароматической системы, поэтому атом азота пиридина, подобно азоту в молекулах аминов, способен присоединять ион водорода. Таким образом, пиридин проявляет основные свойства. Реагируя с кислотами, пиридин образует соли:



Ненасыщенный пятичленный азотсодержащий гетероцикл – *пиррол*, так же как и пиридин, проявляет ароматические свойства, однако характер образования  $\pi$ -электронного облака из шести электронов другой. По одному электрону в шестерку вносят четыре атома углерода, а еще два электрона – неподеленная электронная пара азота.

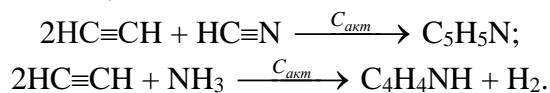


Электрофильное замещение у пиррола происходит по  $\alpha$ -атому углерода (соседнему с азотом).

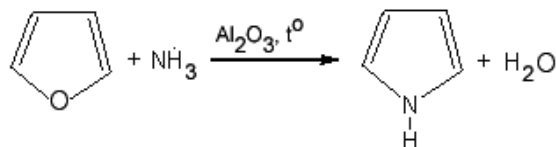
Неподеленная электронная пара пиррольного азота, вовлеченная в образование  $\pi$ -электронного облака, не может присоединять ион водорода. Поэтому пиррол лишен основных свойств. Напротив, за счет атома водорода, связанного с азотом, он способен проявлять свойства очень слабой кислоты, реагируя, например, с калием с образованием соли:



Пиридин и пиррол можно получить способом, аналогичным синтезу бензола тримеризацией ацетилена. Вместо одной молекулы ацетилена в случае пиридина участвует циановодород  $\text{HC}\equiv\text{N}$ , а в случае пиррола – аммиак  $\text{NH}_3$ . Смесь ацетилена и циановодорода или ацетилена и аммиака пропускается над активированным углем или некоторыми оксидами металлов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):

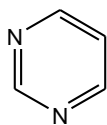


Обычно пиридин и его гомологи выделяют из каменноугольной смолы. Пиррол также получают из других гетероциклов, например:

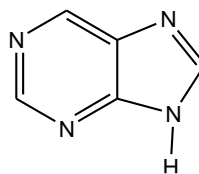


Пиридин и пиррол – бесцветные жидкости со специфическим запахом, чуть легче воды.

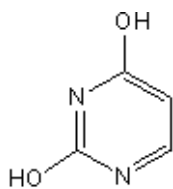
Гетероциклы, содержащие несколько атомов азота, входят в состав важнейших соединений живого организма – нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). На основе пиридина и пурина построены пиримидиновые и пуриновые основания:



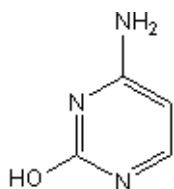
пиридин



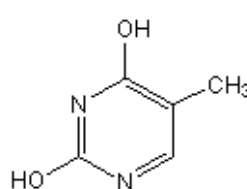
пурин



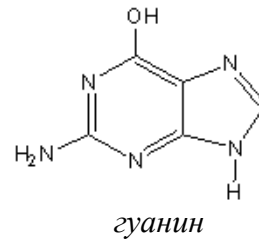
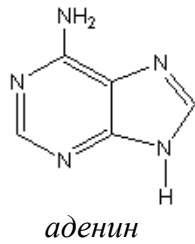
урацил



цитозин

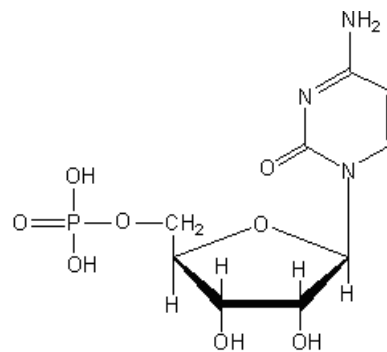


тимин

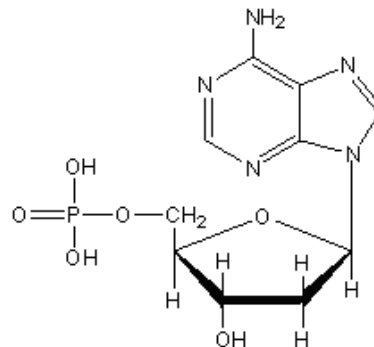


**Нуклеиновые кислоты** – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК) – природные высокомолекулярные соединения, обеспечивающие хранение и передачу наследственной информации и синтез белков в живом организме. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, ортофосфорная кислота и углевод (рибоза в случае РНК и дезоксирибоза в случае ДНК).

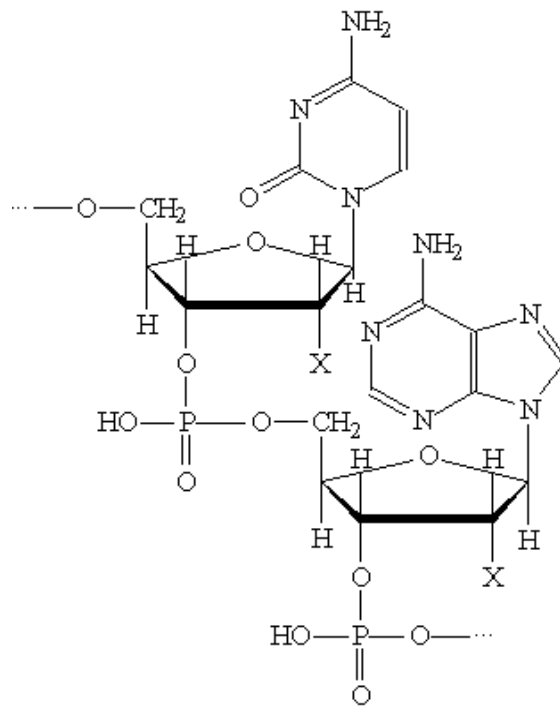
При частичном гидролизе нуклеиновых кислот выделяют смесь нуклеотидов, молекулы которых состоят из остатков фосфорной кислоты, углевода и азотистого основания. На основе рибозы построены рибонуклеотиды – основная структурная единица РНК:



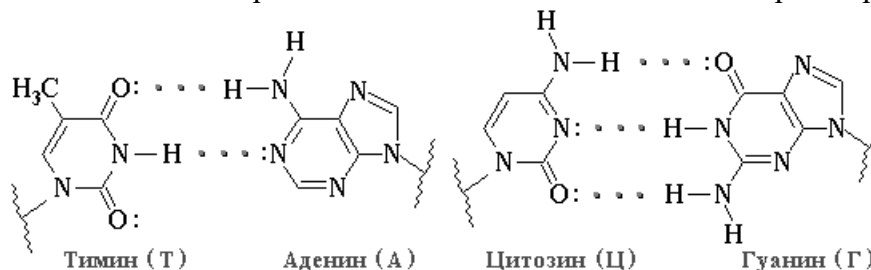
ДНК построена из дезоксирибонуклеотидов, например:



Нуклеотиды в молекулах ДНК и РНК соединены друг с другом за счет образования сложных эфиров фосфорной кислоты и гидроксильных групп при третьем и пятом атомах углерода углеводного остатка:



Молекула ДНК представляет собой двойную спираль, в которой цепочки двух полинуклеотидов закручены вокруг общей оси и связаны друг с другом за счет водородных связей между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Биологические функции ДНК определяются последовательностью нуклеотидов в молекуле. Важнейшее свойство ДНК – комплементарность, т.е. избирательность. Тимин образует водородные связи только с аденином, а цитозин – только с гуанином. Таким образом, последовательность нуклеотидов в одной спирали однозначно определяет их последовательность в спирали другой.



В молекуле ДНК закодирована вся генетическая информация каждого из нас. Так, последовательности из трех нуклеотидов (триплет или кодон) однозначно кодируют все 20 природных аминокислот. При участии ДНК синтезируются рибонуклеиновые кислоты, выполняющие различные функции в синтезе белка.