

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Б1.В.01.08 ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ ЦИКЛ

Химия гетероциклических соединений

наименование дисциплины (модуля) в соответствии с учебным планом

Направление подготовки / специальность

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

04.04.01.02 Аналитическая химия

Форма обучения

очная

Год набора

2023

Красноярск 2023

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Программу составили _____

Канд. хим. наук, Доцент, Васильева Наталья Юрьевна

должность, инициалы, фамилия

1 Цели и задачи изучения дисциплины

1.1 Цель преподавания дисциплины

изучение строения, методов синтеза, химических свойств и биологических функций гетероциклических соединений; формирование у студентов знаний и умений, позволяющих планировать синтезы различных гетероциклических соединений

1.2 Задачи изучения дисциплины

вопросах номенклатуры, стереохимии, методах гетероциклизации и главных классах гетероциклических соединений, на примере знание гетероароматических соединений, закономерностей изменения их реакционной способности, на основе детального анализа фундаментальных физико-химических характеристик гетероциклов уметь интерпретировать их реакционную способность.

1.3 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Код и наименование индикатора достижения компетенции	Запланированные результаты обучения по дисциплине
ПК-1н: Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках	

1.4 Особенности реализации дисциплины

Язык реализации дисциплины: Русский.

Дисциплина (модуль) реализуется без применения ЭО и ДОТ.

2. Объем дисциплины (модуля)

Вид учебной работы	Всего, зачетных единиц (акад. час)	е
		1
Контактная работа с преподавателем:	1,5 (54)	
занятия лекционного типа	0,5 (18)	
практические занятия	1 (36)	
Самостоятельная работа обучающихся:	1,5 (54)	
курсовое проектирование (КП)	Нет	
курсовая работа (КР)	Нет	

3 Содержание дисциплины (модуля)

3.1 Разделы дисциплины и виды занятий (тематический план занятий)

		Контактная работа, ак. час.							
№ п/п	Модули, темы (разделы) дисциплины	Занятия лекционного типа		Занятия семинарского типа				Самостоятельная работа, ак. час.	
				Семинары и/или Практические занятия		Лабораторные работы и/или Практикумы			
		Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС	Всего	В том числе в ЭИОС
1. Краткая история химии гетероциклов. Ароматичность и правило Хюккеля									
	1. Краткая история химии гетероциклов. Условность выделения в отдельную главу. Преимущественное значение азота, кислорода и серы как гетероатома. Классификация гетероциклов: по размеру цикла, по гетероатомам, по их числу и взаимному расположению в цикле. Номенклатура гетероциклов: тривиальные названия; система Ганча-Бильдмана и номенклатура ИЮПАК; заместительная номенклатура. Номенклатура аннелированных циклов.	2							

<p>2. Ароматичность и правило Хюккеля; метод МОХ и его применение для анализа ароматичности π-систем. Гетероароматичность, гетероатомы пиррольного и пиридинового типа; исключения, показывающие условность такого деления. Ароматичность систем с конденсированными и пери-конденсированными циклами (индолизин, хинолизиний, перимидин, циклазины). Ароматичность гетероаннуленов и сиднонов. Антиароматические системы. Качественные и количественные критерии ароматичности: структурные, магнитные, энергетические и химические критерии. Шкалы ароматичности гетероаренов. Пиридоны, пироны и их аналоги. N-Окиси пиридина и его аналогов; илиды и мезионные системы, 1,3- и 1,4-диполи; ангидрооснования. Антиароматические шестичленные гетероциклы. насыщенных гетероциклах (малые циклы, макроциклические соединения); нахождение в природе; использование в органическом синтезе.</p>	2							
<p>3. насыщенных гетероциклах (малые циклы, макроциклические соединения); нахождение в природе; использование в органическом синтезе.</p>			6					
<p>2. Концепция π-избыточности и π-дефицитности. Общая характеристика шестичленных гетероаренов</p>								
<p>1. Концепция π-избыточности и π-дефицитности гетероаренов (Альберти). Достоинства и недостатки концепции; общая и локальная π-избыточность и π-дефицитность; π-амфотерность (Пожарский); примеры соответствующих гетероароматических систем.</p>	2							

<p>2. Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности шестичленных гетероаренов. Пиридин, азины и бензазины. Катионы пиридиния, пириллия и тиапириллия и их бензпроизводные. Пиридоны, пироны и их аналоги. N-Окиси пиридина и его аналогов; илиды и мезионные системы, 1,3- и 1,4-диполи; ангидрооснования. Антиароматические шестичленные гетероциклы.</p>	2							
<p>3. Пиридоны, пироны и их аналоги. N-Окиси пиридина и его аналогов; илиды и мезионные системы, 1,3- и 1,4-диполи; ангидрооснования. Антиароматические шестичленные гетероциклы.</p>			6					
<p>3. Общие закономерности влияния заместителей. Присоединение нуклеофилов к нейтральным гетероциклам</p>								
<p>1. Общие закономерности передачи влияния заместителей в ядре пиридина; различие в свойствах заместителей в альфа-, бета- и гамма- положениях пиридина. Таутомерия замещенных пиридинов: влияние природы альфа-, бета- и гамма- заместителя (ОН□, NH2□, SH□, CH3- групп) на положение таутомерного равновесия. Эффект аза-замещения (на примере природных оксипиримидинов)</p>	1							

<p>2. Реакции с нуклеофилами. Присоединение нуклеофилов к нейтральным гетероциклам: образование анионных сигма- комплексов (динитропиридины), ковалентная гидратация (птеридины). Присоединение нуклеофилов к гетероциклическим катионам: образование псевдооснований; соединения Рейссерта. Гетарилирование. Проблема альфа-, гамма- селективности. Типы механизмов нуклеофильного замещения в ряду пиридина и его аналогов: SN2Ar и SNH, EA и AE, кин- и теле- замещение, SN- ANRORC. Примеры реакций нуклеофильного замещения галогена, нитро- и гидроксильной групп. Традиционный механизм SN2Ar. Сравнительная активность хлорпроизводных (в ряду пиридин, пиридилий, бензол, нитробензол).</p>	1							
<p>3. Кислотный катализ. Влияние заместителей (в т. ч.. аза -замещение и бензаннелирование). Замещение с отщеплением заместителя у соседнего и более отдаленных атомов (кин- и теле-замещение); элиминирование группы у атома азота. Реакция Чичибабина. Селективность и легкость протекания реакции в ряду азинов. Замещение с отщеплением заместителя у соседнего и более отдаленных атомов (кин- и теле-замещение); элиминирование группы у атома азота. Реакция Чичибабина. Селективность и легкость протекания реакции в ряду азинов.</p>			12					
<p>4. Реакции раскрытия цикла и рециклизация. Основность пиридинов, азинов и их бензпроизводных. Шестичленные гетарены</p>								

<p>1. Реакции раскрытия цикла и рециклизация. Гидролитическая нестабильность азинов. Расщепление пиридиниевого цикла под действием щелочи и аминов. Гидролиз солей пириллия и тиапириллия. Нуклеофильное замещение, сопровождаемое рециклизацией; конкуренция процессов SNANRORC и SN2Ag. Молекулярные перегруппировки, протекающие по механизму ANRORC. Перегруппировка Димрота и ее аналоги (Кост, Сагитуллин); перегруппировки в аннелированных системах. Реакции рециклизации с включением фрагмента нуклеофила: трансформация пириллиевых солей в производные пиридина и бензола. Рециклизация пиридинов, пиримидинов, триазинов и их солей. Рециклизация с расширением и сужением цикла. Индолы из солей нитропиридиния.</p>	1							
<p>2. Реакции с электрофилами. Основность пиридинов, азинов и их бензпроизводных; влияние заместителей. Азины как основания Льюиса. Электрофильная атака по атому азота: типы электрофилов, влияние заместителей, стерические факторы; селективность атаки в несимметричных бензазинах. Комплексы пиридина с электрофилами как мягкие электрофильные агенты. Электрофильное замещение в пиридиновом ядре: ориентация; примеры реакций, протекающих по механизму SNAg. Факторы, сохраняющие протекание реакций (пи- дефицитность, протонирование субстрата, координация с электрофилом) и их нивелирование (введение активирующих легко удаляемых групп, катализ солями металлов).</p>	1							

<p>3. Влияние аза- замещения и бензаннелирования. □- Окись пиридина в реакциях с электрофилами; проблема селективности. Электрофильная атака по функциональной группе. Проблема селективности в реакциях пиридонов и аминопиридинов. Амино-, окси- и алкилпиридины: кислотность, конденсация с карбонильными соединениями, амбидентные свойства анионов. Электрофильное замещение в бензольном кольце</p>			12					
<p>5. Общая характеристика пятичленных гетаренов Реакции с пятичленных гетаренов с электрофилами</p>								
<p>1. п-Избыточные- системы: пятичленные гетарены Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности пятичленных гетаренов; сравнение с винильными аналогами и насыщенными циклами. Пиррол и его бензпроизводные: индол, изоиндол, индолизин, карбазол. Фуран, тиофен, селенофен и их бензопроизводные. Порфирина и фталоцианина. п-Комплексы.</p>	1							

<p>2. Реакции с электрофилами. Протонирование. Стабильные катионные сигма- комплексы в ряду индола, индолизина тиофена, алкилпирролов. Сравнительная основность гетероатома, альфа- и бета-положений; закономерности кислотного дейтерообмена, корреляция с основностью. Ацидофобность фурана и пиррола. Влияние заместителей на направление протонирования: ипсо- комплексы, протодефункционализация. Электрофильное присоединение; аналогия с енамими и виниловыми эфирами. Аномальное алкилирование по гетероатому (тиофен, карбозол). Образование сигма- комплексов Уэланда при алкилировании (пиррол, индол, индолизин, тиофен); альфа-, бета-селективность. Перегруппировки в сигма-комплексах тиофена и индола. Электрофильное замещение. Общие закономерности. Проблема альфа-, бета-селективности: индексы реакционной способности, влияние природы гетероатома, бензаннелирования (примеры инверсии селективности). Нетрадиционные механизмы. С-электрофилы: алкилирование, ацилирование, реакция Михаэля. Конденсация с карбонильными соединениями; олиг</p>	1							
<p>6. Раскрытие пятичленного цикла под действием нуклеофильных агентов. Пятичленные гетарены как диены</p>								
<p>1. Реакции с нуклеофилами. Нуклеофильное замещение в ядре, боковой цепи и аннелированных циклах. Раскрытие пятичленного цикла под действием нуклеофильных агентов. Реакции рециклизации с включением нуклеофила: реакция типа Юрьева. ANRORC- процессы: молекулярные перегруппировки в ряду фурана, пиррола, индола и тиофена.</p>	1							

2. Реакции циклоприсоединения: пятичленные гетарены как диены; роль ароматичности и влияния природы гетероатома; конкуренция циклоприсоединения и нуклеофильного присоединения. Присоединение карбенов: реакция расширения цикла. Реакция окисления и восстановления пятичленных гетероциклов. Десульфуризация производных тиофена.	1								
7. Общая характеристика азолов. Влияние азота замещения и бензаннелирование									
1. Азолы и конденсированные азолозины. Общая характеристика: электронное строение и реакционная способность.	1								
8. Легкость раскрытия цикла в катионах азолиев. Реакции азолов с электрофилами									
1. Реакции с нуклеофилами. Сравнение с азинами. Реакции с основаниями. Кислотные свойства имидазола (сравнение с пирролом). Легкость раскрытия цикла в катионах азолиев и СН. Реакции с электрофилами. Сравнение с азинами и пятичленными \square соединениями.	1								
2. Изучение теоретического материала								54	
3. Зачет выставляется по итогам оценки ответов на два теоретических вопроса. Критерии оценки: оценка «зачтено» выставляется обучающемуся, если в ответе на вопросы верно изложено не менее 60 % материала и не допущено существенных неточностей; оценка «не зачтено» выставляется обучающемуся, который не знает значительной части (более 40 %) теоретического материала и допускает существенные ошибки.									

Bcero	18		36				54	
-------	----	--	----	--	--	--	----	--

4 Учебно-методическое обеспечение дисциплины

4.1 Печатные и электронные издания:

1. Березин Д. Б., Шухто О. В., Сырбу С. А., Койфман О. И. Органическая химия. Базовый курс: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлениям «Химическая технология» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»(Санкт-Петербург: Лань).
2. Мокрушин В. С., Садчикова Е. В. Химия гетероциклических diaзосоединений: [монография](Санкт-Петербург: Проспект науки).
3. Травень В.Ф. Органическая химия : учебное пособие для вузов : в 3 ч. - 3-е изд. (эл.): учебное электронное издание(Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний.).
4. Реутов О. А. Органическая химия. В 4 ч. - 6-е изд. (эл.): учебное электронное издание(Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний.).
5. Васильева Н. Ю. Органическая химия и основы биохимии: учеб.-метод. комплекс [для студентов напр. 240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»](Красноярск: СФУ).

4.2 Лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение, в том числе отечественного производства (программное обеспечение, на которое университет имеет лицензию, а также свободно распространяемое программное обеспечение):

1. Microsoft Office Professional Plus 2007.
2. Приложения ChemOffice Ultra 11 - пакет утилит для химиков, таких как: ChemDraw, Chem3D, ChemFinder, ChemACX

4.3 Интернет-ресурсы, включая профессиональные базы данных и информационные справочные системы:

- 1.
2. Научная электронная Библиотека. - Режим доступа: <http://elibrary.ru/>.
3. Американское химическое общество. – Режим доступа: <http://www.acs.org>.
4. EBSCO Journals (компания EBSCO Publishing) – электронные журналы.- Режим доступа: <http://search.ebscohost.com> .
5. 4.Cambridge University Press. Журналов издательств Cambridge University Press. – Режим доступа: <http://www.journals.cambridge.org>.
6. 5.Royal Society of Chemistry. – Режим доступа: <http://www.rsc.org>.
7. Журналы издательства Elsevier.- Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com>.

5 Фонд оценочных средств

Оценочные средства находятся в приложении к рабочим программам дисциплин.

6 Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

Для чтения лекций используется аудитория, оборудованная мультимедийным оборудованием. Практические занятия проводятся в учебной аудитории с доской. Для самостоятельной работы студенты могут использовать читальные залы научной библиотеки СФУ, включая электронные ресурсы.