

Министерство образования и науки РФ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»
Химический факультет



Утверждаю»

Проректор по научной работе

Handwritten signature of A.F. Krutov

А.Ф. Крутов
2011 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Химия гетероциклических соединений

ОД.А.05; цикл ОД.А.00 «Дисциплины по выбору аспиранта»
основной образовательной программы подготовки аспиранта
по отрасли 02.00.00 – Химические науки,
специальность 02.00.03 – Органическая химия

Рабочая программа составлена на основании паспорта научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, в соответствии с Программой-минимумом кандидатского экзамена по специальности 02.00.03 «Органическая химия» по химическим наукам, утвержденной приказом Министерства образования и науки РФ № 274 от 08.10.2007 г., и учебным планом СамГУ по основной образовательной программе аспирантской подготовки.

Составитель рабочей программы: *Пурыгин Петр Петрович, профессор, доктор химических наук*

Рабочая программа утверждена на заседании ученого совета химического факультета протокол № 1 от 08. 09. 2011 г.

Декан химического факультета

08. 09. 2011 г.



С.В. Курбатова

1. Цели и задачи дисциплины, ее место в системе подготовки аспиранта, требования к уровню освоения содержания дисциплины

1.1. Цели и задачи изучения дисциплины

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

Задачи дисциплины: подготовка специалистов, обладающих знаниями по химии гетероциклических соединений и способных работать в области химии природных соединений, биоорганической химии и биохимии;

проанализировать основные принципы построения названий гетероциклических соединений в номенклатуре IUPAC.

рассмотреть основные методы синтеза и химические свойства гетероциклических соединений; раскрыть роль гетероциклических соединений в функционировании живой клетки.

1.2. Требования к уровню подготовки аспиранта, завершившего изучение данной дисциплины

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

иметь представление:

о типах номенклатур в химии гетероциклических соединений;

о влиянии строения гетероциклических соединений на их физические, химические свойства и биологическую активность;

иметь представление о природных гетероциклических соединениях;

знать:

классификацию и номенклатуру гетероциклов;

основные методы синтеза гетероциклов и их химические свойства;

уметь:

составлять формулы по названию гетероциклических соединений и составлять названия по формулам;

решать задачи, воспроизводящие ситуации, встречающиеся в практике многостадийного синтеза конкретных гетероциклических соединений;

1.3.Связь с предшествующими дисциплинами

Курс предполагает наличие у аспирантов знаний по органической химии, основам теории строения органических соединений, основам электронного и пространственного строения органических молекул, типам изомерии органических соединений в объеме программы высшего профессионального образования.

1.4.Связь с последующими дисциплинами

Знания и навыки, полученные аспирантами при изучении данного курса, необходимы при подготовке и написании диссертации по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

2. Содержание дисциплины

2.1. Объем дисциплины и виды учебной работы (в часах и зачетных единицах)

Форма обучения (вид отчетности)

2 год аспирантуры; вид отчетности – зачет

Вид учебной работы	Объем часов / зачетных единиц
Трудоемкость изучения дисциплины	72 / 2
Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего)	4
в том числе:	
лекции	2
практические занятия	2
лабораторные занятия	-
Самостоятельная работа аспиранта (всего)	68
в том числе:	
Подготовка к практическим занятиям	8
Подготовка реферата	0
Подготовка эссе	0
Изучение тем, вынесенных на самостоятельную проработку	60

2.2. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Название раздела дисциплины	Объем часов / зачетных единиц			
		лекции	лабораторные работы	практические занятия	самостоят. работа
1	Основные понятия о гетероциклических соединениях	2	0	2	2
2	Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	0	0	0	8
3	Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	0	0	0	10
4	Пятичленные гетероциклические соединения с тремя гетероатомами	0	0	0	8
5	Пятичленные гетероциклические соединения с четырьмя гетероатомами	0	0	0	8

6	Шестиленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	0	0	0	8
7	Шестиленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами	0	0	0	10
8	Шестиленные гетероциклические соединения с тремя и четырьмя гетероатомами	0	0	0	8
	<i>Итого:</i>	2	0	2	60

2.3. Лекционный курс

РАЗДЕЛ 1. Введение

Тема 1.1. Введение. Краткая история химии гетероциклов. Классификация гетероциклов: по размеру цикла, по гетероатомам, их числу и взаимному расположению в цикле.

Тема 1.2. Номенклатура гетероциклов: тривиальные названия; система Ганча-Вильдмана и номенклатура IUPAC; заместительная номенклатура. Номенклатура аннелированных циклов.

Тема 1.3. Гетероароматичность. Гетероатомы пиррольного и пиридинового типа; исключения, показывающие условность такого деления.

Концепция π -избыточности и π -дефицитности гетаренов.

Тема 1.4. Синтез гетероциклических соединений. Типы химических реакций, приводящих к формированию гетероциклических соединений (реакции гетероциклизации): реакции циклоприсоединения, электроциклические реакции. Классификация реакций циклоприсоединения: [2+1]-, [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединение; особенности циклоприсоединения. Типичные комбинации реагентов и наиболее распространенные механизмы циклообразования гетероциклических соединений.

РАЗДЕЛ 2. Пятиленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом

Тема 2.1. Фуран и его производные. Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, нитренами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами, ацидофобность. Важнейшие производные фурана: фурфурол (получение и химические свойства), фурфуриловый спирт, пироксалиновая кислота, тетрагидрофуран. Бензаннелированные производные фурана (бензофуран, дибензофуран): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированной системой.

Тема 2.2. Пиррол и его производные. Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами, ацидофобность. Алкилпирролы, N-металлированные и другие производные. Бензаннелированные производные пиррола (индол, карбазол): строение молекул, получение, основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированной системой. Природные соединения пиррольного типа (порфин и порфирины): гем и гемин как составные части хромопротеида гемоглобина, хлорофилл, витамин В₁₂. Фталоцианиновые красители, их строение и практическое использование.

Тема 2.3. Тиофен и его производные. Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Физические свойства и спектральные характеристики. Химические свойства: реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, реакции с карбенами, окислителями и восстановителями, взаимодействие с диенофилами. Индофениновая реакция на тиофен. Галоген- и металлотиофены. Тетрагидротиофен (тиофан), биотин (витамин Н). Бензаннелированные производные тиофена (тионафтен, дибензотиофен): строение молекул, получение,

основные направления реакционной способности, сравнение химической активности с неаннелированной системой; сравнение тионафта с диметилсульфоксидом. Тиоиндоксил и тиоиндиго.

РАЗДЕЛ 3. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

Тема 3.1. 1,2-Азолы (пиразол, изотиазол, изоксазол). Строение молекул: геометрия и молекулярные диаграммы. Основные способы получения гетероциклов. Сравнительная характеристика физических и физико-химических констант 1,2-азолов, спектральные данные.

Химические свойства 1,2-азолов. Электрофильная атака по пиридиновому атому азота: реакции с протонными кислотами, алкилирующими (получение четвертичных 1,2-азолиевых солей) и ацилирующими реагентами. Электрофильная атака по углеродным атомам гетерокольца (влияние природы гетероатомов и заместителей на направление и эффективность протекания химических реакций): нитрование, сульфирование, галогенирование. Нуклеофильная атака по углеродным атомам гетерокольца и пиррольному N-атому (в пиразоле): раскрытие гетероциклической системы, образование N-металлированных производных. Реакции с диенофилами, окислителями и восстановителями. Взаимодействия с участием боковых заместителей.

Бензаннелированные производные 1,2-азолов (индоксазен, антранил, бензопиразол, бензизотиазол).

Тема 3.2. 1,3-Азолы (имидазол, тиазол, оксазол). Строение молекул: геометрия и молекулярные диаграммы. Основные способы получения гетероциклов. Сравнительная характеристика физических и физико-химических констант 1,3-азолов, спектральные данные.

Химические свойства 1,3-азолов. Электрофильная атака по пиридиновому атому азота: реакции с протонными кислотами, ионами металлов, алкил- и ацилгалогенидами. Электрофильная атака по углеродным атомам гетерокольца (влияние природы гетероатомов и заместителей на направление и эффективность протекания химических реакций): нитрование, сульфирование, галогенирование, азосочетание, ацилирование, нитрозирование. Нуклеофильная атака по углеродным атомам гетерокольца и пиррольному N-атому (в имидазоле): нуклеофильное замещение и раскрытие гетероциклической системы. Реакции со свободными радикалами, диенофилами, окислителями и восстановителями. Взаимодействия с участием боковых заместителей. Особенности химического поведения 1,3-азолов и аминопроизводных 1,3-азолов. Бензаннелированные производные 1,3-азолов (бензоксазол, бензотиазол, бензимидазол).

Сравнительная характеристика 1,2- и 1,3-азолов в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

РАЗДЕЛ 4. Пятичленные гетероциклические соединения с тремя гетероатомами

Тема 4.1. 1,2,3-Триазолы. Прототропная изомерия. Строение молекул 1*H*- и 2*H*-изомеров: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1,2,3-триазолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, ацилирование, галогенирование, нитрование), реакции с нуклеофильными реагентами (аминирование, взаимодействие со щелочами), перегруппировки (перегруппировка Димрота и другие перегруппировки), фотохимические превращения.

Тема 4.2. 1,2,4-Триазолы. Прототропная изомерия. Строение молекул 1*H*- и 4*H*-изомеров: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1,2,4-триазолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, взаимодействие с нитрующими реагентами и с азотистой кислотой), реакции с нуклеофильными реагентами (замещение диазогруппы и галогенов в боковой цепи), перегруппировки.

РАЗДЕЛ 5. Пятичленные гетероциклические соединения с четырьмя гетероатомами

Тема 5.1. Тетразолы. Типы таутомерных превращений: прототропная перегруппировка, кетоенольная таутомерия, имино-енаминная таутомерия, тион-тиольная таутомерия, азидо-азаметинотетразольная таутомерия. Строение молекул 1*H*- и 2*H*-тетразолов: геометрия и молекулярные диаграммы. Способы получения 1*H*- и 2*H*-тетразолов и их производных. Химические свойства: реакции с электрофильными реагентами (по C- и N-атомам цикла и в боковой цепи), реакции с нуклеофильными реагентами (депротонирование, замещение легко уходящей группы при C-атоме, раскрытие

цикла), термические и фотохимические перегруппировки (перегруппировка Димрота, реакции с отщеплением молекулярного азота).

РАЗДЕЛ 6. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом

Тема 6.1. Пиридин и его неаннелированные производные. Строение пиридина: геометрия молекулы и молекулярная диаграмма. Пиридиновый атом азота и его роль в ароматической системе молекулы. Общие сведения о пиридине, его физико-химические константы; сравнение с бензолом, нитробензолом и пирролом.

Нахождение пиридина и его производных в природе. Способы получения пиридина и его неаннелированных производных в промышленности и в лабораторной практике. Формальная π -эквивалентность и фактическое поведение пиридина в химических реакциях (π -дефицитность) с точки зрения гипотезы π -избыточности и π -дефицитности гетероциклических соединений. Химические свойства пиридина и его неаннелированных производных. Реакции с электрофильными реагентами: реакции по С-атомам кольца (нитрование, сульфирование, галогенирование, меркурирование, нитрозирование, азосочетание, взаимодействие с альдегидами) и N-атому (протонирование сильными минеральными кислотами, комплексообразование с ионами тяжелых металлов, взаимодействие с алкилгалогенидами, галогенангидридами, галогенами, участие в реакциях типа Михаэля, взаимодействие с кислотами Льюиса). Реакции с нуклеофильными реагентами: реакции по С-атомам кольца (гидроксилирование, алкоксилирование, аминирование по Чичибабину, взаимодействие с металлоорганическими реагентами, активированными метильными и метиленовыми соединениями, ангидрооснованиями и солями синильной кислоты). Реакции со свободнорадикальными реагентами: реакции восстановления и окисления, фотохимические превращения. Реакции производных пиридина (пиколинов, других алкилпиридинов, гидрокси-, amino- и галогенпиридинов) в боковой цепи.

Тема 6.2. Производные пиридина. Четвертичные пиридиновые соли; их строение, получение и краткая химическая характеристика.

N-Оксид пиридина. Строение молекулы: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения. Химические свойства: нитрование, сульфирование, галогенирование, O-метилирование, взаимодействие с реагентами Гриньяра, восстановление.

Пиперидин. Строение молекулы, получение и краткая химическая характеристика.

Бензаннелированные производные пиридина (хинолин, изохинолин, акридин).

РАЗДЕЛ 7. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

Тема 7.1. 1,2-Диазины (пиридазины). Строение молекулы пиридазина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиридазина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (растворами щелочей, растворами алколюлятов щелочных металлов, реагентами Гриньяра, бугиллитием), реакции с электрофильными реагентами (алкилирование, конденсации с участием метильного заместителя), свободнорадикальное фенилирование, реакции восстановления и окисления.

Бензаннелированные производные 1,2-диазинов (циннолин, фталазин).

Тема 7.2. 1,3-Диазины (пиримидины). Строение молекулы пиримидина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиримидина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (амидом калия в жидком аммиаке, реагентами Гриньяра, фениллитием, гидразингидратом, замещение легко уходящей группы метанолом, реакции через гетариновый интермедиат), реакции с электрофильными реагентами (алкилирование N-атома, бромирование, конденсации с участием метильного заместителя), свободнорадикальное фенилирование и арилирование, окисление до N-оксида.

Бензаннелированные производные 1,3-диазинов (хиназолины).

Тема 7.3. 1,4-Диазины (пиразины). Строение молекулы пиразина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения пиридазина и его производных. Физические свойства. Химические свойства: реакции с нуклеофильными реагентами (амид натрия, азид натрия, замещение легко уходящих групп под действием аммиака), реакции с электрофильными реагентами (хлором, алкилирование N-атома), реакции в боковой цепи (свободнорадикальное хлорирование, диазотирование и

хлорирование аминогруппы, алкилирование и ацилирование метильного заместителя и др.), восстановление и окисление до N-оксида.

Бензаннелированные производные 1,4-диазинов (хиноксалины).

РАЗДЕЛ 8. Шестичленные гетероциклические соединения с тремя и четырьмя гетероатомами

Тема 8.1. Триазины. 1,3,5-Триазин (симм-триазин). Строение молекулы 1,3,5-триазина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,3,5-триазина и его производных. Краткая характеристика физических и химических свойств.

Тема 8.2. Тетразины. 1,2,4,5-Тетразины (симм-тетразины). Строение молекулы 1,2,4,5-тетразина: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения 1,2,4,5-тетразина и его производных. Краткая характеристика физических и химических свойств.

2.4. Практические занятия – «Основные понятия о гетероциклических соединениях» (2 часа).

3. Организация текущего и промежуточного контроля знаний

3.1. Контрольные работы – не предусмотрены.

3.2. Список вопросов для промежуточного тестирования – не предусмотрено.

3.3. Самостоятельная работа

Изучение учебного материала, перенесенного с аудиторных занятий на самостоятельную проработку.

Выявление информационных ресурсов в научных библиотеках и сети Internet по следующим направлениям:

- основные понятия о гетероциклических соединениях;
- пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом;
- пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами;
- пятичленные гетероциклические соединения с тремя гетероатомами;
- пятичленные гетероциклические соединения с четырьмя гетероатомами;
- шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом;
- шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами;
- шестичленные гетероциклические соединения с тремя и четырьмя гетероатомами.

Конспектирование и реферирование первоисточников и научно-исследовательской литературы по тематическим блокам.

3.3.1. Поддержка самостоятельной работы:

- Список литературы и источников для обязательного прочтения.
- Полнотекстовые базы данных и ресурсы, доступ к которым обеспечен из кампусной сети СамГУ (сайт научной библиотеки СамГУ, URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>):

1. Издания Самарского государственного университета
2. Полнотекстовая БД диссертаций РГБ
3. БД реферативного журнала «Химия»
4. Научная электронная библиотека РФФИ (e-Library)
5. БД издательства ELSEVIER
6. Oxford University Press
7. Университетская библиотека ONLINE
8. Университетская информационная система России

3.3.2. Тематика рефератов – не предусмотрены.

Итоговый контроль проводится в виде зачета.

4. Технические средства обучения и контроля, использование ЭВМ (*Перечень обучающих, контролирующих и расчетных программ, диафильмов, слайдфильмов, кино- и телефильмов*).

Программные пакеты: Microsoft Office; OpenOffice; Accelrys Discovery Studio Client, PASS Inet, ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; PC GAMESS, OpenBabel; Jmol; MacMolPlt онлайн-сервисы сайта <http://www.rcsb.org/>

Сайт «Дистанционные образовательные технологии» Самарского государственного университета (Химический факультет) – URL: <http://dls.ssu.samara.ru/moodle/course/index.php>

Сайт научной библиотеки СамГУ, с доступом к электронному каталогу и полнотекстовым базам данных – URL: <http://weblib.samsu.ru/level23.html>

5. Активные методы обучения (деловые игры, научные проекты)
не предусмотрены.

6. Материальное обеспечение дисциплины (*Современные приборы, установки (стенды), необходимость специализированных лабораторий и классов*)

Компьютерные классы, оснащенные компьютерами класса Pentium 4 с выходом в Интернет и в локальную сеть Самарского государственного университета, а также принтеры, сканеры и ксероксы.

7. Литература

7.1. Основная

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений М, Мир, 2004. - 728 с.
2. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. М "Мир" 1996г, 464 с.

7.2. Дополнительная

1. Р.Кан, О.Дермер. // Введение в химическую номенклатуру. М. "Химия", 1983.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бином, лаборатория базовых знаний, 2004, ч.1-3.
3. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. - М.: Химия, 1985, 280 с.
4. Д. Бартон, Д. Оллис. Общая органическая химия. - М. Химия, 1985, тт. 8,9.

7.3. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины для организации самостоятельной работы аспирантов

1. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для вузов: В 4ч. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004.
2. Дерябина Г.И. Задачи и упражнения по органической химии. 2-е изд. – Самара: «Самарский университет», 2002
3. Названова Г.Ф. Вопросы и задачи по органической химии. Методическая разработка. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1997, 1998, в 2-х ч.

Учебно-методические материалы на сайте кафедры органической, биоорганической и медицинской химии http://chemfac.samsu.ru/KOChem/ucheb_pos.htm

– Задачи и упражнения (Дерябина Г.И., 2008-2010)

<http://chemfac.samsu.ru/KOChem/Zadachi.htm>

– Константы заместителей (к теме "Корреляционный анализ органических реакций")

<http://chemfac.samsu.ru/KOChem/Zadachi.htm>

– Справочник химика, III том

http://chemfac.samsu.ru/KOChem/OX_doc/nikolskij_02_03.djvu

Прикладные программы:

- ACD/Labs; ISIS/Draw; Avogadro; Arguslab; OpenBabel; Jmol для визуализации и квантовохимических расчетов;
- Моделирование атомных и молекулярных орбиталей (СамГУ);
- MOX (СамГУ) для построения молекулярных диаграмм, расчета энергий локализации атомов.