

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский университет дружбы народов»*

Факультет физико-математических и естественных наук

Рекомендовано МССН
по направлению 04.00.00 «Химия»

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины

ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рекомендуется для направления подготовки

04.06.01 «ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ»

1. Цели и задачи дисциплины.

Цель изучения курса «Химия Гетероциклических Соединений» состоит в углублении знаний аспирантов в области синтеза и реакционной способности основных гетероциклических систем и их важнейших производных, а также расширении теоретических представлений о механизмах соответствующих реакций.

Задачи освоения дисциплины состоят в ознакомлении с общими и специальными методами синтеза азот-, кислород- и серусодержащих гетероциклических соединений, детальном рассмотрении электронного строения и реакционной способности основных классов органических гетероциклических соединений, изучению механизмов химических реакций (в том числе с механизмами перегруппировок) различных гетероциклических систем, а также с основными концепциями и современными теоретическими принципами химии гетероциклических соединений.

2. Место дисциплины в структуре ОП ВО.

Дисциплина «Химия гетероциклических соединений» относится к вариативной части блока 1 учебного плана и является дисциплиной по выбору по направлению 04.06.01 «Химические науки». Для успешного освоения дисциплины учащийся аспирантуры обязан иметь базовые знания на уровне магистра, специалиста: основные классы органических соединений, кислотно-основные свойства органических соединений, электронное строение, пространственные факторы, электронные эффекты, ароматичность и псевдоароматичность соединений, основные ретроны и трансформы, ведущие к получению гетероциклических структур, полуэмпирические и неэмпирические методы расчёты геометрии молекул. Химия гетероциклических соединений является фундаментальной наукой современной химии. В свою очередь, химия является важнейшей составной частью естествознания. Поэтому знание теории химических процессов и моделей взаимодействия данных систем используют для решения самого широкого круга современных научных и технических задач.

В таблице № 1 приведены предшествующие и последующие дисциплины, направленные на формирование компетенций дисциплины в соответствии с матрицей компетенций ОП ВО.

Таблица № 1

Предшествующие и последующие дисциплины, направленные на формирование компетенций

№ п/п	Шифр и наименование компетенции	Предшествующие дисциплины	Последующие дисциплины (группы дисциплин)
Универсальными компетенции (УК)			
1	УК-1 способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в	История и философия науки Методология научных исследований Приоритетные направления развития химии Органическая химия	Подготовка к сдаче и сдача государственного экзамена Представление научного доклада об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации)

	междисциплинарных областях		
Профессиональные компетенции (научно-исследовательская деятельность в области химии и смежных наук; преподавательская деятельность в области химии и смежных наук)			
1	ПК-1 владение методологией теоретических и экспериментальных исследований в области химии, владение культурой научного исследования в области химии	Методология научных исследований Приоритетные направления развития химии Органическая химия	Подготовка к сдаче и сдача государственного экзамена Представление научного доклада об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации)

3. Требования к результатам освоения дисциплины:

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:
УК-1; ПК-2

В результате изучения дисциплины аспирант должен:

Знать: основные современные теории в области химии гетероциклических соединений и способы их использования для решения теоретических и практических задач.

Уметь: самостоятельно определять основные реакционные центры в молекулах и прогнозировать направление основных химических превращений, определять задачу исследования, разрабатывать оптимальные пути и методы решения подобных задач как экспериментальных, так и теоретических; обсуждать и интерпретировать результаты исследований, ориентироваться в современной литературе (в том числе и на иностранном языке) по органической химии, организовать и поддерживать научную дискуссию по вопросам химии гетероциклических соединений, в том числе и с зарубежными коллегами, проводить поиск химической информации в базах данных Reaxys и SciFinder.

Владеть: химическим физико-математическим аппаратом необходимым для обоснования реакционной способности органических соединений, номенклатурой гетероциклических соединений, классификацией гетероциклов: по размеру цикла, по гетероатомам, их числу и взаимному расположению в цикле; знаниями особенностей реакционной способности различных условиях, представлениями об общих методах синтеза различных гетероциклов с одним и более гетероатомами; знаниями о реакционной способности и селективности взаимодействия каждого класса гетероциклов; специализированными навыками для проведения химического эксперимента; способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных и справочной литературы; основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций.

4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Общая трудоемкость дисциплины составляет **3** зачетных единиц.

Вид учебной работы	Всего часов	Семестры		
		4		
Аудиторные занятия (всего)	60	60		
В том числе:				
Лекции	40	40		
Практические занятия (ПЗ)				
Семинары (С)				
Лабораторные работы (ЛР)	20	20		
Самостоятельная работа (всего)	48	48		

Общая трудоемкость	час	108				
	зач. ед.	3				

5. Содержание дисциплины

5.1. Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1	Введение	Основные положения квантовой химии в применении к химии гетероциклических соединений. Атомные и молекулярные орбитали. Приближение МО-ЛКАО. Метод МО Хюккеля и более строгие квантовохимические методы расчета. Понятие о полуэмпирических методах, основанных на приближении Хартри-Фока (MNDO, AM1, PM3 и др.). Методы ab initio. Метод функционала плотности (DFT). Гетероциклические соединения в природе, применение гетероциклических соединений в медицине и промышленности. Строение гетероциклических соединений. Гетероатомы пиррольного и пиридинового типа. Структурные, магнитные, энергетические и химические критерии ароматичности; относительность понятия ароматичности (параметры, используемые для оценки ароматичности систем, бензол как стандартное соединение для оценки степени ароматичности других, в том числе гетероциклических соединений).
2	Номенклатура гетероциклических соединений, малые циклы	Систематическая номенклатура полициклических ароматических гетероциклических соединений; тривиальные названия важнейших представителей конденсированных (бензанизелированных) гетероциклов. Малые циклы. Методы синтеза. Реакции с электрофилами и нуклеофилами. Применение в органическом синтезе.
3	Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	Общие методы получения пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности пятичленных гетаренов; сравнение с винильными аналогами и насыщенными циклами. Регио- и стерео-селективное фотоиницированное присоединение, протекающее через ион-радикалы. Алкилирование через радикалы, образующиеся в результате механизма активации электронного переноса. Примеры реакций алкилирования, протекающих через образование радикалов в результате активации электронного переноса. Природные соединения пиррольного типа (порфин и порфирины): гем и гемин как составные части хромопротеида гемоглобина, хлорофилл, витамин В12.
4	Пятичленные гетероциклы	Общая характеристика: электронное строение и реакционная способность, методы синтеза; азолы как π -амфотерные системы. 1,3-Азолы (имидазол, оксазол, тиазол); 1,2-азолы (пиразол, изоксазол, изотиазол) и их бензпроизводные.

	<p>двумя гетероатомами</p>	<p>Пиразолон-5 –использование в синтезе лекарственных препаратов. Присоединение нуклеофилов к солям азолиев. Примеры нуклеофильного замещения в ряду 1,2- и 1,3-азолов и их катионов. Основность азолов Сравнительная характеристика физических и физикохимических констант 1,2-азолов, спектральные данные. Сравнительная характеристика 1,2- и 1,3-азолов в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами</p>
<p>5</p>	<p>Шестичленные гетероциклические соединения</p>	<p>Общая характеристика электронного строения, ароматичности и реакционной способности шестичленных гетаренов. Пиридин, азины и бензазины. Катионы пиридиния, азиниев, пириллия и тиапириллия и их бензпроизводные. Пиридоны, пироны и их аналоги. N-Окиси пиридина и его аналогов; илиды и мезоионные системы, 1,3- и 1,4-диполи. Методы синтеза пиридина и хинолина. Общие закономерности передачи влияния заместителей в ядре пиридина; различие в свойствах заместителей в α-, β- и γ- положениях пиридина. Таутомерия замещенных пиридинов: влияние природы α-, β- и γ-заместителя (OH^-, SH^-, NH_2^-, CH_3-групп) на положение таутомерного равновесия. Эффект бензаннелирования (различное влияние на примере изомерных изохинолонов). Нуклеофильное замещение в ряду пиридина и хинолина. Традиционный механизм $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$. Сравнительная активность хлорпроизводных. Замещение с отщеплением заместителя у соседнего атома. Реакция Чичибабина. Реакции раскрытия цикла и рециклизации. Перегруппировка Димрота и ее аналоги. Индолы из солей нитропиридиния. Электрофильное замещение в пиридиновом ядре: ориентация; примеры реакций. Факторы, затрудняющие протекание реакций (π-дефицитность, протонирование субстрата, координация с электрофилом) и их нивелирование (введение активирующих легко удаляемых групп, катализ солями металлов). Влияние заместителей: ориентация, легкость протекания, стерические эффекты. Основность субстрата как фактор, определяющий структуру интермедиата и глубину протекания процесса (на примере нитрования метоксипиридинов). Влияние аза-замещения и бензаннелирования. N-Окись пиридина в реакциях с электрофилами; проблема селективности. Окисление и восстановление шестичленных гетероциклов. Реакции в гетероароматическом ядре и заместителях Природные и физиологически активные производные пиридина (витамин В6, витамин РР, никотин, лобелин), хинолина (хинин, цинхонин, антибиотики на основе 6-фтор-4-хинолон-3-карбоновой кислоты) и изохинолина (морфин, кодеин, героин, папаверин, тубокурарин). Практическое применение пиридина, хинолина и их производных. 2Н- и 4Н-Пираны. Строение молекул и краткая химическая характеристика. Соли ксантилия. Строение катиона ксантилия: геометрия и молекулярная диаграмма. Способы получения ксантилиевых солей.. Диазины. Синтез, реакции нуклеофильного и электрофильного замещения.</p>

5.2. Разделы дисциплин и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Лекции	Практические занятия и лабораторные работы		СРС	Все-го час.
			ПЗ/С	ЛР		
1.	Введение. Основные положения квантовой химии в применении к химии гетероциклических соединений. Атомные и молекулярные орбитали.	2		1	8	14
2.	Номенклатура гетероциклических соединений. Азиридины, тираны, оксираны	5		2	10	19
3.	Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом	11		5	10	25
4.	Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. 1,3-Азолы (имидазол, оксазол, тиазол); 1,2-азолы (пиразол, изоксазол, изотиазол) и их бензпроизводные	11		6	10	25
5.	Шестичленные гетероциклические соединения. Пиридин, азины и бензазины. Катионы пиридиния, азиниев, пириллия и тиапириллия и их бензпроизводные.	11		6	10	25
	Всего	40		20	48	108

6. Лабораторный практикум

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ	Трудо-емкость (час.)
1.	1	Основные положения квантовой химии в применении к химии гетероциклических соединений. Атомные и молекулярные орбитали.	1
2.	2	Малые циклы. Реакционная способность и применение в органическом синтезе.	2
3.	3	Химические свойства пятичленных гетероциклов. Фуран, пиррол, тиофен и их бензоаннелированные производные	2
4.	4	1,3-Азолы (имидазол, оксазол, тиазол); 1,2-азолы (пиразол, изоксазол, изотиазол)	2
5.	3	Индол, химические свойства. Производные индола.	3
6.	5	Пиридин методы синтеза, электрофильное замещение. Окисление и восстановление шестичленных гетероциклов. Реакции в гетероароматическом ядре и боковой цепи.	3

7.	3,5	Нуклеофильное замещение в пиридине и его производных. Индолы из солей нитропиридиния.	3
8.	5	Хинолин методы синтеза, реакционная способность	1
9.	5	Реакционная способность изохинолина	1
10.	5	Пиримидин, пиридазин и пиазин синтез, реакционная способность, нуклеиновые кислоты	2
	Всего		40

7. Практические занятия (семинары): не предусмотрены учебным планом

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины:

Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, корп.1

Учебная аудитория для проведения занятий лекционного типа, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации, а также для самостоятельной работы:

ауд.№ 612 Комплект специализированной мебели; технические средства: проектор BENQ MX661, проектор NEC NP40, экран моторизованный для проекторов, столы; имеется wi-fi

Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, стр. 6

Учебно-научная лаборатория для проведения занятий лабораторного типа, индивидуальных консультаций, Лаборатория химии гетероциклических соединений

ауд.№ 627 Комплект специализированной мебели; специализированное оборудование химической лаборатории: вытяжной шкаф, холодильник, компьютер, МФУ ротационный испаритель, колбонагреватель, магнитная мешалка без нагрева, магнитная мешалка с нагревом, весы электронные, вакуумный насос, УФ реактор, газовый баллон, имеется выход в интернет

Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, стр.6

Учебно-научная лаборатория для проведения занятий лабораторного типа, индивидуальных консультаций, Лаборатория органического синтеза

ауд.№ 502 Комплект специализированной мебели; специализированное оборудование химической лаборатории: микроволновый реактор MonoWave 300, вакуумная станция, холодильник «Атлант», компьютер, вакуумный насос мешалка магнитная с подогревом, колбонагреватель, весы, вытяжной шкаф, ротационный испаритель, сушильный шкаф, мешалка магнитная без подогрева, имеется выход в интернет

Для исследования образцов методом ИК и ЯМР спектроскопии используются приборы Научно-образовательного центра коллективного пользования РУДН: <http://www.rudn.ru/index.php?pagec=5972> , а также ЦКП ФХИ РУДН: <http://fizmat-rudn.ru/ckp-fhi>.

9. Информационное обеспечение дисциплины

Программа корпоративного лицензирования (Microsoft Subscription) Enrollment for Education Solutions № 86626883(продлевается ежегодно, программе присваивается новый номер), ISIS Draw.

б) базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

1. <https://elibrary.ru/defaultx.asp>
2. <https://www.cambridge.org/core>
3. <https://www.nature.com/siteindex>
4. <https://pubs.acs.org/>

5. <https://academic.oup.com/journals/>
6. <https://www.reaxys.com/#/search/quick>
7. <https://science.sciencemag.org/content/by/year>
8. <https://sso.cas.org/as/iUzef/resume/as/authorization.ping>
9. <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic>
10. https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=C4zBmV7GtlgeIan1VKD&preferencesSaved=

10. Учебно-методическое обеспечение дисциплины:

а) основная литература

1. Л. Титце, Г.Браше, К. Герике Domino-реакции в органическом синтезе. М., Бином 2010
2. Alan R. Katritzky, Christopher A. Ramsden, John A. Joule, Viktor V. Zhdankin, Handbook of Heterocyclic Chemistry (Third Edition), Elsevier, 2010
3. Дж.Джоуль, М.Миллс Химия гетероциклических соединений, Москва, Мир, 2004

б) дополнительная литература

1. Илиел, Э. Основы органической стереохимии / Э. Илиел. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014.
2. Физер, Л. Органическая химия. Углубленный курс (комплект из 2 книг) / Л. Физер, М. Физер. - М.: Химия, 2013.
3. Пакетт Д., Основы современной химии гетероциклических соединений. М., Мир, 1971

11. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

Условия и критерии выставления оценок: от аспирантов требуется посещение лекций и практических занятий, обязательное участие в аттестационно-тестовых испытаниях, выполнение заданий преподавателя. Для оценки текущих контрольных работ и экзамена применяется балльно-рейтинговая система оценки знаний. Аспирантами в семестре выполняются 3 тестовых письменных контрольных работы. На выполнение каждой из них дается 90 минут. Максимальное число баллов за контрольную работу – 10.

Вид учебных занятий	Организация деятельности обучающегося
Лекции	Написание конспекта лекций: кратко, схематично, последовательно фиксировать основные положения, выводы, формулировки, обобщения; пометать важные мысли, выделять ключевые слова, термины. Проверка терминов, понятий с помощью энциклопедий, словарей, справочников с выписыванием толкований в тетрадь. Обозначить вопросы, термины, материал, который вызывает трудности, пометить и попытаться найти ответ в рекомендуемой литературе. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, необходимо сформулировать вопрос и задать преподавателю на консультации, на практическом занятии.
Подготовка к промежуточной аттестации	При подготовке к зачету необходимо ориентироваться на конспекты лекций, рекомендуемую литературу, проработать задания по синтезу изучаемых соединений и их превращений, разобранные на практических занятиях.

12. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине (модулю)

Материалы для оценки уровня освоения учебного материала дисциплины «Химия гетероциклических соединений» (оценочные материалы), включающие в себя перечень компетенций с указанием этапов их формирования, описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания, типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций, разработаны в полном объеме и доступны для обучающихся на странице дисциплины в ТУИС РУДН.

Программа составлена в соответствии с требованиями ОС ВО РУДН.

Разработчик:

**Заведующий кафедрой
органической химии**

Воскресенский Л. Г.

Руководитель программы

Варламов А. В.