

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА  
ГООУ ВПО РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Составлена в соответствии с федеральными  
Государственными требованиями к структуре  
основной профессиональной образовательной  
программы послевузовского профессионального  
образования (аспирантура)

Институт: Биомедицины и фармации  
Кафедра: Общей и фармацевтической химии

УТВЕРЖДАЮ:  
Проректор по науке  
П.С. Аветисян  
«11» июня 2024г., протокол N 12

Учебная программа подготовки аспиранта и соискателя  
ДИСЦИПЛИНА: 2.1.8.2.

Химия гетероциклических соединений

наименование дисциплины (модуля) по учебному плану подготовки аспиранта

1.4.3.

-Шифр

Органическая химия

наименование научной специальности

Программа одобрена на заседании  
кафедры

протокол № 8 от 31.05 2024 г.

Утверждена Ученым Советом ИБМиФ

протокол № 12 от 19.06 2024 г.

Заведующий кафедрой



к.х.н., доцент, Григорян А.М.

И.О.Ф. ученая степень, звание

Разработчик программы

Подпись

д.х.н., профессор, член корр. НАН РА Данагулян Г.Г.

И.О.Ф. ученая степень, звание

Ереван 2024г.

## **Общие положения**

Настоящая рабочая программа обязательной дисциплины (модуля) «**Химия гетероциклических соединений**» образовательной программы послевузовского профессионального образования (ОП ППО) ориентирована на аспирантов университета, уже прослушавших курс лекций по органической химии, а также общие и специальные курсы по различным разделам химии. Она разработана на основании законодательства Российской Федерации в системе послевузовского профессионального образования.

### **1. Цели изучения дисциплины (модуля)**

Целью изучения дисциплины “Гетероциклические соединения и их реакционная способность” является углубление знаний у аспирантов и будущих преподавателей и научных работников высшей квалификации в области электронного строения, реакционной способности, биологической активности и значения различных гетероароматических соединений.

Задачи дисциплины заключаются в изучении:

- электронного строения различных  $\pi$ -избыточных,  $\pi$ -дефицитных и  $\pi$ -амфотерных гетероаренов.
- основных методов получения различных классов гетероаренов.
- связи между электронным строением гетероциклических соединений и их химическими свойствами
- биологической роли, которую выполняют гетероциклические соединения в природе.

### **Место дисциплины в структуре основной профессиональной образовательной программы послевузовского профессионального образования (аспирантура)**

Дисциплина “Гетероциклические соединения и их реакционная способность” является важной частью органической химии и занимает важное место в ряду других химических дисциплин и является одним из связующих звеньев между химическими и биологическими, а также медицинскими и фармацевтическими дисциплинами, поскольку большинство процессов протекающих в живой природе включают реакции, гетероциклических соединений. Важно также, что более 90% всех применяемых в медицине лекарств – гетероциклические соединения.

## 2. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля)

Аспирант или соискатель должен

- знать:

- об электронном строении различных гетероциклов
- о  $\pi$ -избыточных,  $\pi$ -дефицитных и  $\pi$ -амфотерных гетероаренах,
- об атомах азота пиридинового и пиррольного типа и понимать их влияние на свойства аренов.
- о таутомерии в ряду различных производных пяти- и шестичленных гетероаренов
- о нуклеофильных и электрофильных реакциях замещения в гетероаренах
- о различных типах рециклизаций, протекающих в ряду азинов под действием нуклеофилов.

- уметь:

- классифицировать гетероарены по их строению и свойствам;
- самостоятельно называть гетероциклические соединения в соответствии с принятой номенклатурой;
- объяснять свойства гетероаренов в соответствии с типом заместителей и их расположением в цикле;

- демонстрировать

- знания по химии гетероциклов;
- умение объяснять химические свойства, проявляемые различными  $\pi$ -избыточными,  $\pi$ -дефицитными и  $\pi$ -амфотерными гетероаренами.

## 3. Объем дисциплины (модуля) и количество учебных часов

| Вид учебной работы                             | Кол-во зачетных единиц*/уч. часов |
|--|-----------------------------------|
| Аудиторные занятия                             | 26/0.72                           |
| Лекции(минимальный объем теоретических знаний) | 8                                 |
| Семинар  |                                   |

|   |  |
|---|--|
| Практические занятия  | 18   |
| Другие виды учебной работы(авторский курс,учитывающий результаты исследований научных школ Университета, в т.ч. региональных) |  |
| Формы текущего контроля успеваемости аспирантов   |  |
| Внеаудиторные занятия:  | 10/0.28  |
| Самостоятельная работа аспиранта  | 10   |
| ИТОГО   | 36/1   |
| Вид итогового контроля  | Составляющая экзамена кандидатского минимума<br><b>зачет</b> |

\*) Одна зачётная единица соответствует 36 академическим часам продолжительностью 45 минут.

#### 4. Содержание дисциплины (модуля)

##### 4.1 Содержание лекционных занятий

| №п /п  | Содержание  | Кол-во уч.часов |
|--------|---|-----------------|
| 1      | Классификация гетероциклов (по размеру цикла, гетероатому и их числу, ароматичности, числу циклов). Номенклатура.   | 1               |
| 2      | Ароматичность и правило Хюккеля. Гетероароматические системы. $\pi$ -избыточность и $\pi$ -дефицитность. Гетероатомы пиррольного и пиридинового типа.   | 1               |
| 3      | $\pi$ -Дефицитные системы – пиридин, азины, бензазины. – строение, электронное строение, свойства, нахождение в природе, применение . Производные – алкил-, amino-, оксипроизводные. Пиридоны, пироны, таутомерия OH и amino-групп. N-окиси пиридины, илиды. Пиримидин и его производные.                   | 2               |
| 4      | Реакции с нуклеофилами – сигма-комплексы (динитропиридин), ангидро-основания и псевдо-основания (с гетероциклическими катионами). Механизмы реакций нуклеофильного замещения в ряду гетероциклов – $S_N2Ar$ , $S_NH$ , $S_NANRORC$ , теле- и кине-замещение. Реакция Чичибабина, замещение атомов галогена. | 2               |
| 5      | Реакции раскрытия цикла и рециклизации (перегруппировки Димрота, Коста-Сагитуллина, перегруппировки в аннелированных структурах. Рециклизации с включением фрагмента нуклеофила, рециклизации с сужением и расширением цикла.   | 2               |
| Всего: |   | 8               |

### *Практические занятия*

| №п /п | Содержание  | Кол-во уч. часов |
|-------|---|------------------|
| 1     | Гетероароматичность. $\pi$ -избыточность, $\pi$ -дефицитность и $\pi$ -амфотерность.  | 3                |
| 2     | Номенклатура гетероаренов, названия, нумерация.   | 2                |
| 3     | Свойства пиридина и пиримидина, а также их производных.   | 2                |
| 4     | Методы синтеза окси-, amino-, алкил-, нитро- и нитрозопиримидинов. N-Алкилирование. Синтез барбитуровой кислоты и 2-окси-4,6-диметилпиримидина. | 3                |
| 5     | Азолы – как $\pi$ -избыточные и $\pi$ -амфотерные системы.  | 2                |
| 6     | Синтез 3,5-диметилпиразола и его свойства.  | 2                |
| 7     | Природные соединения ряда азинов – нуклеиновые кислоты  | 2                |
| 8     | Природные соединения ряда азолов и $\pi$ -избыточных систем   | 2                |
|       | Всего:  | 18               |

### *Самостоятельная работа аспиранта*

| №п /п | Виды самостоятельной работы   | Кол-во уч. часов |
|-------|---|------------------|
| 1     | Повторение тем по номенклатуре, классификации и гетероароматичности гетероциклов.   | 1                |
| 2     | Подготовка по теме шестичленных гетероциклов и их производных   | 1                |
| 3     | Повторение тем по синтезу и свойствам $\pi$ -дефицитных гетероароматических систем.   | 1                |
| 4     | Подготовка по лекциям посвященным нуклеофильным реакциям шестичленных гетероциклов на примере нитрозамещенных пиридинов. Сигма-комплексы. Типы реакций замещения. | 2                |
| 5     | Подготовка к семинару по азиновым системам  | 1                |
| 6     | Подготовка по теме рециклизаций азиновых систем   | 1                |
| 7     | Электрофильные реакции пиридина и других азинов   | 1                |
| 8     | $\pi$ -Избыточные гетероароматические системы. Подготовка к семинару.   | 1                |
| 9     | Подготовка по теме - $\pi$ -амфотерные системы на примере пиразола, имидазола, азолазинов   | 1                |
|       | Всего:  | 10               |

## **4 Перечень контрольных мероприятий и вопросы к экзаменам кандидатского минимума**

*Перечень вопросов к экзаменам кандидатского минимума:*

Итоговая аттестация аспиранта включает сдачу кандидатских экзаменов и представление диссертации в Диссертационный совет. Порядок проведения кандидатских экзаменов включает в кандидатский экзамен по научной специальности дополнительные

разделы, обусловленные спецификой научной специальности. Билеты кандидатского экзамена по специальной дисциплине в соответствии с темой диссертации на соискание ученой степени кандидата наук должны охватывать разделы Специальной дисциплины отрасли науки и научной специальности (ОД.А.) и Дисциплины научной специальности по выбору аспиранта (ОДН.А.).

*Перечень вопросов к экзаменам кандидатского минимума:*

1. Классификация гетероциклов.
2. Номенклатура гетероциклов.
3. Ароматичность и правило Хюккеля. Гетероароматические системы.  $\pi$ -избыточность и  $\pi$ -дефицитность.
4.  $\pi$ -Дефицитные системы – пиридин, азины, бензазины.
5. Электронное строение, свойства, нахождение в природе, применение азинов.
6. Алкил-, amino-, оксипроизводные азинов.
7. Таутомерия в ряду азинов на примере производных пиримидина.
8. Нуклеофильные реакции в ряду азинов – реакции замещения и рециклизации.
9. Механизмы реакций нуклеофильного замещения в ряду гетероциклов –  $S_N2Ar$ ,  $S_NH$ .
10. Механизмы реакций нуклеофильного замещения в ряду гетероциклов – теле- и кинезамещение,  $S_NANRORC$ .
11. Реакция Чичибабина и замещение атомов галогена.
12. Перегруппировки Димрота, Коста-Сагитуллина.
13. Рециклизации с включением фрагмента нуклеофила.
14. Рециклизации с сужением и расширением цикла.
15. Основность пиридина и других азинов.
16. Электрофильное замещение в ряду азинов. Факторы затрудняющие электрофильное замещение ( $\pi$ -дефицитность, протонирование).
17. Азины как основания Льюиса.
18. Методы синтеза азинов.
19. Биологическая роль азинов и их значение в медицине.
20.  $\pi$ -Избыточные гетарены.
21. Пиррол, тиофен, фуран, электронное строение, ароматичность.
22. Индол, индолизин.
23. Получение, биологическая роль и применение производных  $\pi$ -избыточных гетаренов.
24. Электрофильное замещение в ряду  $\pi$ -избыточных гетаренов.

25. Нитрование, алкилирование, ацилирование, галогенирование, сульфирование  $\pi$ -избыточных гетаренов.
26. Пиррол и индол как NH-кислоты.
27. Фуран в реакциях диенового синтеза, реакции циклоприсоединения.
28. Азолы.
29.  $\pi$ -Амфотерность азолов,
30.  $\pi$ -Амфотерность азолов на примере пиразола и имидазола.
31.  $\pi$ -Амфотерность азолов на примере оксазола, тиазола, триазолов.
32. Конденсированные азолоазины.
33. Таутомерия имидазола и пиразола.
34.  $\pi$ -Избыточность,  $\pi$ -дефицитность и  $\pi$ -амфотерность гетероаренов.
35.  $\pi$ -Амфотерные азолоазины.
36. Сравнение ароматичности  $\pi$ -избыточных и  $\pi$ -дефицитных систем с ароматичностью бензола.

## **5 Образовательные технологии**

В процессе обучения применяются следующие образовательные технологии:

1. Сопровождение лекций показом визуального материала.
2. Проведение лекций с использованием интерактивных методов обучения.
3. Лабораторные работы проводятся в лаборатории и включают синтез гетероциклических соединений и обсуждение их спектров.

## **6 Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)**

Учебно-методические и библиотечно-информационные ресурсы обеспечивают учебный процесс и гарантируют качественное освоение аспирантом образовательной программы. Университет располагает обширной библиотекой, включающей научно-экономическую литературу, научные журналы и труды научно-практических конференций по основополагающим проблемам науки и практики управления.

### **7.1.Основная литература:**

Юровская М.А. *Химия ароматических гетероциклических соединений*. “Бином”, Москва, Лаборатория знаний. 2015.

Пожарский А. Ф. *Теоретические основы химии гетероциклов*. М., “Химия”, 1985.

Джоуль Дж., Миллс К. *Химия гетероциклических соединений*. Изд. “Мир”, Москва, 2004

Джилкрист Т.Л. *Химия гетероциклических соединений*. М.: Мир, 1996.

### **7.2.Дополнительная литература**

Марч Дж. *Органическая химия*, Т. 1-4. М.: Мир, 1987.

Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия*. Ч. 1-4. М.: Бином, 2007.

Кери Ф., Сандберг Р. *Углубленный курс органической химии*. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1981.

Сайкс П. *Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс*. М.: Химия, 2000.

Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

Потапов В.М. *Стереохимия*. М.: Химия, 1988.

*Органикум: Практикум по органической химии* / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.

### **7.3. Интернет-ресурсы**

Сайты химических факультетов ведущих российских, европейских и американских университетов.

## **7 Материально-техническое обеспечение**

Учебные лаборатории, технические средства, используемые для нормального усвоения дисциплины, вычислительная техника, проектор, компьютерная аудитория.