

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по образовательной деятельности КФУ  
Проф. Д.А. Таюрский

\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

подписано электронно-цифровой подписью

**Программа дисциплины**  
Химия каликсаренов Б1.В.ДВ.6

Специальность: 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Органическая химия

Квалификация выпускника: Химик. Преподаватель химии

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Стойков И.И.

**Рецензент(ы):**

Евтюгин Г.А.

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Антипин И. С.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 734518

Казань  
2018

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) профессор, д.н. (профессор) Стойков И.И. Кафедра органической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Ivan.Stoikov@mail.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины "Химия каликсаренов" является подготовка к научно-исследовательской и педагогической деятельности для решения задач раздела химии макроциклических соединений - химии метациклофанов. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы представления о современных методах синтеза каликсаренов. Кроме того, при освоении дисциплины студенты получают обзорные знания о перспективах развития химии макроциклических соединений в таких областях, как материаловедение, тонкий органический синтез и наноструктурированные материалы.

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел "Б1.В.ДВ.6 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 7 семестр.

Дисциплина 'Химия каликсаренов' относится к вариативной части учебного плана подготовки бакалавров по направлению 'Химия' по профилю 'Органическая химия' (курс по выбору студентов). Она базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов базовой части цикла БЗ 'Неорганическая химия' (ионные равновесия в растворе, окислительно-восстановительные реакции) и 'Органическая химия' (классификация органических соединений). Полученные при освоении дисциплины знания и умения облегчают освоение дисциплины 'Электронная и пространственная структура органических соединений', других курсов по выбору вариативной части профиля 'Органическая химия'.

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-7 (общекультурные компетенции)	готовностью к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
ОПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью воспринимать, развивать и использовать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач
ПК-3 (профессиональные компетенции)	владением системой фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, формами и методами научного познания
ПСК-1	способностью использовать основные закономерности химической науки и фундаментальные химические понятия в профессиональной деятельности в соответствии с выбранной специализацией

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

предмет химии каликсаренов;  
основные типы циклофанов;

методы синтеза каликсаренов;  
материалы и устройства, разрабатываемые на основе каликсаренов.

2. должен уметь:

прогнозировать устойчивость и физико-химические свойства каликсаренов;  
ориентироваться в современной литературе и вести дискуссию по химии каликсаренов;  
ориентироваться в методах получения и исследования структур каликсаренов;

3. должен владеть:

навыками компьютерного изображения сложных органических структур.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

применять полученные знания на практике.

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины: зачет в 7 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

#### 4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

##### Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Номенклатура, синтез и идентификация каликсаренов.	7	1	0	2	0	
2.	Тема 2. Реакции конденсации.	7	2	0	2	0	
3.	Тема 3. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе.	7	3	0	2	0	
4.	Тема 4. Конденсация гетероциклических соединений с альдегидами.	7	4	0	2	0	

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
5.	Тема 5. Физические свойства каликсаренов.	7	5	0	2	0	
6.	Тема 6. Будущее химии каликсаренов: проблемы и перспективы.	7	6	0	2	0	
7.	Тема 7. Спектральные характеристики каликсаренов..	7	7	0	2	0	
8.	Тема 8. Конформация каликсаренов.	7	8	0	2	0	
9.	Тема 9. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла.	7	9	0	2	0	Контрольная работа
10.	Тема 10. О-алкилирование, О-ацилирование.	7	10	0	2	0	
11.	Тема 11. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла.	7	11	0	2	0	
12.	Тема 12. Ипсо-замещение п-трет-бутилкаликс[4]арена.	7	12	0	2	0	
13.	Тема 13. Электрофильное замещение свободного п-положения каликс[4]арена.	7	13	0	2	0	
14.	Тема 14. Тиакаликс[4]арены.	7	14	0	2	0	
15.	Тема 15. Тетразамещенные производные тиакаликс[4]арена.	7	15	0	2	0	
16.	Тема 16. Частично функционализированные по нижнему ободу и смешанные тиакаликс[4]арены.	7	16	0	4	0	
17.	Тема 17. Гетеро-функционализированные тиакаликс[4]арены.	7	17	0	4	0	Контрольная работа

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
18.	Тема 18. Бискаликсарены.	7	17	0	4	0	
	Тема . Итоговая форма контроля	7		0	0	0	Зачет
	Итого			0	42	0	

#### 4.2 Содержание дисциплины

##### Тема 1. Номенклатура, синтез и идентификация каликсаренов.

###### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

В связи с неудобством номенклатуры ИЮПАК для названия каликсаренов, так же как и других объектов супрамолекулярной химии применяется тривиальная номенклатура, учитывающая особенности строения макро(гетеро)цикла ? номенклатура Д. Гютше, в основе которой лежит название простейшего представителя каликсаренов, каликс[4]арена. В соответствии с номенклатурой Гютше данное соединение называется

25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]ареном, где число в квадратных скобках указывает на размер макроцикла, а природа и положение заместителей в ароматическом ядре уточняется соответствующими цифрами и дескрипторами. На данный момент название данной структуры является основой номенклатуры для обширного класса модифицированных каликсаренов, резорцинаренов, тиокаликсаренов с различным числом ареновых фрагментов.

##### Тема 2. Реакции конденсации.

###### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Арен-альдегидная конденсация. Конденсация п-замещенных фенолов и формальдегида при основном катализе. Реагенты. Основание. Растворитель. Температура. Продукт.

##### Тема 3. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе.

###### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе. Конденсация алкилбензолов с формальдегидом при кислотном катализе

##### Тема 4. Конденсация гетероциклических соединений с альдегидами.

###### *практическое занятие (2 часа(ов)):*

Конденсация пиррола с альдегидами и кетонами протекает легко при катализе кислотами, однако образующиеся при этом пирролилкарбинолы обычно не могут быть выделены, поскольку в условиях реакции конденсации происходит катализируемое кислотой отщепление молекулы воды, что приводит к образованию 2-алкилиденпирролий-катионов, высоко реакционноспособных электрофильных реагентов. Так, в случае незамещённого пиррола реакция с алифатическими альдегидами неминуемо приводит к образованию смол, вероятно, линейного строения. Восстановление катионных интермедиатов приводит к образованию алкилированных пирролов, причём возможно восстановление любого незамещённого положения пиррольного цикла. Как показано ниже, ацильные и алкоксикарбонильные заместители остаются неизменными в процессе реакции. Хлорметилирование пиррола, содержащего ацильные группы по положению 4, представляет собой сходный по механизму процесс. Дипирролилметаны можно получить только в том случае, если вовлекаемый в реакцию пиррол содержит электроноакцепторную группу и только одно свободное  $\alpha$ -положение. Дипирролилметаны образуются в результате атаки на первоначально образующийся 2-алкилиденпирролий-катион второй молекулы пиррола. В специально разработанных условиях, реакцией пиррола с водным формалином в уксусной кислоте, удаётся получить и выделить бис(пиррол-2-ил)метан; реакция пиррола с формалином в присутствии карбоната калия приводит к образованию продукта бис-гидроксиметилирования. Последний в разбавленной кислоте превращается в трипирран, реакция которого с бис(гидрокси-метил)пирролом, как показано на нижеприведённой схеме, приводит к образованию порфириногена, который может быть окислен до порфирина: Аналогичным образом реагирует ацетон, при этом с высоким выходом образуется циклический тетрамер. Образование такого циклического тетрамера возможно объясняется тем, что две геминальные метальные группы удерживают пиррольные кольца в копланарной конформации, что значительно увеличивает шансы циклизации соответствующего линейного предшественника. При конденсации пиррола с ароматическими альдегидами, содержащими электронодонорные заместители, образуются мезомерно стабилизированные катионы, причем стабилизация столь эффективна, что продукты таких конденсаций можно выделить. Образующиеся катионы окрашены: такой процесс лежит в основе классического теста Эрлиха, заключающегося в появлении интенсивно красной или фиолетовой окраски при реакции *n*-диметиламино-бензальдегида с производными пиррола (а также фурана и индола) с незамещёнными положениями в гетероциклическом фрагменте. Аналогичная конденсация пиррола с пирролилальдегидами приводит к образованию мезомерного дипиррометенового катиона, играющего ключевую роль при синтезе порфиринов. При определённых условиях из такого катиона можно в результате одnoreакторного синтеза получить тетраарилзамещённый порфирин при наличии четырёх молекул пиррола и четырёх молекул ароматического альдегида.

## **Тема 5. Физические свойства каликсаренов.**

### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Температура плавления производных каликсаренов высока (250 - 450 оС). Второй особенностью каликсаренов является низкая растворимость в органических растворителях. Это усложняет очистку и анализ соединений. Наиболее подходящим растворителем является хлороформ. Растворимость соединения значительно изменяется при введении заместителей, при этом алкилзамещённые производные обладают более высокой растворимостью в органических растворителях по сравнению с арилзамещёнными. Важным применением каликсаренов является создание на их основе экстрагирующих реагентов для катионов металлов. Поскольку каликсарены содержат ароматические фрагменты, которые придают лигандам гидрофобные свойства, то катионы легко капсулируются ими и переносятся в органическую фазу. В биохимических исследованиях каликсарены используют в качестве искусственных каталитических систем, с их помощью возможно моделирование сложных ферментативных процессов. Так, тетраметокси(тия)каликсарен может выступать в качестве аналога белка аквапорина для моделирования процессов транспорта воды через клеточную мембрану

## **Тема 6. Будущее химии каликсаренов: проблемы и перспективы.**

### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Супрамолекулярная химия является междисциплинарной областью науки, включающей химические, физические и биологические аспекты рассмотрения сложных химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Супрамолекулярная химия рассматривает образование и поведение ансамблей органических и неорганических молекул, исследует процессы высокоспецифичного распознавания, реагирования, транспорта, анализирует устойчивость супрамолекулярных ансамблей, динамику взаимодействия составляющих частиц, взаимное влияние и взаимопревращение компонентов. Супрамолекулярная химия использует законы органической синтетической химии для получения компонентов супрамолекулярных ансамблей, координационную химию комплексов, физическую химию для изучения взаимодействий компонент, а также понятия и законы биохимии для рассмотрения функционирования супрамолекулярных ансамблей. Со времени своего возникновения (1978 г.) супрамолекулярная химия выделилась как самостоятельный предмет со своими объектами, понятиями, постоянно расширяющимся кругом задач. К настоящему времени выработан специфический язык, описывающий понятия супрамолекулярной химии. Существует ряд важнейших задач, развитию которых способствует супрамолекулярная химия. Так, например, одной из таких задач является разработка высокоэффективных селективных реагентов и катализаторов. Знание того, какими замечательными свойствами обладают природные катализаторы и ферменты, служит мощным стимулом для создания их синтетических аналогов из простых молекул с использованием законов супрамолекулярной химии. Дизайн и синтез молекул-рецепторов, способных к селективному связыванию органических и неорганических 5 субстратов за счёт супрамолекулярного комплексообразования, привело к осуществлению селективного транспорта ионов через мембраны. В настоящее время получены и изучены супрамолекулярные системы, в которых происходит эффективный перенос энергии. Известны молекулярные системы, работающие как фотонные преобразующие устройства. Получены также молекулярные провода и каналы, по которым осуществляется транспорт электронов или ионов. Активно разрабатываются также переключающие устройства, используемые в генерации, обработке, передаче и регистрации сигналов. Таким образом, исследования супрамолекулярной химии являются важнейшими для разработки новых технологий катализа, создания сенсоров различного типа, в синтезе новых лекарственных препаратов, оптических устройств и при получении новых миниатюрных приборов для записи и хранения информации.

## **Тема 7. Спектральные характеристики каликсаренов..**

### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

ИК-, ЯМР- и масс-спектры каликсаренов. Конформационно подвижные и конформационно жесткие каликсарены. Гетерокаликсарены. В ИК-спектрах каликсаренов есть валентные колебания ОН-групп в области 3200 см<sup>-1</sup>. В УФ-спектрах имеется полоса поглощения при 280-288 нм, при увеличении количества ароматических ядер происходит увеличение интенсивности этой полосы. ЯМР-спектроскопия является весьма информативным методом. Показано, что этим методом можно доказать цикличность структуры. Спектры линейных аналогов являются сложными по структуре. Спектры каликсаренов имеют небольшой набор сигналов вследствие высокой симметричности данных соединений. В масс-спектре каликсаренов также обнаружены доказательства циклической структуры: линейный изомер распадается на отдельные фенольные фрагменты, при распаде каликсарена прежде всего происходит отщепление заместителей. Форма циклического каликсарена напоминает вазу, когда все ареновые фрагменты расположены в одном направлении. Однако при определенных обстоятельствах возможно нарушение симметричности структуры, например, когда объёмные заместители не могут располагаться вблизи друг друга. Существование формы вазы объясняется наличием сильных водородных связей между гидроксильными группами нижнего обода каликсарена. Исследования с использованием ЯМР-спектроскопии при пониженной температуре позволили зафиксировать существование четырёх дискретных форм каликсарена: конус, частичный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат

## **Тема 8. Конформация каликсаренов.**

### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

Конформационно подвижные и конформационно жесткие каликсарены. Гетерокаликсарены.

## **Тема 9. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла.**



**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла. О-алкилирование, О-ацилирование. Моно-, ди-, три- и тетраэтерефикация каликс[4]арена.

**Тема 10. О-алкилирование, О-ацилирование.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

О-алкилирование, О-ацилирование. Моно-, ди-, три- и тетраэтерефикация каликс[4]арена. 1,3- и 1,2-бифункционализация каликс[4]арена.

**Тема 11. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла. Нитропроизводные каликсаренов. п-сульфonatoкаликс[4]арены. Ипсо-атака. Восстановление нитросоединений

**Тема 12. Ипсо-замещение п-трет-бутилкаликс[4]арена.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Ипсо-атака. Восстановление нитросоединений. Наиболее важной реакцией ароматических нитросоединений является восстановление их до первичных аминов. Эта реакция была открыта в 1842 году Н.Н.Зининым, который впервые восстановил нитробензол до анилина действием сульфида аммония. В настоящее время для восстановления нитрогруппы в аренах до аминогруппы в промышленных условиях применяется каталитическое гидрирование. В качестве катализатора используют медь на силикагеле в качестве носителя. Катализатор готовят нанесением карбоната меди из суспензии в растворе силиката натрия и последующим восстановлением водородом при нагревании. Выход анилина над этим катализатором составляет 98 %. Иногда в промышленном гидрировании нитробензола до анилина в качестве катализатора используют никель в комбинации с оксидами ванадия и алюминия. Такой катализатор эффективен в интервале 250-300о и легко регенерируется при окислении воздухом. Выход анилина и других аминов составляет 97-98 %. Восстановление нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием бензольного кольца. По этой причине для получения ароматических аминов избегают использовать в качестве катализаторов платину, палладий или никель Ренея. Другим методом восстановления нитросоединений является восстановление металлом в кислой или щелочной среде. Восстановление нитрогруппы до аминогруппы происходит в несколько стадий, последовательность которых сильно различается в кислой и щелочной среде. Рассмотрим последовательно процессы, протекающие при восстановлении нитросоединений в кислой и щелочной среде. При восстановлении в кислой среде в качестве восстановителя применяют железо, олово, цинк и соляную кислоту. Эффективным восстановителем нитрогруппы является хлорид олова (II) в соляной кислоте. Этот реагент особенно эффективен в тех случаях, когда в ароматическом нитросоединении есть другие функциональные группы : СНО, СОR, СООR и др., чувствительные к действию других восстановителей.

**Тема 13. Электрофильное замещение свободного п-положения каликс[4]арена.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Тиакаликс[4]арен в отличие от обычного каликс[4]арена обладает большим размером макроциклического кольца и, как следствие, более слабой циклической системой водородных связей гидроксильных групп нижнего обода. Это обуславливает большую конформационную подвижность тиакаликс[4]аренового макроциклического кольца по сравнению с классическим каликс[4]ареном. Эти свойства макроцикла позволяют достаточно легко получать тетрафункционализированные по нижнему ободу тиакаликс[4]арены в различных конфигурациях (конус, частичный конус, 1,3-альтернат). Благодаря этому п-трет-бутилтиакаликс[4]арен является удобной платформой для создания предорганизованных трехмерных рецепторных структур.

**Тема 14. Тиакаликс[4]арены.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Синтез, строение и химическая модификация тиакаликс[4]арена. Конфигурации конус, частичный конус, 1,3-альтернат.

**Тема 15. Тетразамещенные производные тиакаликс[4]арена.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Алкилированием фенольных гидроксильных макроциклов в присутствии основания могут быть получены производные тиакаликс[4]арена, содержащие различные функциональные группы по нижнему ободу. Варьирование условий проведения реакции приводит к образованию как различных конформеров тетраалкилированного тиакаликс[4]арена, так и частично алкилированных производных.

#### **Тема 16. Частично функционализированные по нижнему ободу и смешанные тиакаликс[4]арены.**

##### **практическое занятие (4 часа(ов)):**

Изучение тиакаликс[4]аренов показало их богатый синтетический потенциал, реализуемый с помощью функционализации гидроксильных групп нижнего обода, арильных фрагментов макроцикла и мостиковых атомов серы. Модификация нижнего обода макроцикла позволяет не только синтезировать частично и тетразамещенные производные, но и может быть использована для получения четырех различных стереоизомеров - конус, частичный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат

#### **Тема 17. Гетеро-функционализированные тиакаликс[4]арены.**

##### **практическое занятие (4 часа(ов)):**

Гетерофункционализированные по нижнему ободу п-третбутилтиакаликс[4]арены: синтез, пространственная структура и рецепторные свойства по отношению к биологически значимым анионам

#### **Тема 18. Бискаликсарены.**

##### **практическое занятие (4 часа(ов)):**

Бискаликсарены. Линейные олигомеры. Циклические олигомеры. Каликс-дендримеры.

### **4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)**

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
9.	Тема 9. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла.	7	9	подготовка к контрольной работе	15	контрольная работа
17.	Тема 17. Гетеро-функционализированные тиакаликс[4]арены.		17	подготовка к контрольной работе	15	контрольная работа
	Итого				30	

### **5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения**

Компьютерные презентации лекций.

### **6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов**

**Тема 1. Номенклатура, синтез и идентификация каликсаренов.**

**Тема 2. Реакции конденсации.**

**Тема 3. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе.**

**Тема 4. Конденсация гетероциклических соединений с альдегидами.**

**Тема 5. Физические свойства каликсаренов.**

**Тема 6. Будущее химии каликсаренов: проблемы и перспективы.**

## **Тема 7. Спектральные характеристики каликсаренов..**

## **Тема 8. Конформация каликсаренов.**

## **Тема 9. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Номенклатура, синтез и идентификация каликсаренов. Реакции конденсации. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе. Конденсация гетероциклических соединений с альдегидами. Физические свойства каликсаренов. Будущее химии каликсаренов: проблемы и перспективы. Спектральные характеристики каликсаренов. Конформация каликсаренов. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла.

## **Тема 10. О-алкилирование, О-ацилирование.**

## **Тема 11. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла.**

## **Тема 12. Ипсо-замещение п-трет-бутилкаликс[4]арена.**

## **Тема 13. Электрофильное замещение свободного п-положения каликс[4]арена.**

## **Тема 14. Тиакаликс[4]арены.**

## **Тема 15. Тетразамещенные производные тиакаликс[4]арена.**

## **Тема 16. Частично функционализированные по нижнему ободу и смешанные тиакаликс[4]арены.**

## **Тема 17. Гетеро-функционализированные тиакаликс[4]арены.**

контрольная работа , примерные вопросы:

О-алкилирование, О-ацилирование. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла. Ипсо-замещение п-трет-бутилкаликс[4]арена. Электрофильное замещение свободного п-положения каликс[4]арена. Тиакаликс[4]арены. Тетразамещенные производные тиакаликс[4]арена. Частично функционализированные по нижнему ободу и смешанные тиакаликс[4]арены. Гетеро-функционализированные тиакаликс[4]арены.

## **Тема 18. Бискаликсарены.**

### **Итоговая форма контроля**

зачет (в 7 семестре)

Примерные вопросы к зачету:

Вопросы к зачету

1. Арен-альдегидная конденсация. Конденсация п-замещенных фенолов и формальдегида при основном катализе.
2. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе. Конденсация алкилбензолов с формальдегидом при кислотном катализе.
3. Конденсации гетероциклических соединений с альдегидами при кислотном катализе. Прочие конденсации с участием формальдегида.
4. Синтез Хейса-Хантера-Каммерера. Синтез Бемера-Чхима-Каммерера. Синтез Мошфеха, Хакимелахи и др. Синтез Ноу и Гютше. Оксакаликсарены.
5. Форма каликсаренов. Температура плавления каликсаренов. Растворимость каликсаренов. ИК-спектры каликсаренов.
6. ЯМР-спектры каликсаренов. Масс-спектры каликсаренов. Конформационно подвижные каликсарены. Конформационно жесткие каликсарены. Гетерокаликсарены.
7. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла. О-алкилирование, О-ацилирование.
- 8.Mono-, ди-, три- и тетраэтерификация каликс[4]арена. 1,3- и 1,2-бифункционализация каликс[4]арена.
9. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла. Ипсо-замещение п-трет-бутилкаликс[4]арена. Электрофильное замещение свободного п-положения каликс[4]арена.
10. Галогенирование каликсаренового цикла. Нитрование каликсаренового цикла. Простые и сложные эфиры каликсаренов.



Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Компьютерный проектор.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 04.05.01 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Органическая химия .

Автор(ы):

Стойков И.И. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Евтюгин Г.А. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.