



УТВЕРЖДАЮ:

Председатель приемной комиссии,  
ректор

С.М. Косенок

«17» января 2025 г.

## ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

### 1. Естественные науки

Шифр и наименование области науки

### 1.4. Химические науки

Шифр и наименование области науки

### Химические

Наименование отраслей науки, по которым присуждаются ученые степени

### Очная

Форма обучения

Составители программы:

Таныкова Н.Г., канд. хим. наук

Сутормин О.С., канд. биол. наук

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры химии «24» декабря 2024 года, протокол № 19

Заведующий кафедрой,  
канд. биол. наук

Сутормин О.С.

## Содержание

1. Общие положения .....	4
2. Особенности проведения вступительного испытания в форме собеседования по научной специальности .....	4
3. Особенности проведения вступительного испытания в форме устного экзамена по специальной дисциплине .....	6
4. Содержание программы .....	7
5. Вопросы для подготовки к вступительным испытаниям .....	19
6. Рекомендованная литература .....	28
Приложение .....	30

## 1. Общие положения

Вступительные испытания на группы научных специальностей по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (далее – программы аспирантуры) проводятся с целью определения уровня теоретической подготовки и выявления склонности поступающего к научно-исследовательской деятельности.

Программа вступительных испытаний содержит описание процедуры, особенности проведения вступительных испытаний в форме собеседования и в форме устного экзамена, перечень вопросов для подготовки к экзамену, критерии оценки ответов поступающих, а также рекомендуемую литературу для подготовки.

Программы вступительных испытаний формируются на основе федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по программам специалитета и (или) программам магистратуры.

Организация и проведение вступительных испытаний осуществляется в соответствии с Правилами приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре, принятыми Ученым советом СурГУ, утвержденными ректором СурГУ и действующими на текущий год поступления в аспирантуру.

Вступительные испытания в аспирантуру СурГУ проводятся на русском языке.

Для приема вступительных испытаний на группы научных специальностей по программам аспирантуры по каждой группе формируются экзаменационные и апелляционные комиссии.

Вступительные испытания проводятся экзаменационной комиссией в соответствии с утвержденным расписанием.

Пересдача вступительных экзаменов не допускается.

Поступающие сдают следующие вступительные испытания по дисциплине, соответствующей группе научных специальностей программы аспирантуры в соответствии с СТО-2.5.5 «Положение о вступительных испытаниях», в следующих формах:

- собеседование по научной специальности;
- устный экзамен по специальной дисциплине.

## 2. Особенности проведения вступительного испытания в форме собеседования по научной специальности

Собеседование по научной специальности проводится с поступающими, которые обязательно предоставляют экзаменационной комиссии непосредственно на вступительное испытание мотивационное письмо по форме, представленной в Приложении.

Мотивационное письмо содержит следующие обязательные структурные элементы:

1. Обоснование выбора научной специальности.
2. Цели подготовки и защиты кандидатской диссертации по выбранной научной специальности.
3. Научный задел по теме предполагаемого диссертационного исследования (с приложением артефактов по желанию поступающего – научных статей, апробации результатов научных исследований и т.п.).
4. Мотивация к проведению самостоятельных научных исследований.

Результат вступительного испытания в форме собеседования по научной специальности оценивается по 50-балльной шкале.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания в форме собеседования по научной специальности, составляет 17 баллов.

Шкала оценивания ответов поступающих:

- от 0 до 16 (шестнадцать) баллов – мотивационное письмо представлено, но не содержит все обязательные элементы. Подготовленность поступающего в аспирантуру низко оценена комиссией. Научный задел по предполагаемой теме диссертации в рамках выбранной научной специальности отсутствует. В ходе собеседования установлены: низкая или отсутствующая мотивация поступающего к подготовке и защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в период освоения программы аспирантуры;

- от 17 (семнадцать) до 33 (тридцать три) баллов – мотивационное письмо содержит все обязательные элементы. Поступающий имеет научный задел по предполагаемой теме диссертационного исследования в рамках выбранной научной специальности, что подтверждается его научными публикациями или иными представленными артефактами. В ходе собеседования установлены: высокая степень подготовленности к проведению самостоятельных научных исследований, мотивированности поступающего к подготовке и защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в период освоения программы аспирантуры.

- от 34 (тридцать четыре) до 50 (пятьдесят) баллов – мотивационное письмо содержит все обязательные элементы, каждый из которых развернуто и обоснованно раскрыт поступающим. Подготовленность поступающего в аспирантуру высоко оценена комиссией (в том числе на основании анализа представленных научных статей или иных индивидуальных достижений) по выбранной научной специальности. В ходе собеседования установлены: высокая степень мотивированности поступающего к подготовке и защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в период освоения программы аспирантуры; наличие научного задела по теме планируемого исследования; способность участия в грантовой работе, в коллективных исследовательских проектах.

### 3. Особенности проведения вступительного испытания в форме устного экзамена по специальной дисциплине

Вступительное испытание по специальной дисциплине проводится в форме устного экзамена в соответствии с содержанием программы и перечнем вопросов, установленных программой вступительных испытаний.

В начале проведения вступительного испытания в форме устного экзамена по дисциплине, соответствующей научной специальности, организаторами выдаются поступающим экзаменационные билеты и листы для ответов.

Экзаменационный билет включает 3 вопроса, 1 и 2 из которых – из перечня вопросов для подготовки (п. 5 данной программы), 3 – по теме предполагаемого диссертационного исследования.

Для подготовки к ответу по билету отводится не менее 60 (шестидесяти) минут.

На собеседование по билету с одним поступающим отводится не более 30 (тридцати) минут, в течение которых поступающему членами комиссии могут быть заданы дополнительные вопросы в соответствии с программой вступительных испытаний.

Результаты вступительного испытания в форме устного экзамена по специальной дисциплине оцениваются по 50-балльной шкале.

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания в форме устного экзамена по специальной дисциплине, составляет 13 баллов.

Шкала оценивания ответов поступающих:

- от 0 до 12 (двенадцать) – содержание основных положений теоретического вопроса экзаменационного билета не раскрыто, поступающий показал фрагментарные знания (или их отсутствие); ответы на дополнительные вопросы комиссии не получены; поступающим допускаются грубые языковые (фонетические, лексические, грамматические, стилистические) ошибки в речи;

- от 13 (тринадцать) до 25 (двадцать пять) баллов – содержание основных положений теоретического вопроса экзаменационного билета раскрыто частично; поступающий обладает знаниями только основного материала; нарушена логика построения ответа, выводы и обобщения не обоснованы; ответы на дополнительные вопросы комиссии даны не полностью;

- от 26 (двадцать шесть) до 38 (тридцать восемь) баллов – содержание основных положений теоретического вопроса экзаменационного билета раскрыто; поступающий знает и владеет теоретико-методическим аппаратом, но содержатся отдельные пробелы; ответ построен логично, выводы и обобщения обоснованы; даны развернутые ответы на дополнительные вопросы;

- от 39 (тридцать девять) до 50 (пятьдесят) баллов – содержание основных положений теоретического вопроса экзаменационного билета

изложено полно; поступающий демонстрирует глубокие знания и владение теоретико-методическим материалом; ответ построен логично, в нем присутствуют обоснованные выводы и обобщения; даны развернутые и обоснованные ответы на дополнительные вопросы.

#### 4. Содержание программы

##### *Научная специальность 1.4.4. Физическая химия*

##### Раздел 1. Основы химической термодинамики

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы и их свойства. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях и общая проблема уравнения состояния. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно – Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах.

Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнения Максвелла. Использование уравнения Максвелла для вывода различных термодинамических соотношений.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Условия равновесия и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца и его роль в химии. Работа и теплота химического процесса.

Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. Равновесие в поле внешних сил. Полные потенциалы. Химический потенциал

идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

## Раздел 2. Химические и адсорбционные равновесия

Химическое равновесие, различные виды констант равновесия и связь между ними. Химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах. Термодинамический вывод закона действия масс. Химическая переменная.

Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Понятие о химическом сродстве. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий.

Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнения изобары и изохоры реакции, их термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах.

Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Вид адсорбции. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и условия применимости. Адсорбция из растворов. Гиббсовская адсорбция.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра–Эмета–Теллера (БЭТ). Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов

## Раздел 3. Растворы

Определение растворов. Термодинамическая устойчивость растворов. Растворы насыщенные, ненасыщенные, концентрированные, пересыщенные. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Неидеальные растворы и их свойства. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Зонная плавка и ее практические применения. Осмотические явления. Уравнения Вант-



Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Общее рассмотрение коллигативных свойств растворов.

Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Уравнения Гиббса – Дюгема, Гиббса-Дюгема-Маргулеса.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния. Законы Гиббса – Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства. Экстракция. Закон распределения Нернста.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Двухкомпонентные системы. Различные диаграммы состояния двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

#### Раздел 4. Электрохимия

Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Развитие представлений о строении растворов электролитов. Основные положения теории Аррениуса, недостатки теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион- дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая – Хюккеля. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая – Хюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Неравновесные явления в растворах электролитов. Потoki диффузии и миграции. Формула Нернста – Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая – Хюккеля – Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая – Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса – Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей: электроды 1-го, 2-го и 3-го рода; окислительно-восстановительные и ион-селективные электроды; физические, химические и концентрационные цепи. Термодинамика гальванического элемента. Применение уравнения Гиббса - Гельмгольца к электрохимическим системам. Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции; коэффициентов активности и чисел переноса.

Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Двойной электрический слой и его роль и кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности – уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гун – Чапмена – Грэма: сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая – Хюккеля.

Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы. Термодинамические и кинетические аспекты их работы. Причины саморазряда.

Раздел 5. Основы статистической термодинамики.

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые пространства. Функция распределения Максвелла — Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и макроканонического ансамблей. Основные постулаты статистической термодинамики

Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций — внутренней энергии, энтропии,

энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства.

Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем.

#### Раздел 6. Кинетика химических реакций

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение константы скорости и порядка реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования  $\text{HBr}$ . Молекулярность элементарных реакций.

Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса. «Эффективная» и «истинная» энергии активации.

Необратимые реакции первого, второго и третьего порядков. Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения.

Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Необратимые последовательные реакции первого порядка. Кинетическая задача о двухстадийной необратимой последовательной реакции первого порядка и ее решение. Точное и приближенное решения для концентрации промежуточного продукта. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Метод квазистационарных концентраций.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования  $\text{HBr}$ .

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере взаимодействия водорода с кислородом. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения. Тепловой взрыв и условия воспламенения на третьем пределе.

Реакции в потоке. Типы реакторов и их свойства. Скорость реакций в реакторе идеального вытеснения. Общее уравнение для стационарной скорости реакции в реакторе идеального смешения. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция).

Теория активных соударений для бимолекулярных реакций. Уравнение Траутца - Льюиса. Стерический множитель. Сечение соударения. Энергия активации. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для элементарных актов химических превращений. Определение пути реакции, энергетического барьера. Понятие активированного комплекса (или переходного состояния). Координата реакции.

Теория активированного комплекса (переходного состояния) - ТАК. Понятие активированного комплекса и его свойства. Истинная энергия активации элементарной реакции, энергия активации на ППЭ. Допущения, используемые при построении теории. Статистический вывод основного уравнения ТАК. Интерпретация стерического множителя. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь.

Термодинамический аспект основного уравнения теории активированного комплекса (переходного состояния). Определение скорости реакции в общем виде и запись основного соотношения. Свободная энергия и энтропия активации. Опытная и истинная энергии активации и их взаимосвязь.

Константы скорости бимолекулярных процессов. Расчеты константы скорости по теории активированного комплекса и теории активных соударений. Расчеты стерического множителя. Бимолекулярные реакции в растворах, их стерические множители и энергии активации. Диффузия в растворах. Формула Смолуховского и диффузионная кинетика. Клеточный эффект и проблема зависимости скорости реакции от вязкости растворителя. Электростатические эффекты в растворах. Применение теории активированного комплекса и формула Бренстеда - Бьеррума.

Мономолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса к мономолекулярным реакциям. Области соответствия и несоответствия опытным данным. Применение теории активных соударений к описанию мономолекулярных реакций. Кинетические особенности

мономолекулярных реакций и их описание схемой Линдемана. Недостаточность схемы Линдемана и ее современное изложение. Поправка Хиншельвуда и ее недостаточность. Поправка Касселя. Понятие о теории РРKM (качественно).

Тримолекулярные реакции. «Истинные» тримолекулярные процессы и реакции третьего порядка. Тримолекулярные реакции и их свойства. Реакции третьего порядка без тримолекулярных стадий. Отрицательный температурный коэффициент и его различные объяснения. Вычисление фактора соударений для тримолекулярных реакций.

Кинетика фотохимических реакций. Фотохимические реакции и параметры элементарных первичных процессов. Законы фотохимии. Кинетическая схема Штерна - Фольмера как пример определения элементарных констант из опытных фотохимических данных.

Кинетика гетерогенных реакций. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии. Кинетика топохимических реакций

#### Раздел 7. Катализ.

Определение катализа. Основные понятия и применения катализа, определения и классификации. Основные механизмы каталитических реакций. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Сверхкислоты, супероснования и их свойства. Свойства «жестких» и «мягких» кислот Льюиса. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его следствия. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Специфический и общий основной катализ, нуклеофильный и электрофильный катализ. Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства.

Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы. Каталитическое окисление этилена комплексными соединениями палладия.

Ферментативный катализ. Общие сведения о кинетике и механизмах ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным и неконкурентным ингибированием. pH – зависимость кинетических постоянных. Температурная зависимость кинетических постоянных. Субстратная специфичность ферментов. Активные и адсорбционные центры ферментов. Общие сведения о механизмах ферментативных реакций.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явления

отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Энергия активации каталитических реакций.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Различные макрокинетические режимы реакции. Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности. Внутренняя диффузия и диффузионное торможение. Влияние размера гранул и диаметра пор катализатора. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

#### *Научная специальность 1.4.9. Биоорганическая химия*

Раздел 1 - Аминокислоты, белки, пептиды. Структура и функции пептидов и белков

Аминокислоты. Номенклатура, строение. Генетически кодируемые аминокислоты. Оптическая изомерия  $\alpha$ -аминокислот. Кислотно-основные свойства. Химические свойства: реакции  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -карбоксильной группы, функциональных групп боковых цепей. Методы синтеза аминокислот.

Пептиды. Природа пептидной связи. Гомодетные и гетеродетные пептиды, депсипептиды. Линейные и циклические пептиды.

Структура и функция биологически активных пептидов. Биосинтез пептидов. Пептидные гормоны и рилизинг-факторы. Нейропептиды. Представление о пептидах нейротрансмиттерах, нейромодуляторах, коннекторах. Иммуноактивные пептиды. Пептидные токсины и антибиотики. Пептиды как лекарственные средства.

Химический синтез пептидов. Методы защиты функциональных групп. Создание пептидной связи: методы смешанных ангидридов, активированных эфиров, карбодиимидный и карбоксиангидридный методы конденсации. Представление о блочном и ступенчатом синтезе пептидов. Проблема рацемизации. Твердофазный синтез пептидов.

Первичная структура белков. Общая стратегия определения структуры белков. Анализ аминокислотного состава. Определение N- и C-концевых аминокислотных остатков. Фрагментация полипептидной цепи. Ферментативные методы гидролиза. Ограниченный протеолиз. Химические методы расщепления полипептидной цепи.

Последовательная деградация пептидов по методу Эдмана с идентификацией фенилтиогидантоинов и дансиламинокислот. Определение аминокислотной последовательности белка с помощью жидкофазного, твердофазного и газофазного секвенаторов. Анализ расположения сульфгидрильных групп и дисульфидных связей. Использование масс-спектрометрии при определении первичной структуры пептидов.

Химическая модификация белков. Задачи, решаемые с помощью химической модификации. Основные реакции функциональных групп белков.

Бифункциональные реагенты. Введение флуоресцентных, спиновых и фотоаффинных меток. Посттрансляционная модификация белков.

Пространственная структура белков. Электронное строение и конфигурация пептидной связи. Углы  $\varphi, \psi, \omega$ . Карты Рамачандрана. Типы взаимодействий, определяющие пространственную структуру полипептидов. Связь пространственной структуры белка с последовательностью аминокислотных остатков.

Вторичная структура пептидов и белков.  $\alpha$ -спираль,  $\beta$ -структура,  $\beta$ -изгиб, другие типы регулярных структур полипептидной цепи. Круговой дихроизм и дисперсия оптического вращения как методы определения вторичной структуры. Сверхвторичная структура белков. Понятие о доменах.

Третичная структура белков. Рентгеноструктурный анализ как метод изучения пространственного строения белков. Ядерный магнитный резонанс как метод исследования конформации пептидов и белков в растворах. Денатурация и ренатурация.

Четвертичная структура белков. Примеры субъединичных структур. Методы исследования четвертичной структуры.

Биологическая роль белков. Ферменты. Классификация. Представление о биокатализе. Принципы ферментативной кинетики. Факторы, влияющие на скорость ферментативных реакций. Понятие об активном центре. Фермент-субстратный комплекс. Белки-гормоны. Механизм действия пептиднобелковых гормонов. Структура и свойства аденилатциклазной системы. Инсулин, гормоны роста.

Защитные белки. Иммуноглобулины. Антигены тканевой совместимости. Система комплемента. Медиаторы иммунного ответа: интерфероны, цитокины.

Белки системы гемостаза. Система свертывания крови. Интегрины. Антикоагулянты и фибринолитики.

Двигательные и структурные белки. Белки мышц и соединительных тканей. Актинмиозиновый комплекс. Тропонины. Коллаген.

Рецепторные белки. Бактериородопсин. Зрительный родопсин. Ацетилхолиновый рецептор постсинаптических мембран. Транспортные белки. АТФазы.

Белки-токсины микробного и растительного происхождения. Зоотоксины. Нейротоксины как инструменты изучения механизмов нервной проводимости.

Раздел 2 - Нуклеотиды и нуклеозиды. Нуклеиновые кислоты

Номенклатура нуклеиновых кислот и их компонентов.

Гетероциклические основания нуклеиновых кислот: структура, физические и химические свойства.

Кислотно-основные свойства гетероциклических оснований нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов. Заряды молекул в зависимости от pH.

Реакции нуклеиновых оснований в составе нуклеиновых кислот с химическими реагентами (гидразином, бисульфитом, четырёхокисью осмия, альдегидами, карбодиимидами, диметилсульфатом, азотистой кислотой, галоидами). Стабильность N-гликозидных связей.

Углеводные компоненты нуклеиновых кислот: структура, стереохимия и химические свойства (ацилирование, алкилирование, окисление).

Первичная структура полинуклеотидных цепей. 3'-5' фосфодиэфирная связь. Химическая неравноценность 3'- и 5'-концевых групп.

Различие структур и свойств РНК и ДНК. Различия в реакционной способности этих молекул. Конформации мономеров в составе нуклеиновых кислот. Понятие о торсионных углах.

Двухцепочечные нуклеиновые кислоты. Пары оснований, полярность и комплементарность цепей. Вторичная структура ДНК. Различные формы двухцепочечных молекул, их конформационные характеристики и взаимные переходы. Денатурация и ренатурация двуспиральных структур.

Одноцепочечные нуклеиновые кислоты. Представление о вторичной и третичной структуре тРНК и высокомолекулярных РНК. Химические и ферментативные методы изучения вторичной структуры рибонуклеиновых кислот.

Ферменты, используемые для исследования нуклеиновых кислот. Фосфомоно- и диэстеразы, экзо- и эндонуклеазы, полимеразы, полинуклеотидкиназы и лигазы. Специфичность к типу углевода, к последовательностям и ко вторичной структуре.

Определение первичной структуры нуклеиновых кислот. Мечение 3'- и 5'- концевых групп. Метод Максама-Гилберта и его химические основы. Метод Сенгера с использованием матричного синтеза и терминаторов. Определение последовательности РНК. Блочный принцип определения последовательности полинуклеотидов.

Химический синтез нуклеиновых кислот. Фосфоди- и триэфирные методы в растворе и на полимерах. Методы, основанные на использовании соединений трехвалентного фосфора (амидофосфитный, Н-фосфонатный). Защитные группы и конденсирующие реагенты. Методы снятия защитных групп. Очистка конечного продукта. Синтез полинуклеотидов с использованием ферментов. Сайт- направленный мутагенез для исследования функций нуклеиновых кислот и белков.

Репликация ДНК и экспрессия генетической информации. Механизмы репликации. Регуляция транскрипции. Посттранскрипционные превращения эукариотической мРНК. Трансляция - основные этапы, механизмы, регуляция.

Общее представление о генной инженерии. Системы вектор-хозяин. Способы создания рекомбинантных ДНК и их введения в клетку. Методы селекции и скрининга рекомбинантных клонов. Методы получения ДНК для клонирования: выделение и фрагментация геномной ДНК, обратная транскрипция, химический синтез. Ферменты, используемые в генной инженерии.



### Раздел 3 -Углеводы и гликоконъюгаты

Биологическая роль и специфические функции углеводов. Основные типы углеводов и углеводосодержащих полимеров, встречающиеся в природе: гликопротеины, гликофинголипиды, полисахариды, протеогликаны.

Моносахариды. Строение и стереохимия. Циклические формы. Стереохимия аномерного центра. Конформации открытых и циклических форм. Химические свойства моносахаридов.

Олиго- и полисахариды. Синтез и химические свойства гликозидов. Методы установления строения олигосахаридов (ЯМР-спектроскопия; масс-спектрометрия; химические, энзиматические и комбинированные подходы). Общие принципы установления строения полисахаридов. Углевод содержащие биополимеры. Гликопротеины: строение и основные функции. Методы установления структуры, типы углеводных N- и O-цепей, понятие «сайт гликозилирования».

Углеводные цепи гликофорина, IgG, овальбумина, муцинов. Основы биосинтеза N-цепей гликопротеинов.

Типы углеводных цепей гликофинголипидов; ганглиозиды.

Полисахариды животных, растительных и бактериальных клеток; липополисахариды бактерий.

Лектины: общее представление, лектин гепатоцитов, селектины.

Гликозидазы и гликозилтрансферазы: типы, специфичность, функции.

### Раздел 4 - Липиды. Биологические мембраны

Строение, классификация и физико-химические свойства липидов. Методы исследования и синтеза.

Жирные кислоты и неполярные липиды - строение, функции, биосинтез. Холестерин, липопротеины крови.

Гликолипиды и фосфолипиды - строение, биосинтез, биологическая роль. Физиологически активные липиды: простагландины и родственные соединения, фактор активации тромбоцитов, липиды- вторичные мессенджеры.

Строение биологических мембран. Компоненты мембран, их взаимодействие. Мембранные белки - периферические и интегральные.

Мембранный транспорт, пассивный и активный. Искусственные мембраны: монослойные, плоские бислойные; липосомы (везикулы).

Организация и функционирование в мембранах белковых ансамблей. Генерирование зрительного сигнала. Цитохром-с-оксидазный комплекс. Рецепторные системы в мембранах.

### Раздел -5 Низкомолекулярные биорегуляторы

Алкалоиды. Группа алкалоидов опиума. Понятие об опиоидных рецепторах и их эндогенных лигандах. Тропановые алкалоиды: группы кокаина и атропина. Обезболивающие и снотворные лекарственные препараты. Наркотики и галлюциногены. Психотропные средства фенотиазиновой группы. Транквилизаторы бензодиазепинового ряда и природные лиганды их

рецепторов -  $\beta$ -карболиновые алкалоиды. Тубокурарин и синтетические миорелаксанты. Хинные алкалоиды и алкалоиды пуринового ряда.

Антибиотики. Пенициллины, цефалоспорины и родственные антибиотики. Представление о механизме биосинтеза бактериальной клеточной стенки и механизме действия пенициллинов. Тетрациклины - структура и механизм антимикробного действия. Антибиотики, как инструменты изучения биосинтеза белка: основные этапы этого биосинтеза и связанные с ними антибиотики. Представление о биосинтезе нуклеиновых кислот и влияющих на него антибиотиках.

Витамины. Водорастворимые и жирорастворимые витамины. Витамины и коферменты. Витамины А, В1 и В6. Витамин В9 и его антагонисты: сульфамиды, метотрексат. Витамин С - биологическая роль и промышленное получение.

Терпены. Номенклатура и биосинтез терпенов. Природные биологически активные терпеноиды и лекарственные препараты терпеноидной природы.

Стероиды. Биосинтез и функциональная роль. Структура и биологическое значение основных представителей стероидных гормонов. Особенности рецепции стероидных гормонов.

Нейромедиаторы и гормоны - производные аминокислот. Строение и функциональная роль. Представление о передаче нервного импульса. Вторичные мессенжеры.

Токсины. Микотоксины. Токсины синезелёных водорослей. Токсины земноводных и рыб. Использование токсинов в биоорганической химии и нейрофизиологии.

Феромоны и гормоны насекомых. Феромоны и половые аттрактанты насекомых. Ювенильные гормоны насекомых.

Фитогормоны и другие регуляторы растений. Пестициды. Инсектициды и гербициды. Суперэкоксиканты ряда диоксина.

Раздел 6- Физико-химические методы выделения и исследования биологически активных соединений.

Основные методические приёмы, используемые в процессе выделения биомолекул. Способы разрушения тканей и клеток, высаливание, диализ, ультрафильтрация, лиофилизация. Свойства биомолекул, определяющие методы их разделения. Седиментационные методы. Основные понятия теории центрифугирования. Выбор метода и способа центрифугирования для решения конкретной экспериментальной задачи. Экстракция как метод выделения. Коэффициент распределения. Экстракция органическими растворителями и детергентами.

Электрофоретические методы. Свойства биомолекул, определяющие их разделение методами электрофореза. Электрофорез в гелях. Электрофорез в присутствии ДДС-Na. Изоэлектрическое фокусирование. Двумерный электрофорез. Высоковольтный электрофорез.

Теоретические основы хроматографии. Пути оптимизации хроматографического процесса. Особенности высокоэффективной жидкостной хроматографии. Основные хроматографические методы и области их применения. Адсорбционная хроматография. Распределительная хроматография. Обратнофазная хроматография. Ионообменная хроматография. Хроматофокусирование. Гель-проникающая хроматография. Биоспецифичная хроматография.

Использование методов электрофореза и хроматографии для анализа чистоты полученных препаратов, изучения физико-химических характеристик биомолекул.

Спектральные методы и отвечающие им области электромагнитного излучения.

Масс-спектрометрия. Способы ионизации органических молекул. Область применения масс-спектрометрии.

## 5. Вопросы для подготовки к вступительным испытаниям

### *Научная специальность 1.4.4. Физическая химия*

1. Основные понятия химической термодинамики. Термодинамические свойства и классификация систем. Термическое равновесие системы (нулевой закон термодинамики). Постулат о равновесии. Термодинамические переменные. Интенсивные и экстенсивные величины. Функции состояния и уравнения состояния. Температура. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Виральные уравнения состояния.

2. Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах.

3. Первое начало термодинамики, внутренняя энергия, теплота и работа. Применение его к различным процессам. Закон Гесса и его следствия. Термохимия. Тепловые эффекты реакций, теплоты образования и теплоты сгорания веществ. Закон Кирхгоффа. Теплоемкость. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Зависимость теплоемкости от температуры. Истинная и средняя теплоемкости.

4. Второй закон термодинамики, его различные формулировки и их взаимосвязь. Понятие энтропии. Изменение энтропии при различных обратимых процессах и вычисление энтропии из опытных данных. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Обоснования второго закона термодинамики.

5. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование для вывода

различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

6. Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Критерии самопроизвольного и не самопроизвольного протекания процессов.

7. Третий закон термодинамики, теорема Нернста, постулат Планка. Стандартные термодинамические функции вещества.

8. Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния  $F$ ,  $G$ . Запись для них фундаментальных уравнений. Соотношения Максвелла и вывод с их помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

9. Критерии термодинамического равновесия систем и самопроизвольности протекания процессов. Фазовые и химические равновесия.

10. Уравнение изотермы химической реакции. Константа химического равновесия. Влияние температуры и давления на химическое равновесие. Уравнение изобары и изохоры химической реакции. Принцип смещения равновесия.

11. Химическое равновесие гетерогенных химических реакций. Постулат Планка. Абсолютные энтропии. Теоретический расчет констант химического равновесия.

12. Гетерогенные системы. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Диаграммы состояния. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграммы состояния воды. Физико-химический анализ. Термический анализ. Химические реакции в гетерогенных системах. Фазовые переходы 1-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 1-го рода. Вывод и анализ уравнения.

13. Клапейрона-Клаузиуса. Интегральные формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процессов плавления, испарения, возгонки – фазовым переходам 1-го рода.

14. Фазовые переходы 2-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 2-го рода.

15. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Изменение химического потенциала при фазовых переходах в однокомпонентной системе. Диаграмма состояния воды. Энантиотропные фазовые переходы. Диаграмма состояния серы. Монотропные фазовые переходы и диаграмма состояния фосфора.

16. Двухкомпонентные системы. Объемная диаграмма состояния 2-х компонентной системы с простой эвтектикой. Правило рычага (отрезков).

17. Термический анализ. Экспериментальные методы построения диаграмм состояния. Кривые охлаждения.

18. Бинарные системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно (без разложения). Диаграмма состояния 2-х компонентных систем с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно (с разложением).

19. Твердые растворы. Системы, образующие твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью. Двухкомпонентные системы, образующие твердые растворы с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии.

20. Трехкомпонентные системы. Объемная 3-х компонентная диаграмма состояния. Треугольник Гиббса-Розебома. Определение составов в трехкомпонентной системе.

21. Основные понятия и соотношения термодинамики растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты, степень диссоциации, константа диссоциации. Активность, коэффициенты активности, правило ионной силы. Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля.

22. Термодинамическая теория растворов. Парциальные молярные величины. Химический потенциал. Уравнения Гиббса-Дюгема и Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы. Термодинамическая классификация растворов. Летучесть и активность.

23. Давление насыщенного пара компонента над раствором. Уравнения Рауля и Генри. Растворимость газов в жидкостях. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов. Осмотическое давление растворов.

24. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах с неограниченной растворимостью жидкостей друг в друге. Равновесные составы пара и жидкости. Вывод уравнения линии пара и жидкости. Азеотропы.

25. Равновесие жидкость - жидкость в двухкомпонентных системах. Равновесие раствор.

26. - пар для ограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Гетероазеотропы. Диаграммы: давление - состав и температура кипения - состав.

27. Равновесие жидкий раствор - пар в системах с взаимно нерастворимыми жидкостями. Диаграммы: давление-состав, температура кипения - состав.

28. Физико-химические основы перегонки раствора. Законы Коновалова. Перегонка растворов с неограниченной растворимостью жидкостей. Схема тарельчатой ректификационной колонны. Перегонка растворов с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей и взаимно нерастворимыми жидкостями. Расходный коэффициент пара.

29. Равновесие жидкость – жидкость в трехкомпонентной системе. Экстракция.

30. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Влияние концентрации на электропроводность. Формула Кольрауша. Методика определения электропроводности. Подвижность ионов. Закон Кольрауша.

31. Зависимость электрической проводимости растворов от концентрации. Уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Числа переноса ионов, кондуктометрия.

32. Электродвижущие силы и электродные потенциалы. Химические цепи. Диффузионный потенциал. Потенциометрия. Строение двойного электрического слоя на границе электрод-раствор электролита.

33. Термодинамика электрохимических систем. Электрохимический потенциал и условия равновесия. ЭДС электрохимического элемента, электродный потенциал, уравнение Нернста.

34. Молекулярная сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная, вращательная, колебательная суммы по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии, и теплоемкости, обусловленные различными видами движения.

35. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

36. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Порядок реакции. Реакции переменного порядка и изменение порядка реакции в ходе реакции. Молекулярность элементарных стадий.

37. Кинетика односторонних реакций 1, 2 и 3 порядка. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул. Методы определения порядка реакций. Сложные химические реакции. Обратимые, двусторонние и последовательные реакции первого порядка. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

38. Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения, реактор идеального вытеснения на примере реакций 1 и 2 порядков.

39. Способы определения скорости реакции. Кинетические уравнения для простых реакций. Порядок реакции способ его определения.

40. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Закон действующих масс. Формальная кинетика элементарных и формально простых гомогенных односторонних реакций в закрытых системах. Способы определения порядка реакции. Зависимость скорости реакции от температуры, энергия активации.

41. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса, энергия активации, способы ее определения. Опытная и истинная энергии активации и связь между ними.

42. Сложные химические реакции. Квазистационарное приближение, метод Боденштейна. Кинетические уравнения для обратимых, последовательных и параллельных реакций.

43. Сложные реакции. Стационарное и квазистационарное протекание реакций.

44. Цепные реакции. Особенности цепных реакций. Пределы воспламенения. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Кинетика цепных реакций. Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход. Квантовый выход первичной фотохимической реакции. Фотохимические и фотофизические процессы.

45. Кинетика гетерогенных реакций. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии. Кинетика топочимических реакций.

46. Теория активных столкновений, расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Мономолекулярные реакции, схема Линдемана.

47. Теоретические представления химической кинетики. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Расчет констант скорости. Кинетика реакций в растворе, диффузионный механизм кинетики.

48. Катализ. Теория промежуточных соединений. Принцип энергетического соответствия. Катализ и равновесие. Механизм кислотно-основного гомогенного катализа. Влияние растворителя. Кинетика гомогенно-каталитических реакций. Роль процессов переноса. Гомогенный катализ. Основные понятия. Принципы каталитического действия, активность и селективность катализатора. Соотношение Бренстеда-Поляни. Металлокомплексный и ферментативный катализ. Общий и специфический кислотно-основной катализ. Гомогенный катализ в газовой сфере. Автокаталитические процессы.

49. Гетерогенный катализ. Гетерогенные катализаторы. Адсорбционные процессы на катализаторе. Теории гетерогенного катализа: мультиплетная, активных ансамблей, электронная. Предвидение каталитической активности.

50. Ферментативный катализ. Кинетика ферментативной реакции с одним субстратом. Уравнение Михаэлиса-Ментен и определение его параметров. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным и неконкурентным ингибированием.

#### *Научная специальность 1.4.9. Биоорганическая химия*

1. Моносахариды. Определение и номенклатура. Альдозы и кетозы. Линейные и циклические формы моносахаридов. Стереохимия и конформация моносахаридов. Аномерный центр: его стереохимия, особые свойства гидроксильной группы.

2. Витамин А. Строение, биологическая роль и изомеризация в процессе функционирования. Каротиноиды как источники. Ретиноевая кислота и ее биологическая роль.

3. Первичная структура нуклеиновых кислот. Межнуклеотидные и N-гликозидные связи, сходство и различие их свойств в составе ДНК и РНК. Полярность межнуклеотидной связи и полинуклеотидной цепи. Определение первичной структуры нуклеиновых кислот.

4. Холестерин и растительные стерины: структура и биологическая функция. Сложные эфиры холестерина, липопротеины высокой и низкой плотности, клиническая роль при атеросклерозе, отложении желчных камней.

5. Пространственная структура пептидов и белков. Электронное строение и конфигурация пептидной связи. Карты Рамачандрана. Типы взаимодействий, определяющие пространственную структуру полипептидов. Связь пространственной структуры белка с последовательностью аминокислотных остатков.

6. Феромоны и половые аттрактанты насекомых. Исторический очерк. Биологическая роль и применение. Примеры феромонов чешуекрылых. Некоторые пути синтеза. Бомбикол. Ювенильные гормоны насекомых и их роль в онтогенезе.

7. Жирные кислоты. Насыщенные и ненасыщенные кислоты, их биосинтез, метаболизм и биологическая роль. Незаменимые жирные кислоты. Способы осуществления биоэффекторной функции жирных кислот, основные мишени.

8. Витамин В1, тиаминмонофосфат и кокарбоксилаза; их роль в декарбоксилировании кетокислот, и лечение болезни бери-бери.

9. Понятие о генной инженерии. Искусственный синтез нуклеиновых кислот. Основные подходы к химическому замыканию межнуклеотидной связи (фосфодиэфирный, фосфотриэфирный, амидофосфитный, гидрофосфонатный методы). Синтез на полимерном носителе.

10. Биологическая роль белков. Ферменты. Классификация. Представление о биокатализе. Принципы ферментативной кинетики. Ингибиторы и активаторы ферментов. Факторы, влияющие на ферментативную активность. Понятие об активном центре. Фермент-субстратный комплекс.

11. Молекулярная организация биологических мембран. Липидный бислой и небислойные структуры. Фазовые свойства и микрогетерогенность мембран. Методы изучения мембран: спектральные, микроскопические, ферментативные, химические и др. Компоненты мембран, их роль и взаимозависимость.

12. Сердечные гликозиды, стероидные сапонины и алкалоиды. Структура основных представителей и биологическое значение.

13. Олигосахариды. Определение и номенклатура. Химический и ферментативный синтез олигосахаридов. Методы изучения строения олигосахаридов: химические, физико-химические, ферментативные.



14. Гормоны коры надпочечников: глюкокортикоиды и минералокортикоиды. Биосинтез основных представителей и биологическое значение. Синтетические аналоги и ингибиторы.

15. Вторичная структура нуклеиновых кислот. Рентгеноструктурные исследования ДНК. Правила Чаргаффа. Двойная спираль ДНК по Уотсону и Крику и ее биологическое значение. Основные типы двойных спиралей (правозакрученные А, В и др., левозакрученная Z).

16. Группа алкалоидов опиума. Понятие об опиоидных рецепторах и их эндо-генных лигандах. Морфин, кодеин, папаверин. Героин, аналоги морфина (соединение Бентли), налорфин. Рецепторы морфиновых алкалоидов и их природные лиганды: эндорфины, энкефалины и др.

17. Посттрансляционная модификация белков. Ферментативная и неферментативная посттрансляционная модификация белков. Ковалентная посттрансляционная модификация  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -карбоксильных групп, функциональных групп боковых цепей. Метилирование, гидроксильное, введение дополнительной карбоксильной группы, фосфорилирование, сульфатирование.

18. Витамин В2 (рибофлавин) и флавиновые коферменты, участие в системах оксидаз и дегидрогеназ.

19. Аминокислоты. Номенклатура, строение. Генетически кодируемые аминокислоты. Оптическая изомерия  $\alpha$ -аминокислот. Кислотно-основные свойства. Химические свойства: реакции  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -карбоксильной групп, функциональных групп боковых цепей. Методы синтеза аминокислот.

20. Полигидроксильированные стероиды – зоо- и фитостероиды, гормоны линьки насекомых и их природные аналоги (экдизоны).

21. Нейтральные липиды. Углеводороды, воски, триглицериды. Жиры. Функции в организме. Жиры и другие липиды в промышленности. Холестерин, его особая роль в организме. Желчные кислоты как природные детергенты. Липопротеины крови, их функции. Стероиды микроорганизмов и растений.

22. Первичная структура нуклеиновых кислот. Межнуклеотидные и N-гликозидные связи, сходство и различие их свойств в составе ДНК и РНК. Полярность межнуклеотидной связи и полинуклеотидной цепи. Определение первичной структуры нуклеиновых кислот

23. Фосфолипиды. Основные и минорные фосфолипиды, их биосинтез и биологическая роль. Фактор активации тромбоцитов, лизофосфатидовая кислота, лизолецитин и фосфатидилинозит как биорегуляторы, основные мишени. Фосфолипазы, основные типы. Липазы и другие гидролазы. Фосфолипазы А<sub>2</sub>, С, D, локализация и регуляция активности.

24. Определение аминокислотной последовательности белка с помощью автоматического секвенатора. Анализ расположения сульфгидрильных групп и дисульфидных связей. Использование масс-спектрометрии при определении первичной структуры пептидов.

25. Моносахариды. Определение и номенклатура. Альдозы и кетозы. Линейные и циклические формы моносахаридов. Стереохимия и

конформация моносахаридов. Аномерный центр: его стереохимия, особые свойства гидроксильной группы.

26. ДНК как носитель генетической информации. Геном. Размеры геномов. Хромосомы прокариот и эукариот. Этапы воспроизведения и реализации генетической информации: репликация, транскрипция, трансляция. Генетический код: основные характеристики. Современное определение гена.

27. Нейтральные липиды. Углеводороды, воски, триглицериды. Жиры. Функции в организме. Жиры и другие липиды в промышленности. Холестерин, его особая роль в организме. Желчные кислоты как природные детергенты. Липопротеины крови, их функции. Стерины микроорганизмов и растений.

28. Нуклеозиды и нуклеотиды как компоненты нуклеиновых кислот, их номенклатура, структура, стереохимия, физические и химические свойства, биосинтез. Таутомерные формы азотистых оснований. Минорные компоненты нуклеиновых кислот. Природные модификации пуриновых и пиримидиновых оснований.

29. Половые гормоны: эстрогены и андрогены. Биосинтез и биологическая роль. Особенности структуры и биологической активности эстрогенов (эстрон, эстриол и эстрадиол), связь с активностью фолиевой кислоты и прогестерона.

30. Витамины D и их провитамины. Механизм биосинтеза. Действующие гидроксилированные формы. Биологическая роль.

31. Полисахариды. Определение и номенклатура. Методы изучения строения полисахаридов: химические, физико-химические, энзиматические. Растительные полисахариды: целлюлоза, крахмал. Полисахариды животного происхождения: гликоген, хитин, гликозаминогликаны, гепарин. Биологические функции полисахаридов. Липополисахариды бактерий.

32. Белки-гормоны. Механизм действия пептидно-белковых гормонов. Структура и свойства аденилатциклазной системы. Инсулин, гормоны роста. Гликопротеиновые гормоны аденогипофиза.

33. Нейтральные липиды. Углеводороды, воски, триглицериды. Жиры. Функции в организме. Жиры и другие липиды в промышленности. Холестерин, его особая роль в организме. Желчные кислоты как природные детергенты. Липопротеины крови, их функции. Стерины микроорганизмов и растений.

34. Витамин C (аскорбиновая кислота): строение, реакционная способность, таутомерия и биологическая роль. Методы промышленного получения.

35. Строение и классификация липидов. Основные свойства липидов и их биологические функции. Липиды биологических мембран и биоэффекторные липиды. Методы исследования липидов. Методы выделения и установления строения. Определение абсолютной конфигурации хиральных липидов.

36. Химическая модификация белков. Задачи, решаемые с помощью химической модификации. Специфическая модификация  $\alpha$ -,  $\epsilon$ -аминогрупп и  $\alpha$ -

, β-, γ-карбоксильных групп в белках. Модификация остатков гистидина, метионина, тирозина, триптофана, цистеина.

37. Вторичная структура нуклеиновых кислот. Рентгеноструктурные исследования ДНК. Правила Чаргаффа. Двойная спираль ДНК по Уотсону и Крику и ее биологическое значение. Основные типы двойных спиралей (правозакрученные А, В и др., левозакрученная Z). Стереохимические характеристики мономеров в составе различных типов двухцепочечных ДНК.

38. Основные фитогормоны: индолилуксусная кислота и ее природные аналоги, гиббереллины, цитокинины, абсцизовая кислота, этилен, брассины и олигосахарины. Особенности их строения и сбалансированного действия на физиологию растений. Другие природные регуляторы развития растений, фитоалексины.

39. Первичная структура белков. Общая стратегия определения структуры белков. Анализ аминокислотного состава. Определение N- и C-концевых аминокислотных остатков. Фрагментация полипептидной цепи. Ферментативные методы гидролиза. Ограниченный протеолиз.

40. Тропановые алкалоиды группы кокаина и атропина. м-Холиноблокаторы. Обезболивающие и снотворные лекарственные препараты. Наркотики и галлюциногены.

41. Гормоны щитовидной железы: структура, биосинтез, механизмы действия тироксина и трийодтиронина, роль в регуляции метаболизма.

42. Биосинтез нуклеотидов: пути синтеза пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов, регуляция и роль в клеточных процессах.

43. Мембранные белки: классификация, структура, функции, примеры рецепторов, транспортных белков и ферментов.

44. Фосфолипазы и их роль в клеточной сигнализации: биологическое значение продуктов действия фосфолипаз A<sub>2</sub>, C, D.

45. Реакции гликозилирования: биологическое значение, механизмы ферментативного и химического гликозилирования белков и липидов.

46. Простагландины, тромбоксаны и лейкотриены: их структура, биосинтез и физиологические функции, связь с воспалительными процессами.

47. Биосинтетические пути стероидов: образование прегненолона, прогестерона, кортикостероидов и половых гормонов, их биологическая роль.

48. Транспортная РНК (тРНК): структура, функции, участие в процессе трансляции, механизм "распознавания" аминокислот.

49. Методы исследования структуры белков: рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, их применение для изучения пространственной структуры белков.

50. Принципы дизайна лекарств: биоинформатические подходы к разработке ингибиторов ферментов, лиганд-рецепторные взаимодействия, роль структуры-активности.

## 6. Рекомендованная литература

### *Научная специальность 1.4.4. Физическая химия*

#### а) основная литература:

1. Архипова, Н. В. Физическая химия : учебное пособие / Н. В. Архипова, И. Д. Кособудский. — Саратов : Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, ЭБС АСВ, 2020. — 160 с. — ISBN 978-5-7433-3370-7. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/108705.html> (дата обращения: 24.03.2022). — Режим доступа: для авторизир. пользователей.

2. Афанасьев, Б. Н. Физическая химия : учебное пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова.— Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-1402-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/168461> (дата обращения: 24.03.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Борщевский, Андрей Яковлевич. Физическая химия : Том 1: Общая химическая термодинамика : Учебник. Физическая химия. 1 / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет. 1. Москва : ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М", 2021. 606 с. URL: <http://znanium.com/catalog/document?id=365082>.

4. Борщевский, Андрей Яковлевич. Физическая химия : Учебник: Том 2: Статистическая термодинамика : Учебник. Физическая химия. 2 / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет.

5. Гамбург, Ю. Д. Химическая термодинамика : учебное пособие / Гамбург Ю. Д. - 2-е изд.- Москва : Лаборатория знаний, 2020. - 240 с. Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". (Учебник для высшей школы) - ISBN 978-5-00101-920-6. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" :[сайт]. URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001019206.html> (дата обращения: 24.03.2022). - Режим доступа : по подписке.

6. Буданов В. В., Ломова Т. Н., Рыбкин В. В. Химическая кинетика: Санкт-Петербург: Лань, 2021 – 288 с., URL <https://e.lanbook.com/book/168624>.

#### б) дополнительная литература:

1. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия [Электронный ресурс] / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. 3-е изд., испр. Санкт-Петербург : Лань, 2021. 672 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/168758>.

2. Еремин, В.В. Основы физической химии. Ч. 1: Теория : учебник / Еремин В.В. Москва : Лаборатория знаний, 2019. 351 с. URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001016342.html>.

3. Еремин, В.В. Основы физической химии. Ч. 2: Вопросы и задачи : учебник / Еремин В.В. Москва: Лаборатория знаний, 2019. 274 с. URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001016359.html>.

4. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие / Лефедова О.В. ; Шаронов Н.Ю. ; Романенко Ю.Е. Москва : Ивановский ГХТУ, 2016 - 167 с. URL: [https://www.studentlibrary.ru/book/ghtu\\_012.html](https://www.studentlibrary.ru/book/ghtu_012.html).

5. Чоркендорф, Иб. Современный катализ и химическая кинетика [Текст] : [учебное пособие] / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт ; пер. с англ. В. И. Ролдугина. 2-е издание. Долгопрудный : Издательский Дом "Интеллект", 2013. 500, [3] с. : ил. ; 25.

6. Гельфман, М. И. Практикум по физической химии [Электронный ресурс] / Гельфман М. И. 2-е изд. Санкт-Петербург : Лань, 2021- 256 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/167729> Крылов, А.В. Физическая химия. Химическая кинетика [Электронный ресурс] : практикум / Крылов А. В. Москва : РТУ МИРЭА, 2019 - 43 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/171502>.

7. Акулова, Ю. П. Физическая химия. Теория и задачи [Электронный ресурс] / Акулова Ю. П., Изотова С. Г., Проскурина О. В., Черепкова И. А. 2-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2022- 228 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/185893>.

#### *Научная специальность 1.4.4. Физическая химия*

##### а) основная литература:

1. Альбертс Б., Джонсон А., Льюис Дж. и др. Молекулярная биология клетки. 6-е изд. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021. 1600 с.

2. Нельсон Д. Л., Кокс М. М. Основы биохимии Ленинджера. 6-е изд. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. 1344 с.

3. Воет Д., Воет Дж. Биохимия. 4-е изд. Москва: Мир, 2019. 1232 с.

4. Лемберт К., Бертрам Г. Биохимия. 31-е изд. Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2020. 816 с.

5. Латыпов Н. В., Васильева С. И. Биохимия. Учебник для вузов. Москва: Юрайт, 2021. 560 с.

##### б) дополнительная литература:

1. Григорьев А. И., Артюхин Д. П. Генетическая инженерия: технологии и применения. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2022. 512 с.

2. Коваленко И. В. Физико-химические методы исследования биополимеров. Москва: Высшая школа, 2019. 408 с.

3. Белов А. П., Поляков В. И. Химическая модификация белков. Москва: Наука, 2018. 352 с.

4. Пушкарев В. Ф. Молекулярная биология: учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань, 2021. 356 с.

5. Стейнберг Г. Ферменты: классификация, механизмы и регуляция. Москва: Мир, 2019. 390 с.

Форма мотивационного письма поступающего в аспирантуру

Фамилия, имя, отчество

Сведения о полученном высшем образовании

Сведения об опыте работы (при наличии)

Список научных публикаций (при наличии)

1. ...

2. ...

3. ...

Сведения об участии в научных конференциях или иных мероприятиях с указанием формы участия (при наличии)

Сведения об участии в исследовательских проектах (при наличии)

Сведения о получении научных грантов (при наличии)

Иные сведения на усмотрение абитуриента (при наличии)

Обоснование выбора научной специальности

Цели подготовки и защиты кандидатской диссертации по выбранной научной специальности

Научный задел по теме предполагаемого диссертационного исследования

Мотивация к проведению самостоятельных научных исследований