

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
Химический факультет

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. декана Химического факультета,  
д.х.н., проф.



/С.С. Карлов /

«22» декабря 2023 г.

## **ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА**

**(для осуществления приема на обучение по  
образовательным программам высшего образования -  
программам подготовки научных и научно-педагогических  
кадров в аспирантуре)**

### ***1.4.16 Медицинская химия***

Программа утверждена  
Ученым советом факультета  
(протокол № 11 от 21 декабря 2023 г.)

Москва - 2024

## I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.16. «Медицинская химия» (по химическим наукам) предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре. Медицинская химия представляет собой междисциплинарную область знаний, связанную со структурным дизайном лекарственных веществ. В связи с этим настоящая программа включает основные разделы общего курса органической химии, необходимые для последующей подготовки специалистов высшей квалификации в области медицинской химии. Программа содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

## II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

### *Раздел 1. Основы строения органических соединений. Примеры структур лекарственных веществ.*

Классификационные признаки органических соединений – функциональная группа и строение углеродного скелета. Их роль в обеспечении физиологической активности вещества. Номенклатура органических соединений. Основные принципы номенклатуры ИЮПАК. Примеры структур лекарственных веществ.

Строение органических соединений. Гибридизация атома углерода. Ковалентные s- и p-связи. Сопряженные системы и делокализованная химическая связь. Примеры сопряженных систем в фармакологии и биохимии. Ароматичность. Правило Хюккеля. Резонанс.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Пространственные и электронные эффекты. Полярность связи. Индуктивный эффект. Мезомерный эффект. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в органических соединениях (донорно-акцепторные взаимодействия, водородные связи). Водородные связи в биологических молекулах и в молекулах лекарственных веществ.

Примеры органических кислот и оснований. Факторы, определяющие кислотность и основность. Амины как основания и нуклеофилы. Важность параметра кислотности для выделения лекарственных веществ из смесей и фармакокинетических свойств лекарств.

Основы стереохимии. Конфигурация и конформация. Проекционные формулы Ньюмена для конформеров. Энергетическая характеристика заслоненных и заторможенных конформаций открытых цепей.

Конформации циклических систем. Строение циклопропана, циклобутана,

циклопентана и циклогексана. Особенности химических свойств соединений с трехчленным циклом.

Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Конформационные особенности циклогексена.

Бициклические соединения на примерах цис- и транс-декалинов. Полициклические соединения, спирааны. Запрет Бредта для мостиковых систем (типа норборнена). Понятие о каркасных углеводородах на примере адамантана.

Геометрические (E,Z) изомеры.

Хиральные и ахиральные молекулы. Проекционные формулы Фишера для изображения пространственного строения молекул. Оптическая активность энантиомеров. Рацематы. R,S-формы. Хиральность без хирального центра. Представление о фармакологических свойствах энантиомеров.

## **Раздел 2. Основные методы идентификации органических (в том числе лекарственных) соединений.**

Общая характеристика физико-химических методов, основанных на взаимодействии излучения с веществом. Спектральные и дифракционные методы. Примеры их использования для доказательства строения органических веществ и определения подлинности лекарственных препаратов.

Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, характеристические частоты поглощения. Представления о технике эксперимента и методах приготовления проб в ИК-спектроскопии. Функциональный анализ на основе характеристических частот.

Электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях: природа спектров, типы электронных переходов, понятие о хромофорных группах. Применения электронной спектроскопии в органической химии.

Спектроскопия ЯМР. Представления о сущности и технике эксперимента. Магнитное экранирование ядер. Константа экранирования и химический сдвиг. Эталонирование спектров. Прямое и косвенное спин-спиновое взаимодействия. Относительные интенсивности сигналов. Шкала химических сдвигов  $^1\text{H}$  в органических соединениях. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  для органических молекул.

Влияние физических факторов на экранирование ядер. Химические сдвиги и строение молекул. Химическая и магнитная эквивалентность ядер, симметрия и хиральность – их проявления в спектрах ЯМР. Выявление гомотопных, энантиотопных и диастереотопных групп по спектрам ЯМР. Константы косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^nJ_{\text{HH}}$  и строение молекул. Спектры ЯМР первого порядка. Спиновые системы AX, AX<sub>2</sub>, AX<sub>n</sub>, AMX. Простые правила мультиплетности. Спектры ЯМР с магнитно неэквивалентными ядрами AA<sub>1</sub>XX<sub>1</sub> и AA<sub>1</sub>MM<sub>1</sub>X. Геминальные  $^2J_{\text{HH}}$ , вицинальные

$^3J_{\text{HH}}$  и дальние КССВ Н-С-Н. Зависимость вицинальных КССВ от двугранного угла (кривая Карплуса) и ее использование в конформационном анализе. Константы ССВ  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Двойной гомоядерный и гетероядерный резонанс.

Масс-спектрометрия, области ее применения. Типы масс-спектрометров. Разрешающая способность. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Способы ионизации. Молекулярный ион и его фрагментация. Вид масс-спектра. Хромато-масс-спектрометрия. Методы установления элементного состава соединения в спектре на основании данных по природному содержанию стабильных изотопов элементов по кластеру пика молекулярного иона.

### **Раздел 3. Реакции органических соединений. Часть I.**

Классификация органических реакций. Радикальные реакции. Образование радикалов. Строение и стабильность радикалов. Галогенирование (хлорирование и бромирование) алканов. Стереохимия радикальных реакций. Галогенирование в алкилзамещенных бензолах. Антиоксиданты как ингибиторы радикальных процессов в фармакологии.

Электрофильное присоединение к алкенам. Присоединение галогенов, галогеноводородов, карбенов, гидратация, гидрирование, гидроборирование. Присоединение карбокатионов и его роль в формировании стероидной структуры в живом организме. Перегруппировки карбокатионов. Присоединение галогеноводородов к алкинам.

Электрофильное присоединение к сопряженным системам. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле.

Реакция Дильса-Альдера ([4+2]-циклоприсоединение) как метод создания шестичленного цикла. Диен и диенофил. о-Хинодиметаны в качестве диенов, их генерирование. Типы реакции Дильса-Альдера: карбо-реакция, гетеро-реакция, 1,4-циклоэлиминирование. Ретро-реакция. Катализ в реакции Дильса-Альдера. Стереохимия реакции Дильса-Альдера, эндо-правило. Региоселективность циклоприсоединения в случае несимметричных диенов и диенофилов. Региоселективность гетеро-реакции. Пример использования реакции Дильса – Альдера для синтеза лекарственного препарата.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода как метод создания связей углерод-углерод, углерод-галоген, углерод-азот, углерод-фосфор. Классификация механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $\text{S}_{\text{N}}1$ - и  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмы). Основные характеристики бимолекулярного и мономолекулярного механизмов. Зависимость механизма реакции от структуры исходного соединения. Понятие нуклеофильности и факторы, определяющие нуклеофильность реагента. Принцип ЖМКО. Роль растворителя в  $\text{S}_{\text{N}}1$ - и  $\text{S}_{\text{N}}2$ -процессах. Реакции нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа. Кинетика, стереохимия.

Примеры реакций: получение аминов, нитрилов, эфиров карбоновых кислот, простых эфиров, тиоэфиров, алкилгалогенидов, нитросоединений и

других классов органических соединений. Амбидентные анионы. Кинетика и стереохимия  $S_N2$ -реакций. Влияние строения радикала, уходящей группы исходного субстрата и природы растворителя на скорость реакции. Межфазный катализ в  $S_N2$ -процессах.

Методы синтеза алкилгалогенидов из спиртов, алкенов, алканов, других алкилгалогенидов, алкилсульфонатов и др.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия. Зависимость  $S_N1$ -процесса от природы радикала, уходящей группы и растворителя. Наиболее распространенные уходящие группы в биохимических процессах. Карбокатионы и факторы, влияющие на их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов.

Реакции  $\beta$ -элиминирования. Классификация механизмов  $\beta$ -элиминирования. Региоселективность  $E2$  элиминирования. Правила Зайцева и Гофмана. Факторы, определяющие направление элиминирования. Стереохимия  $E2$  элиминирования: *син*- и *анти*-процессы.

Конкуренция  $E1$  и  $S_N1$ ,  $E2$  и  $S_N2$  реакций. Факторы, влияющие на эту конкуренцию. Использование реакций элиминирования в синтетической практике для получения алкенов, алкинов и диенов.

### **Раздел 3. Реакции органических соединений. Часть II.**

Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе воды, спиртов и тиолов (кислотный и основной катализ). Защита карбонильной группы.

Получение бисульфитных производных, циангидринов (оксинитрилов) и ацетиленовых спиртов. Взаимодействие карбонильных соединений с аммиаком (на примере уротропина), первичными и вторичными аминами. Енамины, их получение и алкилирование. Оксимы, гидразоны, арилгидразоны. Реакции карбонильных соединений с металлоорганическими реагентами.

Кето-енольная таутомерия кетонов. Енолы кетонов в реакциях галогенирования, изотопного обмена и рацемизации хиральных кетонов. Кислотный и основной катализ этих реакций.

Енолят-ионы. Методы генерирования енолятов с помощью алкоголятов и амидов щелочных металлов. Применение пространственно-затрудненных амидов. Получение енолятов из силиловых эфиров енолов (реакция Сторка) и  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов. Строение енолятов (олигомерные структуры). Кинетически- и термодинамически контролируемые процессы енолизации, условия их осуществления.

Алкилирование енолятов. Влияние полярности растворителя на региоселективность процесса (O- и C-алкилирование). Принцип ЖМКО. Равновесие между  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -енонами. Алкилирование и ацилирование енолят-ионов. Использование формильных (гидроксиметиленовых) производных для региоселективного алкилирования кетонов. Кето-енольная таутомерия 1,3-дикетонов и 1,3-кетозэфиров на примере ацетилацетона и ацетоуксусного

эфира.

Взаимодействие карбонильных соединений с илидами фосфора (реакция Виттига). Область применения реакции Виттига в органическом синтезе. Механизм и стереохимия реакции.

Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и алканов. Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена. Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро (механизм). Перекрестная реакция Канниццаро. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. Восстановление альдегидов и кетонов комплексными гидридами алюминия и бора: алюмогидрид лития, борогидрид натрия, алкосиалюмогидриды. Окисление карбонильных соединений. Окисление кетонов перкислотами по Байеру-Виллигеру. Стереоселективность реакции.

Альдольная конденсация, ее механизм. Внутри- и межмолекулярная реакции. Дегидратация альдолей как метод синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Перекрестная альдольная конденсация ароматических альдегидов или формальдегида с алифатическими альдегидами и кетонами.

Конденсация альдегидов (кетонов) и соединений с "активной метиленовой группой" (реакция Кневенагеля).

Аминометилирование альдегидов и кетонов по Манниху. Реакция альдегидов и кетонов с цинковыми производными сложных эфиров (реакция Реформатского). Бензоиновая конденсация ароматических альдегидов, область применения и механизм реакции. Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -енонам (реакция Михаэля).

$\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения: конденсации, окисление аллиловых спиртов и др. Сопряжение карбонильной группы с двойной углерод-углеродной связью. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения литийорганических соединений, триалкилборанов, диалкил- и диарилкупратов, аминов, цианистого водорода, галогеноводородов. Эпоксидирование  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов по связи C=C.

Сопряженное присоединение енолятов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам и кетонам. Реакция Михаэля, механизм. Доноры и акцепторы Михаэля. Катализаторы реакции, ее обратимость. Ретро-реакция. Енамины как доноры Михаэля. Термическая реакция Михаэля. Основания Манниха и другие синтетические эквиваленты акцепторов Михаэля.

Реакции аннелирования. Вариант Робинсона. Применение  $\beta$ -хлоркетонв и оснований Манниха. Енамины в реакциях аннелирования.

### ***Раздел 3. Реакции органических соединений. Часть III.***

Реакции карбоновых кислот. Декарбокислирование, пиролиз солей, галогенирование по Геллю-Фольгарду-Зелинскому. Электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе), синтез алкилбромидов и иодидов по

Хунсдиккеру. Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, олеиновая, элаидиновая, их свойства и применение. Незаменимые жирные кислоты.

Производные карбоновых кислот: ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли. Галогенангидриды. Получение с помощью галогенидов фосфора, тионилхлорида. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов (по Розенмунду и комплексными гидридами металлов).

Сложные эфиры. Методы получения: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и алкоголей ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-анионов, реакции кислот с diazometаном, алкоголиз нитрилов. Лактоны и методы их синтеза. Синтез ортоэфиров. Реакции сложных эфиров: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация, реакции с металлоорганическими соединениями, восстановление до спиртов и альдегидов.

Ангидриды. Методы получения и реакции ангидридов кислот. Нитрилы: методы получения и реакции гидролиза, восстановления до аминов и альдегидов, взаимодействия со спиртами, аминами (синтез амидинов).

Амиды. Методы получения: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, синтез из нитрилов, изомеризация оксимов по Бекману. Синтез циклических амидов (лактамов). Свойства: гидролиз, восстановление до аминов. Дегидратация амидов. Перегруппировки Гофмана и Курциуса.

Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм реакции. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров двухосновных кислот по Дикману. Конденсация кетонов со сложными эфирами как метод синтеза 1,3-дикетонов. Синтезы с ацетоуксусным эфиром. Ацилоиновая конденсация сложных эфиров. Синтезы с малоновым и ацетоуксусными эфирами: получение карбоновых кислот и кетонов.

Синтез и свойства органических производных угольной кислоты – эфиров, хлорэфиров, карбаматов. Гуанидин, его основность. Ксантогенаты.

Двухосновные карбоновые кислоты.  $\alpha,\beta$ -Непредельные карбоновые кислоты, методы их синтеза: дегидратация  $\beta$ -гидроксикислот, конденсации Перкина (синтез коричных кислот) и Кневенагеля, реакция Виттига. Свойства  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот: реакции присоединения по двойной связи  $C=C$  (включая реакцию Михаэля). Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования по Прилежаеву (перкислоты) и по Вагнеру (перманганат).

Причина возможной канцерогенности акцепторов Михаэля.

### **Раздел 3. Реакции органических соединений. Часть IV.**

Реакции ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме. Представление о  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексах. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей. Согласованная и несогласованная ориентация.

Нитрование ароматических соединений. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и замещенных бензолов. Понятие об ипсо-атаке и ипсо-замещении в реакции нитрования. Сульфирование ароматических соединений. Сульфорирующие агенты. Механизм реакции. Превращения сульфогруппы. Галогенирование (хлорирование и бромирование) бензола и замещенных производных бензола. Галогенирующие агенты. Механизм реакции и природа электрофильного агента галогенирования. Иодирование аренов. Введение фтора в ароматические соединения.

Реакции алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты, механизм реакции. Полиалкилирование. Реакции изомеризации в процессах алкилирования по Фриделю-Крафтсу.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования в *o*- и *p*-положения. Электрофильное формилирование аренов: реагенты формилирования, механизм реакций и применение их в органическом синтезе.

Синтез нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена с использованием реакции Фриделя-Крафтса.

Примеры электрофильного замещения в полициклических ароматических соединениях.

Реакции диазотирования и азосочетания для ароматических соединений. Их использование в фармацевтической практике (на примере анализа стрептоцида).

Общие представления о механизме ароматического нуклеофильного замещения. Механизм присоединения-отщепления ( $S_NAr$ ). Примеры  $S_NAr$  реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение. Использование  $S_NAr$  реакций в органическом синтезе.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

Примеры реакций нуклеофильного ароматического замещения. Тест Циммермана на кетостероиды в клинической биохимии.

### **Раздел 4. Химия гетероциклических соединений.**

Неароматические гетероциклы, их получение и специфические свойства. Примеры лекарственных веществ с неароматическими гетероциклами.



Пятичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений по Паалю-Кнорру.

Ароматичность пятичленных гетероциклов. Реакции электрофильного замещения в пятичленных ароматических гетероциклах: нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Пиррол как NH-кислота. Пиррол-калий и пиррол-магний галогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении и биохимической роли гемоглобина. Синтез антибактериального препарата фурацилина.

Индол. Синтез производных индола из арилгидразинов и кетонов по Фишеру. Механизм реакции. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование, аминотилирование по Манниху. Производные индола в биосистемах: триптофан, серотонин, мелатонин.

Шестичленные ароматические гетероциклы с одним гетероатомом: пиридин и хинолин. Пиридин. Ароматический характер пиридина, сравнение с пирролом и бензолом. Пиридин как основание. Реакции с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в пиридине: нитрование, сульфирование, галогенирование. N-Оксид пиридина и его использование в реакции нитрования. Подвижность атома галогена в пиридиновом ядре в реакциях с нуклеофилами.

Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Хинолин как основание. Взаимодействие хинолина с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в хинолине: нитрование, сульфирование и галогенирование.

Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия, гидроксидом калия и фениллитием.

Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и хинолинов. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами. Представление о структурах никотина, никотинамида, НАДН и НАД<sup>+</sup>. Антибиотики хинолинового ряда.

Шести- и пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (пиримидин, пиразол, имидазол, тиазин, оксазол). Кислотно-основные и другие свойства. Таутомерия гидрокси- и аминопиримидинов. Примеры лекарственных веществ, содержащих пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.

## ***Раздел 5. Строение и основные химические свойства групп биологически значимых органических соединений***

Моносахариды. Классификация и стереохимия. Тетрозы, пентозы и гексозы. Альдозы и кетозы. Стереохимия альдоз в проекциях Фишера и Хеурса. Глюкоза. Циклические полуацетальные формы глюкозы:

глюкопиранозы и фуранозы. Аномеры. Аномерный эффект. Мутаротация.

Химические свойства: этерификация, восстановление, образование О-гликозидов, различные варианты окисления. Определение уровня глюкозы в крови. Роль глюкуронидов в метаболизме лекарств. Аскорбиновая кислота (витамин С).

Дисахариды на примерах мальтозы, целлобиозы и сахарозы. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Понятие о циклических олигосахаридах на примере циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов.

Полисахариды: крахмал, целлюлоза, хитин. Понятие о строении этих биополимеров.

Аминосахара. Аминогликозидные антибиотики. Полиаминосахара.

Пуриновые и пиримидиновые основания. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Первичная и вторичная структуры рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот. Щелочной гидролиз РНК. Особенности строения лекарственных веществ 3-азидотимидина и ацикловира. Структуры интеркаляторов в ДНК и их физиологическая активность. ДНК-алкилирующие соединения. Механизм алкилирования ДНК производными хлорэтиламинов.

Строение жиров и масел. Гидролиз и гидрогенизация жиров. Химизм их прогоркания и антиоксидантное действие витамина Е. Структуры фосфолипидов.

Альфа-Аминокислоты. D и L конфигурация. Способы получения аминокислот. Изоэлектрическая точка. Пептидная связь. Первичная структура белка. Общая схема синтеза пептидов, защитные группы. Понятие о твердофазном синтезе пептидов. Понятие о пептидомиметиках.

Представление о низкомолекулярных биологически важных веществах: терпенах, стероидах, алкалоидах (представление о структурах, примеры возможных модификаций структур).

### **III. РЕФЕРАТ ПО ИЗБРАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ**

Реферат по избранному направлению подготовки представляет собой обзор литературы по теме будущего научного исследования и позволяет понять основные задачи и перспективы развития темы будущей диссертационной работы. Реферат включает титульный лист, содержательную часть, выводы и список литературных источников. Объем реферата 10-15 страниц машинописного текста. В отзыве к реферату предполагаемый научный руководитель дает характеристику работы и рекомендуемую оценку, входящую в общий экзаменационный балл.

## IV. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

**Вопрос 1.** Аксиальные и экваториальные связи в креслообразной конформации циклогексана. Конформеры циклогексана Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Конформационные особенности циклогексена. Бициклические соединения на примерах цис- и транс-декалинов. Полициклические соединения, спираны. Запрет Бредта для мостиковых систем (типа норборнена). Понятие о каркасных углеводородах на примере адамантана.

**Вопрос 2.** Синтез хинолина и замещенных хинолинов из анилинов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру. Хинолин как основание. Взаимодействие хинолина с галогеналканами. Реакции электрофильного замещения в хинолине: нитрование, сульфирование и галогенирование. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия, гидроксидом калия и фениллитием. Таутомерия 2- и 4-гидроксипиридинов и хинолинов. 2-Метилпиридины и хинолины как метиленовые компоненты в конденсациях с альдегидами. Представление о структурах никотина, никотиамида, НАДН и НАД<sup>+</sup>. Антибиотики хинолинового ряда.

**Вопрос 3.** Содержание реферата по теме диссертационного исследования (с приложением реферата и отзыва на реферат с отметкой предполагаемого научного руководителя).

## IV. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### ОСНОВНАЯ:

1. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия, ч. 1-4. М., Изд. МГУ, 1999.
2. Органическая химия: Учеб. для вузов: в 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.: ил.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:

1. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. Т.1,2. М. "Мир", 1978.
2. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1,2. М., "Мир" 1981.
3. Органическая химия: учебник: В 2 кн.: Кн.1 / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. –М.: Дрофа, 2011. – 638с.

## V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру МГУ оценивается по

десятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил семь баллов и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в течение трех дней со дня экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

**Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру Химического факультета МГУ**

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру химического факультета проводится в устной форме, по экзаменационным билетам, и состоит из 3х вопросов (2х вопросов по различным разделам программы вступительного экзамена и вопроса по реферату).

	0	Нет ответа ни на один из трех заданных вопросов, либо отказ от ответа.
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, существенные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
	2	Отсутствуют ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные недочеты при изложении темы реферата, выявленные при его экспертной оценке, либо указанные в отзыве.
Низкий уровень знаний	3	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	4	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, неполный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Средний уровень знаний	5	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, полный ответ на второй заданный теоретический вопрос, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

	6	Неполные ответы на оба заданных теоретических вопроса, значительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, за исключением изложения темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Достаточный уровень знаний	7	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	8	Полные ответы на оба заданных теоретических вопроса, незначительные трудности в сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
Высокий уровень знаний	9	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, имеются недочеты при сопоставлении и анализе сведений из различных разделов программы, либо незначительные недочеты при изложении темы реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).
	10	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом, грамотные сопоставление и анализ сведений из различных разделов программы, уверенное владение темой реферата (на основе его экспертной оценки, либо отзыва).

## VI. АВТОРЫ

- 1) **О.Н. Зефирова**, д.х.н., профессор кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ
- 2) **Е.Р. Милаева** д.х.н., профессор, заведующая кафедрой медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ

Программа вступительного экзамена согласована с программой приема на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 1.4.03. Органическая химия, составленной д.х.н., профессором кафедры органической химии химического факультета МГУ Н.В. Лукашевым.